

© 1990 г. С. С. Минько, И. А. Лузинов, Б. Р. Смирнов

ОБ ЭФФЕКТЕ УСКОРЕНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ПОРИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Обнаружен эффект ускорения термической радикальной полимеризации стирола в присутствии высокодисперсного и пористого наполнителей (аэросила и силикагеля), который с ростом конверсии нивелируется. Для объяснения наблюдавшихся закономерностей предложено моделировать полимеризат совокупностью двух реакторов, в одном из которых скорость полимеризации та же, что и в ненаполненном полимеризате, а во втором — существенно выше за счет ограничения подвижности макрорадикалов в структурных порах наполнителя.

При исследовании термической радикальной полимеризации раствора стирола в толуоле (1 : 1) нами обнаружено, что начальная скорость полимеризации существенно возрастает при введении наполнителей — аэросила и силикагеля. Наполнение кварцевым порошком практически не изменяет скорость полимеризации. С ростом конверсии эффект постепенно нивелируется, и кинетические кривые становятся идентичными или близкими к контролю (без наполнителя) (рисунок).

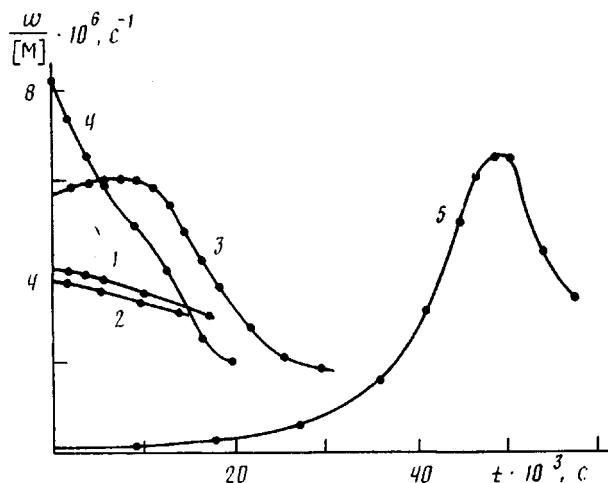
Кинетику полимеризации изучали на изотермическом калориметре ДАК-1-1А. Стирол очищали по традиционной методике. Скорость тепловыделения рассчитывали по уравнению Тиана [1]. Характеристики наполнителей даны в таблице. Кварцевый порошок получен дроблением кварцевого стекла в шаровой мельнице с кварцевыми шарами. Температура опытов 363 К. Ампулу с реакционной смесью «тренировали» при встряхиваниях и охлаждении до 243 К.

По данным эксперимента рассчитывали параметры, приведенные в таблице: отношение поверхности наполнителя к объему полимеризата $S_{\text{уд}}' = S_{\text{уд}} p_{\text{n}} d / (p_0 - p_{\text{n}})$ $\text{м}^2/\text{см}^3$, где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность наполнителя, $\text{м}^2/\text{г}$; p_{n} и p_0 — масса наполнителя и всей реакционной смеси, г; d — плотность раствора мономера, $\text{г}/\text{см}^3$. Дополнительную конверсию по мономеру ΔG рассчитывали как площадь между кинетическими кривыми с наполнителем (кривые 3 и 4) и без него (кривая 1): удельный объем «дополнительного» полимера $\Delta V = \Delta G \cdot p_{\text{m}} / p_{\text{n}} d_{\text{m}}$ $\text{см}^3/\text{г}$, где p_{m} и d_{m} — навеска и плотность мономера; объемная доля пор в системе $\beta = \varphi \cdot S_{\text{уд}}' / S_{\text{уд}}$, где φ — пористость наполнителя.

Ранее эффект ускорения радикальной полимеризации в присутствии высокодисперсных оксидов был отмечен в работах [2, 3]. Процесс проводили в присутствии инициатора, и эффект можно было объяснить в предположении о каталитическом ускорении распада этого инициатора на поверхность наполнителя. В нашем случае специально введенного инициатора в полимеризате не было. Однако в мономере всегда присутствуют

Параметры радикальной полимеризации наполненного стирола

Наполнитель	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Концентрация наполнителя, %	Отношение поверхности к объему полимеризата $S_{\text{уд}}', \text{м}^2/\text{см}^3$	$\frac{w_0}{w_0'}$	Дополнительная конверсия с наполнителем $\Delta G \cdot 100$, доли	Объем «дополнительного» полимера ΔV , $\text{см}^3/\text{г}$	Пористость наполнителя φ , $\text{см}^3/\text{г}$	β	$\frac{w_1}{w_2}$
Кварцевый порошок	0,25	50	0,22	0,95	—	—	—	—	—
Аэросил	175	4	6,42	2,05	2,35	0,32	1,82	0,067	16,3
Силикагель	400	23	105	1,5	3,0	0,058	0,45	0,118	5,2



Кинетические кривые термической полимеризации стирола (363 К) ненаполненного (1) и наполненного 50% кварцевого порошка (2), 23% силикагеля (3, 5) и 4% аэросила (4). 5 – в присутствии ингибитора

следы пероксидов – продуктов его окисления. Ускорение можно было связать с распадом пероксидов на поверхности наполнителя, а вырождение эффекта – с «выгоранием» этих примесей. Для проверки этого предположения был проведен опыт с добавкой «сильного» ингибитора – 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила, концентрацию которого выбирали таким образом, чтобы длительность периода индукции была больше времени ускоренного режима. В случае дополнительного инициирования примесный инициатор должен израсходоваться за время периода индукции, и скорость полимеризации после его окончания должна быть близкой к контролю. Эксперимент, однако, показывает, что после окончания периода индукции скорость процесса практически та же, что и в опыте с наполнителем без ингибитора (рисунок, кривые 5 и 3). Поэтому гипотеза о дополнительном инициировании должна быть отвергнута.

Маловероятным нам представляется также предположение о влиянии наполнителя на рост цепи. Подобный эффект мог бы проявиться для монослоя мономера, адсорбированного на поверхности, где он может быть адсорбционно активирован. Но количество полимера, образовавшегося в ускоренном режиме, для аэросила на порядок превышает объем монослоя. Кроме того, отсутствует корреляция между величиной $S_{уд}'$ и относительной скоростью полимеризации w_0/w_0' , где w_0' – скорость полимеризации без наполнителя. Поэтому наиболее вероятным является предположение, что наполнитель уменьшает вероятность обрыва цепи при взаимодействии макрорадикалов.

Простейшей гипотезой о механизме торможения обрыва цепи является предположение об адсорбции макрорадикалов на наполнителе. Фиксация какого-либо участка растущей макроцепи на поверхности наполнителя приведет к ограничению его подвижности и к снижению вероятности обрыва цепи, но не скажется на возможности роста цепи. Однако, как можно видеть из таблицы, отсутствует корреляция величин $S_{уд}'$ с одной стороны, и скорости полимеризации и «дополнительной» конверсии – с другой. Можно предположить, что важную роль играет также качество поверхности наполнителя, т. е. поверхностная концентрация сорбционных центров. Для проверки этой гипотезы мы определили предельную сорбционную емкость по полимеру данной партии аэросила. По оценке она составляет менее $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$, в то время как в полимеризационном эксперименте «дополнительное» количество полимера, образовавшегося в опытах с наполнителем, составляет $0,32 \text{ см}^3/\text{г}$. Таким образом, гипотеза о тривиальной

сорбции макрорадикалов не проходит по количественным соображениям.

Мы считаем, что наиболее вероятным объяснением наблюдаемого эффекта ускорения полимеризации является предположение об иммобилизации макрорадикалов в так называемых структурных порах. Последние образуются в результате агрегации ультрадисперсных частичек аэросила или же в случае силикагеля формируются в процессе дегидратации кремниевой кислоты. Возможность существования структурных пор, недоступных для полимеров, но проницаемых для низкомолекулярных веществ, была показана в работе [4] на примере аэросила. Величина структурной пористости для этого наполнителя в таблице приведена по данным этой работы. Пористость силикагеля цитирована по данным монографии [5].

Из таблицы следует, что величина структурной пористости коррелирует с удельным объемом «дополнительного» полимера, хотя полного количественного совпадения нет. Каким же образом структурные поры могут быть ловушками для макрорадикалов? Можно предположить, что на ранних стадиях роста цепи сравнительно низкомолекулярный радикал может проникнуть в пору или же что часть радикалов генерируется в поре. Пребывание в поре не является препятствием для роста цепи, но чем больше радикал, тем меньше вероятность его выхода в объем между агрегатами частиц. С другой стороны, радикал в поре становится изолированным от макрорадикалов в межагрегатном объеме, так как последние не могут проникнуть в пору. Таким образом, часть радикалов в наполненном полимеризате оказывается в ситуации, когда обрыв цепи затруднен. Цепь в поре может оборваться только в результате проникновения в нее или генерации в ней низкомолекулярного радикала.

Согласно предлагаемой модели, полимеризат, наполненный агрегирующими или пористым наполнителем, моделируется совокупностью двух реакторов, в одном из которых скорость полимеризации та же, что и в ненаполненном полимеризате, а во втором — существенно выше за счет ограниченной подвижности макрорадикалов и существенно меньшей по этой причине константой скорости обрыва цепи. Эффект начального ускорения исчерпывается по мере завершения полимеризации во втором реакторе.

Таким образом, скорость полимеризации в системе можно выразить

$$w = \beta w_2 + (1 - \beta) w_1, \quad (1)$$

где β — объемная пористость всей системы; w_1 — скорость полимеризации в объеме; w_2 — скорость полимеризации в порах. Из уравнения (1) найдем отношение этих скоростей

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{1}{\beta} \frac{w}{w_1} - \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \quad (2)$$

В таблице приведены значения w_2/w_1 , рассчитанные по уравнению (2). Для расчетов использовали значение w_1 , определенное в ненаполненной системе. Из полученных значений w_2/w_1 видно, что скорости полимеризации в двух реакторах различаются на порядок.

Следует отметить, что на основании данных этой работы нельзя однозначно подтвердить или опровергнуть предложенный выше физический механизм формирования микрореакторов. Возможны и иные механизмы иммобилизации макрорадикалов. Однако модель двух реакторов, по-видимому, применима во всех случаях наполненной полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М., 1963. С. 477.
2. Елисеева В. И., Асламазова Т. Р., Морозова Е. М. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1386.
3. Manley T. R., Murray B. // Europ. Polymer J. 1972. V. 8. № 10. P. 1145.

4. Кучер Р. В., Минько С. С., Голият И. Ю., Лузинов И. А. // Докл. АН СССР. 1989.

Т. 307, № 4. С. 894.

5. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2. М., 1982. С. 658.

Отделение Института физической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
12.02.90

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541.64:539.199

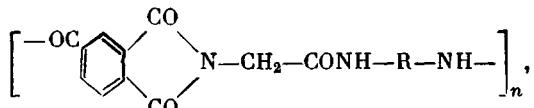
© 1990 г. В. П. Привалко, А. В. Педосенко

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ И ЖЕСТКОСТЬЮ ЦЕПИ ДЛЯ СИСТЕМАТИЧЕСКОГО РЯДА ПОЛИАМИДОИМИДОВ

Для систематического ряда растворимых пленкообразующих полиамидоимидов с различными молекулярными шарнирами в диаминном фрагменте цепи исследована зависимость температуры основного релаксационного перехода от жесткости цепи полимера. Установлена эмпирическая корреляция между этими параметрами. Исследованные системы обладают достаточно высокой гибкостью цепи и относительно небольшими размерами статистических сегментов.

Ранее [1] была исследована природа множественных термических переходов ряда растворимых пленкообразующих полиамидоимидов (ПАИ) с различными молекулярными шарнирами в главной цепи макромолекулы. Известно [2], что одним из основных параметров, определяющих термические свойства полимеров, является жесткость цепи. В отличие от гибкоцепных полимеров для полигетероариленов (в частности, для ПАИ) данные о взаимосвязи температуры стеклования T_c и жесткости цепи практически отсутствуют. Очевидно, это связано с возможностью широко варьировать химическое строение и ограниченной растворимостью гетероциклических полимеров [3].

В данной работе предпринята попытка установить корреляцию между T_c и жесткостью цепи на примере систематического ряда ПАИ общей формулы



где $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-$ (ПАИ-1), $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$ (ПАИ-2),
 $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$ (ПАИ-3), $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$ (ПАИ-4),
 $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$ (ПАИ-5), $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$ (ПАИ-6).

Синтез ПАИ, методики приготовления образцов и экспериментальных исследований описаны в работах [1, 4, 5].

В табл. 1 приведены основные параметры обнаруженных [1] множественных термических переходов в ПАИ. Как видно, температура T_a и энергия активации ΔE_a основного α -перехода, являющегося процессом стеклования ПАИ, понижается при переходе от ПАИ-1 к ПАИ-6, т. е. по мере уменьшения мольной доли фталимидных фрагментов в повторяющемся звене.