

**ВЛИЯНИЕ МИКРОПОРИСТОСТИ ОБРАЗЦОВ ДИОКСИДА
КРЕМНИЯ НА РЕАКЦИЮ ОБРЫВА КИНЕТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АДСОРБИРОВАННОГО
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Сангина Е. Г., Юницкая Е. Я., Павлов С. А., Брук М. А.

При полимеризации мономеров на поверхности твердых тел в связи с подавленностью квадратичного обрыва кинетических цепей взаимодействием растущих макрорадикалов часто реализуются альтернативные механизмы обрыва. Одним из них является линейный обрыв, не связанный с химической гибелью растущих радикалов и обусловленный их иммобилизацией. Такой механизм установлен, в частности, при полимеризации MMA на поверхности кремнеземов [1, 2]. Природа процессов, обуславливающих иммобилизацию растущих радикалов, до настоящего времени не установлена. По нашему мнению, такая иммобилизация может происходить вследствие попадания концевого фрагмента растущего макрорадикала в структурную ловушку типа микропоры и окклюдирования активного центра в результате последующего роста цепи в микропоре. В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты, подтверждающие такое предположение.

Изучали радиационную полимеризацию MMA, адсорбированного на образцах диоксида кремния, отличающихся пористой структурой. Были проведены две серии опытов: 1 – на аэросиле марки А-175 в виде порошка и таблеток, полученных при давлении прессования 130 МПа; 2 – на силикагелях марок КСК-1 и КСМ-6 со средним диаметром пор 28 и 2,4 нм соответственно. Анализировали и сравнивали начальные скорости полимеризации и средневязкостные MM образующегося ПММА.

Образцы аэросила состоят из непористых близких к сферическим частиц SiO_2 с наиболее вероятным диаметром ~ 12 нм при довольно широком распределении частиц по размерам. Роль пор в этих образцах играют зазоры между частицами. Насыпной вес порошка аэросила составляет $\sim 0,13$ г/см³, среднее удельное число контактов между частицами весьма мало (2,2 на одну частицу), удельная поверхность $S=190$ м²/г. В результате прессования порошка при давлении 130 МПа его плотность увеличивается до 0,75 г/см³, а удельное число контактов возрастает до четырех, при этом S снижается до 170 м²/г. Образцы силикагелей КСК-1 и КСМ-6 были практически идентичны по составу и содержанию примесей, S этих силикагелей 150 и 480 м²/г соответственно.

Адсорбенты тренировали сначала на воздухе, а затем в вакууме при 700 К. Полимеризацию изучали ампульным методом в опытах «без поддатки» (в замкнутом объеме) при 298 К. Начальная концентрация мономера σ_0 при полимеризации в ходе облучения составляла 1,3 монослоя в серии 1 и 1,0 монослоя в серии 2. Конверсия не превышала 30% от σ_0 . Выход полимера определяли путем селективного растворения подложки в плавиковой кислоте. Ранее было показано, что при радиационной полимеризации MMA на аэросиле (в виде порошка и таблеток) реализуется линейный обрыв кинетических цепей [3], и что растущие радикалы практически не гибнут [2].

Основные результаты по полимеризации непосредственно в ходе облучения представлены в табл. 1. Видно, что на таблетках аэросила скорость полимеризации и MM полимеров в ~ 2 раза ниже, чем на порошке, а на мелкопористом силикагеле КСМ-6 в 3–4 раза ниже, чем на крупнопористом КСК-1. Поскольку при полимеризации MMA на кремнеземах длина материальных цепей близка к длине цепей кинетических (из-за малого значения констант невырожденной передачи цепи на мономер и подложку) [4], полученные результаты означают, что на образцах, содержащих больше мелких пор, удельная скорость обрыва цепей v_o значительно выше. Формально к таким же результатам могли бы привести соответствующие различия в удельных скоростях роста цепей v_p при одинаковых значениях v_o . Однако нет никаких оснований считать, что при одинаковых степенях заполнения поверхности мономером и одинаковой температуре тренировки в образцах SiO_2 с различной пористостью

Таблица 1

Начальные скорости радиационной полимеризации ММА и ММ полимерных цепей, образующихся на кремнеземах с различной пористой структурой

Адсорбент	Начальная концентрация мономера, мкмоль/м ²	Мощность дозы облучения, Гр/с	Скорость полимеризации $v \cdot 10^2$, мкмоль/м ² ·мин	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$
Аэросил (порошок)	4,5	0,4	14	7,3
Аэросил (таблетки)	4,5	0,4	7	3,7
КСК-1	3,3	2,3	12	2,0
КСМ-6	3,3	2,3	3	0,7

Таблица 2

Средние скорости полимеризации и ММ полимеров, образующихся на силикагелях различной пористой структуры при пострадиационной полимеризации ММА

(Время полимеризации 24 ч, доза предварительного облучения 5 кГр)

Адсорбент	Начальная концентрация мономера, мкмоль/м ²	Количество полимера *, мкмоль/м ²	Средняя скорость полимеризации $v \cdot 10^2$, мкмоль/м ² ·мин	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	Среднее количество полимерных цепей ** $n \cdot 10^{-14}$, м ⁻²
КСК-1	5	4,6	0,30	7,5	3,7
КСМ-6	14	0,5	0,03	1,1	2,5

* Имеются в виду осново-моли (моли мономерных звеньев).

** Рассчитано по \bar{M}_n .

могут сколько-нибудь существенно различаться значения v_p . Следовательно, наблюдаемые в эксперименте различия в значениях скоростей полимеризации и ММ полимеров действительно вызваны соответствующими различиями значений v_o .

Анализируя результаты, приведенные в табл. 1, следует иметь в виду некоторое различие в начальных концентрациях мономера на образцах аэросила, с одной стороны, и силикагелей, с другой, обусловливающее весьма большое (в ~2 раза [5]) различие удельных скоростей роста цепей.

В табл. 2 представлены данные по пострадиационной полимеризации ММА на силикагелях КСК-1 и КСМ-6, предварительно облученных в вакууме при 298 К. Эти данные полностью подтверждают вывод о влиянии пористости на v_p , сделанный выше по результатам табл. 1.

Таким образом, при полимеризации на поверхности твердых тел иммобилизация растущих радикальных цепей связана с наличием в образцах структурных ловушек типа микропор, в которых облегчена окклюзия концевого фрагмента растущего макрорадикала. Несмотря на то, что в обычных условиях ПММА неограниченно сорбирует собственный мономер, можно предположить, что при росте цепи в микропоре создаются условия, препятствующие сорбции мономера полимерным клубком и обусловливающие окклюзионную иммобилизацию активного центра. Одним из наиболее важных факторов, формирующих эти условия, является, по-видимому, адсорбционное взаимодействие звеньев полимерной цепи со стенками пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанян А. О., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Зубов В. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 655.
2. Юницкая Е. Я. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1986. 150 с.
3. Павлов С. А., Брук М. А., Исаева Г. Г., Абкин А. Д. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 1. С. 159.
4. Брук М. А., Исаева Г. Г., Павлов С. А., Баранов А. О., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 276.
5. Брук М. А., Юницкая Е. Я., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1283.

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

Поступила в редакцию
1.VIII.1988

УДК 541.64:532.72:546.212

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ДИФФУЗИИ ВОДЫ И ВОДНОГО РАСТВОРА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Шаталова О. В., Разумова Л. Л., Косенко Р. Ю.,
Иорданский А. Л., Заиков Г. Е.

Диффузия в полимеры и их структура взаимосвязаны: диффузия воды и водных растворов электролитов может менять структуру полимера, что в свою очередь может привести к изменению его диффузионных характеристик. При достижении некоторой равновесной структуры диффузионные параметры принимают постоянные значения, характерные для данного морфологического строения материала. Так, для умеренно гидрофильных полимеров (ПА-6 и ПА-66) после диффузии воды или водного раствора азотной кислоты замечены переход нестабильных паракристаллических модификаций полимера в стабильную кристаллическую форму и возникновение неоднородностей плотности размерами порядка десятков ангстрем [1]. Повышение гетерогенности структуры приводит к возрастанию скорости диффузии в ПА за счет увеличения потока воды и электролита между более плотными участками полимера по областям, частично или полностью свободным от макромолекул.

ПВС — гидрофильный полимер, его влагопоглощение можно варьировать в широких пределах [2]. В настоящей работе изучали взаимосвязь структуры и диффузии в пленках ПВС, влагопоглощение которых составляло 200 %. Количество воды в образце задавали либо путем ограничения времени сорбции, либо за счет введения в структуру полимера молекулярных связок — обработкой их согласно методике, изложенной в работе [3].

Диффузионные исследования проведены в двухкамерной ячейке по методике, описанной в работе [4]. Структуру пленок во влажном и сухом состояниях изучали методом рентгеновской дифрактометрии в больших и малых углах (РБУ и РМУ). РБУ получали с помощью рентгеновского аппарата ДРОН-3,0. Для получения РМУ использовали установку Института кристаллографии АН СССР, снабженную линейным координатным детектором [5]; экспозиция 400 с при толщине образцов 500 мкм. Поскольку сравнению подлежали дифракционные картины сухих и влажных пленок, определяли коэффициент поглощения рентгеновских лучей в образцах с помощью эталона (калиброванной пластиинки отожженного ПЭ), и при построении кривых интенсивности вводили поправку на поглощение.

На рис. 1 представлено соотношение проницаемости водного раствора уксусной кислоты и величины влагопоглощения пленок ПВС с разной