

пущения о независимости k_p от H_2 и соответственно неправомерностью перехода к уравнению (7), не учитывающего изменение k_p . Альтернативная вариациям k_p возможность связана с зависимостью C_m от $[H_2]$ — в работе [4] величину C_m/k_p определяли в отсутствие H_2 . Допуская, что в присутствии H_2 происходит лабилизация переноса макроцепей ПЭ на мономер с ростом $[H_2]$, отношение $k_o^{H_2}/k_p$, приведенное в [4], оказывается завышенным, что в свою очередь может быть причиной превышения расчетного содержания CH_3 -групп над экспериментальным (рис. 2). В целом полученные результаты указывают на возможность изменения кинетических характеристик активных центров в присутствии H_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хогэн Дж. // Катализ в промышленности. Т. 1/Под ред. Лича Б. М., 1986. С. 176.
2. Злотников Л. М., Семенова А. С., Пономарева Е. Л., Стефанович Л. Г., Будтов В. П. // Каталитические и инициирующие системы для синтеза и модификаций полимеров. Л., 1984. С. 8.
3. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
4. Злотников Л. М., Пономарева Е. Л., Коротков С. И., Будтов В. П., Григорьев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 892.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
23.05.90

УДК 541.64 : 532.72 : 546.212

(C) 1991 г. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, Н. Т. Неруш

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО НАБУХАНИЯ В МЕТАНОЛЕ НА СОРБЦИЮ И ДИФФУЗИЮ ВОДЫ В СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Изучено влияние степени предварительного набухания в метаноле и режима его удаления на водопоглощение линейного ПММА и сетчатых сополимеров ММА, содержащих спивающие агенты разной степени жесткости. Набухание в сочетании с лиофильной сушкой во всех случаях приводит к увеличению скорости поглощения воды и равновесного количества ее в полимерах. При удалении метанола из набухших сополимеров путем испарения происходит как увеличение, так и уменьшение равновесного водопоглощения и скорости этого процесса в зависимости от степени жесткости спивающего агента.

Во многих работах отмечалось влияние предыстории полимеров на их свойства. Это связано с тем, что в зависимости от условий приготовления в полимере создается различная структура, которую тем или иным способом можно заморозить, и в таком замороженном метастабильном состоянии полимер может находиться длительное время, обладая определенным комплексом свойств [1].

Цель настоящей работы — выяснить влияние предыстории получения образцов линейных и сетчатых полиакрилатов на их способность поглощать воду.

Объектами исследования¹ служили образцы линейного ПММА ($M=$

¹ Приносим благодарность Е. Ф. Самарину за предоставление объектов исследования.

Таблица 1

Максимальное количество воды a , сорбированной сополимерами ММА с различными спивателями

Спивающий агент, мол. %	a (ммоль/г) при исследовании спивающего агента			Спивающий агент, мол. %	a (ммоль/г) при исследовании спивающего агента		
	ДМЭГ	ДМБГ	ДМДФП		ДМЭГ	ДМБГ	ДМДФП
0,5	1,32	1,26	0,95	10,0	1,80	1,60	—
5,0	1,70	1,52	0,78	20,0	1,95	1,70	0,70

Таблица 2

Набухание ПММА и сополимеров ММА в метаноле

Полимер	Значения α , %		Полимер	Значения α , %	
	I стадия	II стадия		I стадия	II стадия
ПММА	19,1	42,9	ММА – ДМБГ	8,5	15,9
ММА – ДМЭГ	8,5	19,0			

$=10^6$) и сетчатых сополимеров ММА с диметилакрилатами этиленгликоля (ДМЭГ), бутиленгликоля (ДМБГ) и дифенилолпропана (ДМДФП). Образцы представляли собой прозрачные пластины размером $30 \times 20 \times 0,5$ мм, полученные блочной полимеризацией сомономеров в присутствии 0,1 вес.% дициклогексилпероксидикарбоната при 303 К. Содержание спивающего агента составляло 2, 5, 9, 20 и 100 мол.%.

Для получения образцов различной структуры пластина полимеров давали набухать в метаноле, после чего метанол удаляли двумя путями: лиофильной сушкой при 250 К и остаточном давлении 10 Па или испарением при 298, 323 и 348 К сначала на воздухе, а затем при давлении 10 Па. Остаточное содержание метанола после сушки, контролируемое прокалыванием отдельных образцов, не превышало 0,3%.

На высушенных образцах изучали кинетику статической изотермической последовательной сорбции паров воды при 298 К и остаточном давлении 10 мПа с помощью спиральных весов чувствительностью 0,6 мм/мг. Давление паров воды измеряли с помощью оптического манометра ОМ-2 с точностью 0,1 мм. Кинетические кривые сорбции использовали для расчета коэффициентов диффузии паров воды $D_{\text{H}_2\text{O}}$ в пластины, а по данным равновесных значений количества сорбированной воды и равновесного давления ее паров строили изотермы сорбции.

В табл. 1 приведены значения максимального количества сорбированной воды a при $P/P_s = 1$ образцами ПММА и его сополимеров разной степени сетчатости, не подвергнутыми предварительному набуханию в метаноле. Назовем их исходными образцами. Видно, что с увеличением количества спивающего агента у образцов, сшитых ДМДФП, величина a уменьшается, а у образцов, сшитых ДМЭГ и ДМБГ, — возрастает. Последнее связано с гидрофильностью спивающих агентов, которая возрастает в ряду ДМДФП — ДМБГ — ДМЭГ вследствие увеличения в них содержания эфирных групп [2].

Исходные образцы были подвергнуты набуханию в метаноле. Известно, что набухание полиакрилатов в метаноле происходит ступенчато в две стадии [3]: в первый отрезок времени степень набухания увеличивается, достигая постоянного уровня, а затем она снова возрастает до максималь-

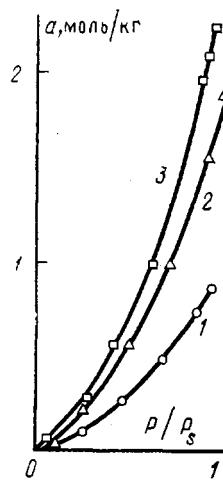


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ПММА исходными (1), после набухания до $\alpha < \alpha_{\text{макс}}$ и лиофильной сушки (2), до $\alpha = \alpha_{\text{макс}}$ и лиофильной сушки (3)

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды сополимерами ММА - ДМЭГ, содержащими 9 (а) и 100 мол. % ДМЭГ (б). 1 - исходные образцы; 2 - после набухания в метаноле и сушки при 298 К; 3 - после набухания в метаноле и сушки при 348 К

Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции воды в координатах уравнения Фика для сополимера ММА - ДМДФП, содержащего 5 мол. % спивающего агента

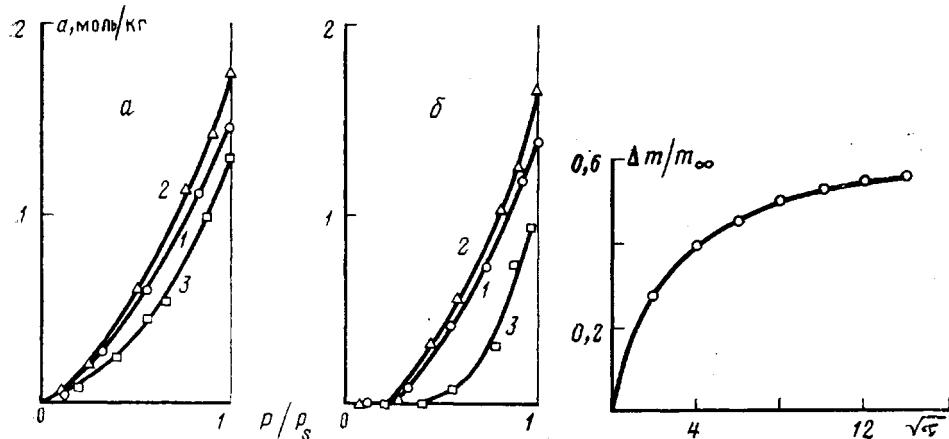


Рис. 2

Рис. 3

ного значения. В табл. 2 приведены значения степени набухания на первой ($\alpha < \alpha_{\text{макс}}$) и второй ($\alpha = \alpha_{\text{макс}}$) стадиях образцов сополимеров и ПММА в метаноле. При набухании изменяется структура образцов, которую закрепляли лиофильной сушкой.

На высушенных таким образом образцах изучали сорбцию воды. Их размеры, измеренные с точностью 0,01 мм, при сорбции воды не изменились. Следовательно, объемного набухания при поглощении воды не происходит, и последняя занимает пустоты или поры полимеров, которые были созданы при предварительном их набухании в метаноле. Чем больше была степень набухания в метаноле, тем выше расположены изотермы сорбции воды на высушенных лиофильной сушкой образцах. На рис. 1 представлены типичные зависимости, полученные для линейного ПММА. Аналогично выглядят кривые для всех сетчатых сополимеров. Таким образом, как и следовало ожидать, лиофильная сушка закрепляет измененную метанолом структуру образцов и приводит во всех случаях, независимо от гидрофильности и жесткости спивающих агентов, к увеличению влагопоглощения [4].

По другому ведут себя образцы, полученные испарением метанола при повышенных температурах. В присутствии метанола отрезки цепей обра-

Таблица 3

Максимальное количество сорбированной воды a , коэффициенты диффузии воды D_{H_2O} в ПММА и сополимеры, содержащие 5 мол. % сивающих агентов

Полимер	a	$D_{H_2O} \cdot 10^3$	a	$D_{H_2O} \cdot 10^3$	a	$D_{H_2O} \cdot 10^3$
	исходный	после набухания в метаноле и лиофильной сушки	после набухания и сушки при 323 К			
ПММА	0,98	2,50	2,4	5,62	1,42	3,98
ММА – ДМБГ	1,52	2,40	2,2	6,31	1,36	1,51
ММА – ДМЭГ	1,70	1,91	2,36	5,62	1,70	1,90
ММА – ДМДФП	0,78	2,50	–	–	1,24	3,47

дают определенной подвижностью, вследствие чего наблюдается явление контакции, приводящее к уплотнению образцов и уменьшению количества сорбированной воды. Здесь роль играет прежде всего температура, при которой происходит испарение (рис. 2). При 298 К образцы еще не уплотняются полностью, и их сорбционная способность выше, чем у исходных образцов; при 348 К они уплотняются сильнее, так что влагопоглощение становится меньше, чем у исходных образцов.

При испарении метанола при одинаковой температуре существенную роль играет химическая природа сшивателя. Из табл. 3 следует, что сополимер, содержащий наиболее жесткоцепной сивающий агент – ДМДФП, не уплотняется до исходного и поглощает воду в большем количестве, чем исходный. Таким же образом ведет себя линейный ПММА, что совпадает с данными работ [5, 6]. Образец, спитый ДМЭГ, имеет максимальное водопоглощение такое же, как исходный, т. е. при тех же условиях испарения метанола он уплотняется сильнее, а образец, спитый наиболее гибкоцепным сшивателем – ДМБГ, поглощает воду в меньшем количестве, чем исходный полимер.

Эти данные коррелируют с коэффициентами диффузии воды в сополимеры, которые рассчитывали из данных по кинетике сорбции воды. Типичная кинетическая кривая приведена на рис. 3 в координатах уравнения Фика. Она имеет два участка: начальный более крутой, отражающий высокую скорость проникновения паров воды, и второй, более пологий, отвечающий медленной скорости приближения к равновесному состоянию. Такие кинетические кривые называются псевдонармальными [7], и из их начальных прямолинейных участков рассчитывали коэффициенты диффузии воды в сополимеры. Рассчитанные значения D_{H_2O} находились в пределах от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до $6,3 \cdot 10^{-8}$ см²/с и не изменялись с концентрацией воды в полимере.

Из табл. 3 видно, что для образцов, подвергнутых набуханию в метаноле и лиофильной сушке, значения D_{H_2O} возрастают по сравнению с исходными сополимерами, а для образцов, высущенных при 323 К, как возрастают, так и уменьшаются, изменяясь симбатно количеству максимального сорбированной воды.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что образцы стеклообразных сетчатых сополимеров MMA, полученные сополимеризацией, не являются равновесными. Это объясняется образованием нерегулярных микрогетерогенных систем [8, 9]. В таком неравновесном метастабильном состоянии они могут существовать сколь угодно долго, однако путем их предварительного набухания в метаноле (и, по-видимому, в других жидкостях) можно создать более равновесные уплотненные структуры, обладающие меньшим влагопоглощением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1347.
2. Адамова Л. В., Чмыхова Т. Г., Неруш Н. Т., Самарин Е. Ф., Тагер А. А., Штаркман Б. П. // Пласт. массы. 1988. № 5. С. 8.
3. Граник С. О., Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1205.
4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. З-е изд. М., 1978. С. 544.
5. La Barre E. E., Turner D. I. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 3. P. 557.
6. Граник С. О., Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П. // Высокомолек. соед. В. 1981. Т. 23. № 11. С. 865.
7. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979. 303 с.
8. Королев Г. В. Микротерогенный механизм трехмерной радикальноинициированной полимеризации. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1986.
9. Чмыхова Т. Г., Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький. 1982. 89 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
31.05.90

УДК 541(64+128):542.954

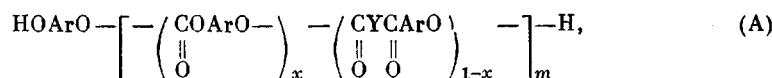
© 1991 г. И. М. Райгородский, Э. Ш. Гольдберг, В. В. Киреев,
В. М. Копылов

НЕОБЫЧНЫЙ КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ПОЛИОРГАНО-ПОЛИСИЛКОСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Обнаружен ранее неизвестный катализитический эффект в процессе синтеза полиоргано-полисилоксановых блок-сополимеров взаимодействием олигомерных дифенолов, содержащих уретановые фрагменты в цепи, с кремнийорганическими бисхлорформиатами и органическими бисхлорформиатами и дихлорангидридами в условиях гетерофазной поликонденсации. На основании кинетических данных установлен ряд активности олигомерных дифенолов в зависимости от природы уретановых заместителей.

Известно [1], что полиоргано-полисилоксановые блок-сополимеры с межблочными арилен-алкиленовыми карбонатными связями синтезируют из олигомерных α,ω -диоксикарбонатов (ОДОК) и α,ω -бис-(хлорформиатоалкил)диметилсилоксанов (БХФС), как правило, в гетерогенных условиях в присутствии катализаторов аминного типа (чаще триэтиламина — ТЭА).

Мы обнаружили, что содержащие уретановые группировки ОДОК общей формулы



в которой $x < 1$, $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{Y} = -\text{HN}(\text{CH}_2)_p\text{NH}-$ при $p=2$ (А-1а), $p=6$ (А-1б) и $p=9$ (А-1в), $\text{Y} = -\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}-$ (А-2) и $\text{Y} = -\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}-$ (А-3) в условиях гетеро-