

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 12

УДК 66.095.26+678.01 : 53+678.744

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЫ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Д. Н. Емельянов, Л. Д. Данилин, В. А. Каргин,
А. В. Рябов

Изучению физико-механических свойств полимеризующихся систем не уделяется достаточного внимания, хотя подобные исследования позволяют выявить не только кинетику изменения вязкостно-механических характеристик, но и механизм структурообразования на разных стадиях превращения.

Из литературных данных известно, что значительная роль в структурообразовании растворов полимеров и полимеризующихся масс принадлежит водородным связям [1—6].

Нам казалось интересным изучить изменение физико-механических свойств в процессе полимеризации таких мономерных смесей, превращение которых сопровождается фазовыми переходами.

Для проведения подобного исследования нами были выбраны метакриловая кислота (МАК) и ее смеси с метилметакрилатом (ММА). В зависимости от количественных соотношений данных мономеров в исходных смесях реакция является либо гомогенной, либо гетерогенной [7]. Однако имеется и промежуточная область сополимеризации, протекающая гетерогенно в начальной стадии и переходящая в гомогенное состояние в стадии завершения. Структурообразование этих смесей, вызванное наличием водородных связей, связано не только с взаимодействием отдельных макромолекул, но и вторичных образований: агрегатов молекул или пачек молекулярных цепей [8].

Экспериментальная часть и полученные результаты

Исходные мономеры МАК и ММА очищали от ингибиторов и перед употреблением переконденсировали. Затем смеси мономеров с инициатором освобождали от воздуха повторным вымораживанием в условиях вакуума. Полимеризацию проводили в атмосфере очищенного азота блочным методом при 55 и 60° с инициатором — перекисью бензоила, вводимой в количестве 0,2% от веса мономеров.

Структурно-механические свойства полимеризующихся систем исследовали по описанной методике [9]. Изучали зависимости предельного напряжения сдвига P_{kp} истинной релаксационной вязкости и структурной вязкости η , а также истинного и условно-мгновенного модулей упругости E от степени превращения сополимеризующейся массы разных составов. Полимеризацию в гомогенной системе характеризовали величинами условно-мгновенного модуля и истинной релаксационной вязкости, в гетерогенной — величинами истинного модуля (для неразрушенных систем при нагрузках $P < P_{kp}$) и структурной вязкости (для разрушенных систем при $P > P_{kp}$).

Изменение предельного напряжения сдвига и истинного модуля упругости полимеризующейся МАК представлено на рис. 1 и 2. В отличие от

условно-мгновенного модуля, величина которого зависит от времени измерения, при полимеризации МАК измеряли величины истинного модуля, так как система обладала предельным напряжением сдвига P_{kp} и при нагрузках $P < P_{kp}$ ее деформация подчинялась закону Гука.

Влияние количественного соотношения мономеров MMA — МАК в полимеризующейся массе на изменение E и η в зависимости от степени превращения полимеризующейся массы представлено на рис. 2 и 3.

Полученные данные позволяют оценить влияние ко-

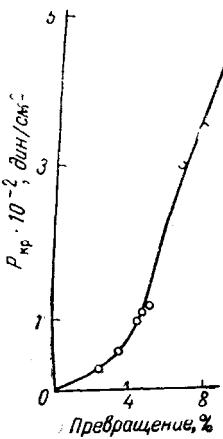


Рис. 1

Рис. 1. Изменение предельного напряжения сдвига (P_{kp}) полимеризующейся МАК в зависимости от глубины превращения

Рис. 2. Влияние исходного соотношения мономеров MMA — МАК на изменение модуля упругости (E) с возрастанием глубины превращения сополимеризующейся массы:

1 — 100% МАК — 0% MMA; 2 — 40% МАК — 60% MMA; 3 — 30% МАК — 70% MMA; 4 — 20% МАК — 80% MMA; 5 — 15% МАК — 85% MMA;
6 — 10% МАК — 90% MMA; 7 — 0% МАК — 100% MMA

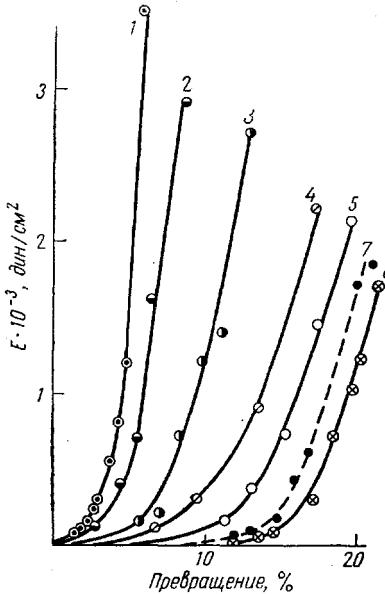


Рис. 2

личественного соотношения мономеров в сополимеризующейся массе на изменение ее структурно-механических свойств. С увеличением степени превращения происходит нарастание всех структурно-механических характеристик полимеризующейся массы. Полимеризация чистого MMA и MMA с небольшими добавками МАК происходит гомогенно. Получающийся полимер растворяется в мономере, и система обладает истинной релаксационной вязкостью, обусловленной скольжением макромолекул или составленных из них пачек друг относительно друга. При полимеризации МАК и смеси MMA — МАК со значительным содержанием последней система обладает структурной вязкостью и предельным напряжением сдвига.

Как уже отмечалось, значения предельного напряжения сдвига и истинного модуля упругости возрастают в процессе полимеризации МАК. Это нарастание обусловлено структурообразованием полимеризующейся массы за счет связей, образующихся между карбоксильными группами макромолекул. Увеличение содержания МАК в сополимеризующейся системе MMA — МАК вызывает структурообразование на более ранних глубинах превращения. Мы полагаем, что водородные связи способствуют увеличению размеров пачек макромолекул, что и приводит к увеличению истинной релаксационной вязкости системы (рис. 3). Такое увеличение наблюдалось при полимеризации мономерных смесей, содержащих не более 20% МАК. При дальнейшем увеличении содержания МАК наблюдалось значи-

тельное снижение вязкости системы. Наблюдалось изменение и других свойств полимеризующейся массы. Она, в отличие от системы с малым содержанием МАК (до 20%), не обладала прозрачностью и при нагрузках выше критических становилась легкоподвижной.

Максимальное значение вязкости в переходной от промежуточной к гетерогенной области полимеризации может быть предположительно объяснено следующим образом.

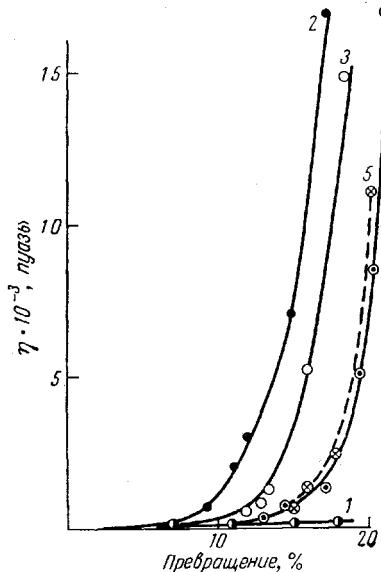


Рис. 3

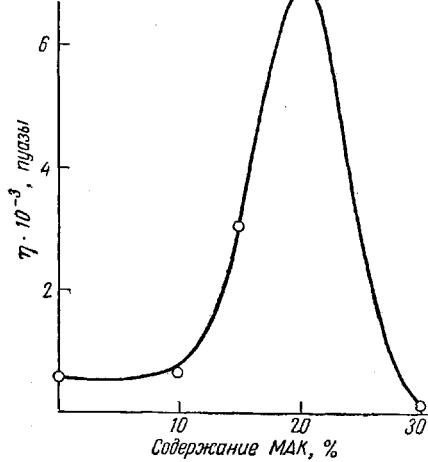


Рис. 4

Рис. 3. Влияние исходного соотношения мономеров MMA – МАК на изменение вязкости (η) с возрастанием глубины превращения сополимеризующейся массы:

1 – 30% МАК – 70% MMA; 2 – 20% МАК – 80% MMA; 3 – 15% МАК – 85% MMA;
4 – 10% МАК – 90% MMA; 5 – 5% МАК – 100% MMA

Рис. 4. Зависимость вязкости (η) сополимеризующейся массы для 15%-ного превращения от соотношения мономеров (содержания МАК, %)

При относительно малых содержаниях МАК в смеси мономеров нарастание вязкости следует закономерностям обычных растворов высокомолекулярных соединений, не содержащих полярных групп в мономерных звеньях. По мере увеличения количества карбоксильных групп проявляется влияние межмолекулярных водородных связей, сопровождающееся повышением вязкости. Особенно велики вязкость и структурообразование в переходной области, когда наряду с межмолекулярными связями проявляются и внутримолекулярные связи, вызывающие скручивание макромолекул вплоть до глобулярного состояния.

При последующем увеличении доли звеньев МАК в макромолекулах система, благодаря предпочтительному образованию внутримолекулярных связей и глобулообразованию, переходит в гетерогенную коллоидно-дисперсионную систему. Рис. 4, построенный на основании данных рис. 3, иллюстрирует это изменение вязкости полимеризующейся смеси 15%-ного превращения с изменением содержания МАК в смеси.

Выводы

- Изучено изменение физико-механических свойств полимеризующихся систем, состоящих из МАК и ее смесей с MMA.

- Показано нарастание предельного напряжения сдвига, модуля упругости и вязкости полимеризующихся масс в процессе полимеризации мо-

номерных смесей ММА с МАК. С увеличением содержания МАК в смеси это нарастание начинается с более ранних степеней превращения.

3. Выявлено наличие максимума на кривой зависимости вязкости от содержания МАК в исходных мономерных смесях при заданной глубине превращения (15%).

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
8 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Альдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
2. С. С. Уразовский, И. Т. Слюсарев, Высокомолек. соед., 3, 420, 1961; 4, 481, 1962.
3. Г. Н. Лапшин, Высокомолек. соед., 4, 468, 1962.
4. J. Eliassaf, J. Appl. Polymer Sci., 3, 372, 1960.
5. J. Eliassaf, A. Silberberg, J. Polymer Sci., 41, 33, 1959.
6. Azakawa Kiyoshi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 309, 1962.
7. П. А. Смейтек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 429, 1962.
8. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962.
9. А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, Заводск. лаб., 30, 762, 1964.

STUDY OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THE POLIMERIZING SYSTEM METHYLMETHACRYLATE — METHACRYLIC ACID

D. N. Emelyanov, L. D. Danilin, V. A. Kargin, A. V. Ryabov

Summary

By means of specially designated apparatus the changes of the physico-mechanical properties such as shear stress P_{lim} , viscosity (η), elastic modulus (E) with the increase of conversion of the polymerizing mass consisted of methacrylic acid (MAA) and its mixtures with methylmethacrylate (MMA) was studied. The enhancement of the P_{lim} , η and E values increases with the MAA content in monomeric mixtures. The character of the η value growth for the copolymerizing masses with different MAA content changes depending on the degree of conversion at coming from homogeneous to heterogeneous conditions of copolymerization. The maximum η value corresponds to this transition (at monomer ratio 20% MAA — 80% MMA). It was proposed that this maximum on the curve of the dependence of η on the monomeric mixture composition at 15% conversion is related to the transition of macromolecules into globular form on account of intramolecular hydrogen bonds resing.