

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVII

1985

№ 7

УДК 541(64+15)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИОЛИЗА ПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА НА АЭРОСИЛЕ

Брук М. А., Исаева Г. Г., Юницкая Е. Я.,
Павлов С. А., Абкин А. Д.

Установлена значительная по сравнению с облучением в блоке сенсибилизация радиационной деструкции ПММА при облучении на аэросиле, обусловленная эффективной передачей энергии, поглощаемой объемом частиц аэросила, к их поверхности. Изучена зависимость выхода разрывов главных цепей ПММА от условий синтеза полимера и его концентрации на поверхности. Показано существенное ингибирование гелеобразования при облучении полиметилакрилата на аэросиле по сравнению с облучением в блоке.

Выяснение особенностей радиолиза полимеров на поверхности твердых тел представляет значительный интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Этот вопрос имеет, в частности, непосредственное отношение к проблемам влияния наполнителя на радиационную стойкость и радиационное модифицирование полимерных материалов, а также к проблеме радиационной стойкости полимерных покрытий. Информация о характере вторичных радиационных реакций полимеров, образующихся на поверхности, необходима также при модифицировании и защите твердых тел методами радиационной полимеризации.

Данная работа посвящена изучению особенностей радиолиза полимеров на поверхности частиц двуокиси кремния на примере деструктирующего (ПММА) и преимущественно спивающегося (полиметилакрилат (ПМА)) [1] полимеров.

Образцы двуокиси кремния с полимерами получали путем радиационной полимеризации соответствующих мономеров, адсорбированных на поверхности частиц аэросила [2]. Условия получения образцов приведены в табл. 1. Использованный в

Таблица 1

Условия получения некоторых образцов ПММА и ПМА,
использованных для изучения радиолиза
(Мощность дозы 0,35 Гр/с. Т полимеризации 20°)

Образец, №	Начальная концентрация мономера σ_0 , ммоль/г	Конверсия Q , ммоль/г	$M_v^0 \cdot 10^{-3}$	Доза облучения, кГр
ПММА				
1	0,9	0,45	2,3	1,26
2	0,65	0,25	3,45	0,84
3	2,5	0,4	43	0,1
4	2,5	1,0	22	0,4
5	5,0	1,9	23	0,65
ПМА				
6	2,5	1,0	140	0,05
7	2,5	1,9	58	0,1

Таблица 2

Изменение ММ образцов ПММА при облучении на поверхности
аэросила и в блоке (указано в скобках)
(Мощность дозы 0,35 Гр/с; 20°)

Образец, №	$\bar{M}_v^0 \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$ при дозе облучения, кГр					
		0,2	0,5	2,0	10	30	50
1	2,3	—	—	2,1(2,1)	0,8(3,0)	—	—(1,9)
2	3,1	—	—	—	0,9	—	0,4
3	43,0	40	23	9(21)	2(11)	0,7(3)	—
4	22,0	19	15(19)	8(15)	2(9)	1(2)	—
5	23,0	21,5	16(22)	10,1(15,5)	4,1(8)	1,5(2,6)	—(1,1)

Таблица 3

Радиационно-химический выход разрывов G_p^* главных цепей ПММА при облучении на поверхности аэросила и в блоке (указано в скобках)

Доза облучения, кГр	G_p при облучении образцов				
	1	2	3	4	5
0,5	—	—	4,7	4,1	3,7
2,0	—	—	4,7(1,2)	4,2(1,1)	2,7(1,1)
10,0	8,7	8,6	4,7(0,7)	3,9(0,7)	—(0,8)
30,0	—	—	4,7(1,0)	3,3(0,7)	2,0
50,0	—	4,3	—	—	—(0,7)

работе аэросил марки А-175 с удельной поверхностью $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ состоит из непористых, близких к сферическим частиц SiO_2 диаметром $\sim 150 \text{ \AA}$.

Перед полимеризацией порошок аэросила прокаливали в токе кислорода и в вакууме при 450°. После адсорбции на порошке определенного количества мономера, проводили γ -облучение образцов до нужной конверсии. Монолейное заполнение поверхности мономером соответствует концентрации 0,6–0,7 ммоль на 1 г аэросила. Эффективный монослой полимера 0,4–0,5 основных ммоль/г. Полимеризацию проводили в замкнутом объеме без подпитки мономером. После откачки непрореагировавшего мономера часть образцов подвергали γ -облучению в вакууме различными дозами (метод I). Из другой части этих же образцов выделяли полимер и использовали его для приготовления контрольных образцов, которые также облучали в вакууме в аналогичных условиях, но без аэросила – в блоке (метод II). Выделение полимера во всех случаях проводили путем селективного растворения подложки в плавиковой кислоте. После выделения полимеры тщательно промывали водой и сушили. Гидролиз полимеров при выделении практически не наблюдался. Анализировали средневязкостные ММ полимеров \bar{M}_v и выход гель-фракций. В случае ПММА образование гель-фракции не наблюдалось. Вязкость измеряли в ацетоне при 25° (ПММА) и толуоле при 30° (ПМА). M_v рассчитывали по формуле $[\eta] = KM^\alpha$. Для ПММА использовали значения $K = 0,75 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,70$, для ПМА $K = 3,1 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,58$ [3].

Результаты опытов по радиолизу ПММА приведены в табл. 2 и 3. Из данных табл. 2 можно сделать два главных качественных вывода: деструкция начинает экспериментально обнаруживаться при тем меньших дозах облучения, чем больше ММ исходного полимера; для образцов одной ММ при облучении полимера на поверхности (метод I) деструкция проявляется при значительно меньших дозах облучения, чем при облучении в блоке (метод II).

Полученные результаты дают возможность рассчитать радиационно-химический выход разрывов главной цепи ПММА при облучении. Его определяли по формуле

$$G_p^* = (N_p \cdot 100)/D,$$

где G_p^* – радиационно-химический выход разрывов в расчете на энергию, поглощенную полимером; N_p – число разрывов на 1 г полимера; D – доза облучения, поглощенная полимером, эВ/г. N_p определяли как разность между числом макромолекул в 1 г облученного \bar{M}_v и исходного M_v^0 образцов полимера. Для расчетов числа макромолекул использовали средне-

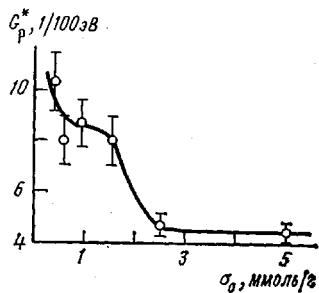


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость радиационно-химического выхода разрывов главных цепей ПММА, облучаемого на поверхности аэросила, от концентрации адсорбированного мономера, подвергшегося полимеризации

Рис. 2. Возможные конформации и распределение макромолекул на поверхности: 1, 1' – модель 1; 2, 2' – модель 2; 3, 3' – модель 3; 1–3 – заполнение поверхности одним эффективным монослоем полимера, 1'–3' – четырьмя монослоями

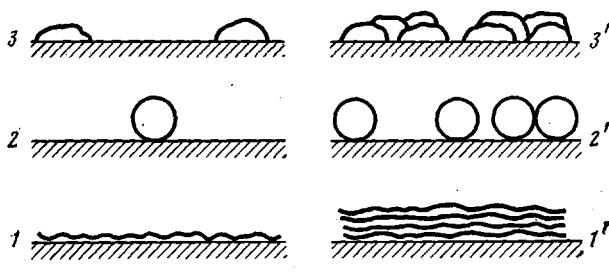


Рис. 2

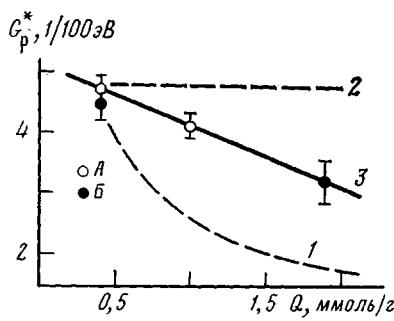


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость радиационно-химического выхода разрывов главных цепей ПММА, облучаемого на аэросиле, от количества полимера на поверхности: 1 и 2 – гипотетические зависимости для моделей 1 и 2 соответственно; 3 – экспериментальная зависимость для полимера, полученного при $\sigma_0=2,5$ (A) и 5 ммоль/г (B)

Рис. 4. Кривые накопления макрорадикалов при облучении ПММА на поверхности аэросила. Мощность дозы 0,35 Гр/с; 20°. Концентрация полимера в образцах 0,02 (1), 0,03 (2), 0,1 (3) и 0,2 ммоль/г (4)

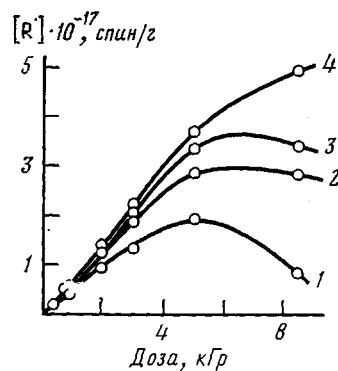


Рис. 4

вязкостные массы, что обусловило приближенный характер расчетов. Результаты расчета приведены в табл. 3. Они позволяют сделать вывод о том, что для полимеров, полученных при начальных концентрациях мономера σ_0 , близких к монослою, при конверсиях, близких к эффективному монослою (образцы 1 и 2), $G_p^*=8-9$ и приблизительно на порядок превышает радиационно-химический выход разрывов в блоке. Увеличение σ_0 приводит к уменьшению G_p^* (ср. образцы 1 и 2 с образцом 3). Этот эффект, по нашему мнению, обусловлен соответствующими различиями в конформациях образующихся на поверхности макромолекул.

Зависимость G_p^* от σ_0 представлена на рис. 1. Обращает на себя внимание немонотонность уменьшения G_p^* с ростом σ_0 . Уменьшение G_p^* происходит как бы скачками: сначала в области около 0,5 монослоя, затем в области примерно трех монослоев. Можно полагать, что при этих заполнениях существенно изменяется и конформация образующихся макромолекул. При заполнениях менее половины монослоя образуются развернутые относительно поверхности макромолекулы ПММА, у которых большая часть карбонильных звеньев связана с гидроксильными группами поверхности [2, 4]. При заполнениях более трех монослоев образующиеся макромолекулы, по-видимому, имеют форму неплоских клубков.

Представляло интерес изучить характер изменения величины G_p^* при изменении количества полимера на поверхности Q при одном и том же значении σ_0 . По нашему мнению, эти данные также могут дать опреде-

Таблица 4

Значения \bar{M}_v , G_p^* и содержания гель-фракции g при радиолизе ПММА
(образец 6) на поверхности аэросила и в блоке (указано в скобках)
(Мощность дозы 0,35 Гр/с; 20°)

Доза облучения, кГр	\bar{M}_v	G_p^*	$g, \%$	Доза облучения, кГр	\bar{M}_v	G_p^*	$g, \%$
0,2	$3 \cdot 10^6$	13	0	10,0	$0,7 \cdot 10^6$	1,4	—
0,5	$3 \cdot 10^6$	5	0(15)	20,0	—	—	32 *
1,0	—	—	—(46)	30,0	—	—	44 *
1,5	—	—	—(47)	40,0	—	—	48 *
2,0	$1,1 \cdot 10^6$	4,2	0(74)	50,0	—	—	49 *, 46

* Для образца 7.

ленную информацию о распределении и конформациях макромолекул на поверхности. Рассмотрим два случая: 1) макромолекулы на поверхности полностью развернуты; пока не заполнен один слой, не начинается заполнение следующего (послойное заполнение); выход разрывов во всех слоях, кроме первого, такой же, как при облучении в блоке; 2) макромолекулы сворачиваются в плотные сферические глобулы; заполнение поверхности глобулами также послойное (рис. 2). При этом зависимость G_p^* от Q для этих двух моделей заполнения должна описываться кривыми 1 и 2 (рис. 3). Экспериментальная зависимость для полимера, полученного при $\sigma_0=2,5$ и 5,0 ммоль/г (рис. 3, кривая 3), не согласуется ни с одной из рассмотренных моделей и соответствует некоему промежуточному случаю. Эксперимент вполне согласуется с представлением о том, что макромолекулы, образующиеся при высоких концентрациях адсорбированного мономера, имеют форму клубков, характер распределения которых на поверхности примерно соответствует модели 3 (рис. 2).

Результаты, полученные в работе, указывают, таким образом, на значительную сенсибилизацию радиационной деструкции ПММА при облучении на поверхности двуокиси кремния по сравнению с облучением в блоке. Одна из главных причин такой сенсибилизации, по всей вероятности, — эффективная передача энергии, поглощаемой объемом частиц SiO_2 , к их поверхности, высокий выход поверхностных активных центров и их участие в радиолизе макромолекул. Эта точка зрения подтверждается, в частности, результатами по изучению радиолиза полимеров методом ЭПР. На рис. 4 представлены кривые накопления концевых макрорадикалов при облучении образцов ПММА на аэросиле¹. Начальный радиационно-химический выход радикалов (расчитанный на энергию, поглощенную полимером) G_R^* изменяется от 350 до 70 при изменении количества полимера на поверхности от 0,05 до 0,5 эффективного монослоя. Столь высокие значения G_R^* возможны лишь при эффективном участии энергии, поглощаемой объемом частиц SiO_2 , в радиолизе полимера на их поверхности. При облучении ПММА в блоке в сравнимых условиях радиационно-химический выход радикалов не превышает 3–4. Заметим, что представления об эффективной передаче энергии излучения в диэлектриках типа SiO_2 привлекаются при рассмотрении результатов по радиолизу низкомолекулярных веществ [5, 6] и радиационной полимеризации мономеров [7, 8] в адсорбированном состоянии.

Весьма необычным оказалось запределивание (в некоторых условиях падение) концентрации радикалов при увеличении дозы облучения в области очень малых (5–10 кГр) доз (рис. 4). В этой связи обращает на себя внимание и уменьшение выхода разрывов макромолекул, наблюдающееся при увеличении дозы облучения (табл. 3). Любопытно также, что

¹ В изучавшихся условиях эксперимента концевые макрорадикалы являются практически единственным видом парамагнитных центров.

при облучении ПММА на поверхности, как и при облучении в блоке, выход концевых радикалов в несколько раз превышает выход разрывов главных цепей макромолекул. Природа этих явлений требует специального рассмотрения.

Рассмотрим результаты по радиолизу ПМА. Радиолизу подвергали образцы, содержащие 2 и 4 эффективных монослоя полимера. Исходная ММ полимера \bar{M}_n^0 составляла $\sim 10^7$. Как видно из табл. 4, облучение в блоке приводит к эффективной сшивке ПМА: при дозе 1–1,5 кГр содержание гель-фракции составляет $\sim 50\%$. При облучении на поверхности дозами до 10 кГр гелеобразования не наблюдается, а происходит эффективная деструкция макромолекул, причем начальный выход разрывов $G_p = 5–10$. При последующем облучении постепенно появляется гель-фракция. Для образования 50% гель-фракции необходимы дозы, в 10–50 раз большие, чем в блоке.

Столь значительное «ингибирование» гелеобразования при облучении ПМА на поверхности обусловлено, по-видимому, следующими основными факторами: 1) изменением соотношения выхода разрывов молекул и сшивок в пользу первого процесса; 2) топологическими особенностями распределения ПМА на поверхности, в частности «островковым» характером распределения, аналогичным тому, который представлен на рис. 2 (модель 3); 3) эффектом размерности, обусловленным малой толщиной слоя ПМА на поверхности. В последнем случае следует иметь в виду, что для полного структурирования двумерного слоя любых элементов необходимо большее количество сшивок, чем для структурирования трехмерной системы из того же количества элементов [9], и что полностью сшитый двумерный (или близкий к нему) слой макромолекул может не давать геля [10]. Выявление истинного влияния каждого из перечисленных факторов требует, конечно, дополнительных исследований.

Результаты настоящей работы позволили, таким образом, выявить некоторые принципиально важные особенности радиолиза полимеров на поверхности твердых тел. Они указывают, в частности, на существенную сенсибилизацию радиационной деструкции ПММА и ингибицию процесса гелеобразования ПМА при облучении на поверхности двуокиси кремния. Полученные результаты следует учитывать при анализе вопросов, связанных с радиационной полимеризацией на поверхности, а также радиационной стойкостью и радиационным модифицированием композиционных полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарльзи А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 522.
2. Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2631.
3. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.
4. Павлов С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981.
5. Sutherland J., Allen A. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 9, p. 1040.
6. Владимирова В. И., Жаброва Г. М., Каденаци Б. М., Кризенкова П. Г., Неймарк И. Е., Чертов В. М., Шейнфайн Р. Ю. Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 3, с. 629.
7. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108.
8. Брук М. А., Исаева Г. Г., Павлов С. А., Баранов А. О., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 25, № 2, с. 276.
9. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982, с. 523.
10. Blumstein A., Blumstein R., Vanderspurt T. N. J. Colloid and Interface Sci., 1969, v. 31, № 2, p. 236.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6.XII.1983

SOME FEATURES OF RADIOLYSIS OF POLYMERS ON SOLIDS
SURFACE STUDIED FOR POLYMETHYL METHACRYLATE
AND POLYMETHYL ACRYLATE ON AEROSIL

*Bruk M. A., Isaeva G. G., Yunitskaya Ye. Ya.,
Pavlov S. A., Abkin A. D.*

Summary

The essential sensitization of radiation-induced degradation of PMMA during irradiation on aerosil comparing with irradiation in bulk has been observed related with effective transfer of energy absorbed by the volume of aerosil particles to their surface. The dependence of the yield of ruptures of PMMA main chains on conditions of synthesis of the polymer and its concentration on the surface was studied. The essential inhibition of gelation during irradiation of polymethyl acrylate on aerosil comparing with its irradiation in bulk was shown.