

УДК 66.095.26:678.744.01:53

**ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЫ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА**

***A. B. Рябов, В. А. Карагин, Д. Н. Емельянов,
Н. Е. Туршатова***

Образование структур в полимеризующихся и сополимеризующихся массах зависит от внутри- и межмолекулярных взаимодействий, определяющихся природой исходных мономеров. Нами описаны [1] особенности изменения физико-механических свойств сополимеризующихся смесей метилметакрилата (ММА) с разным содержанием метакриловой кислоты (МАК) и показано, что увеличение значений физико-механических характеристик частично заполимеризовавшихся масс достигает макси-

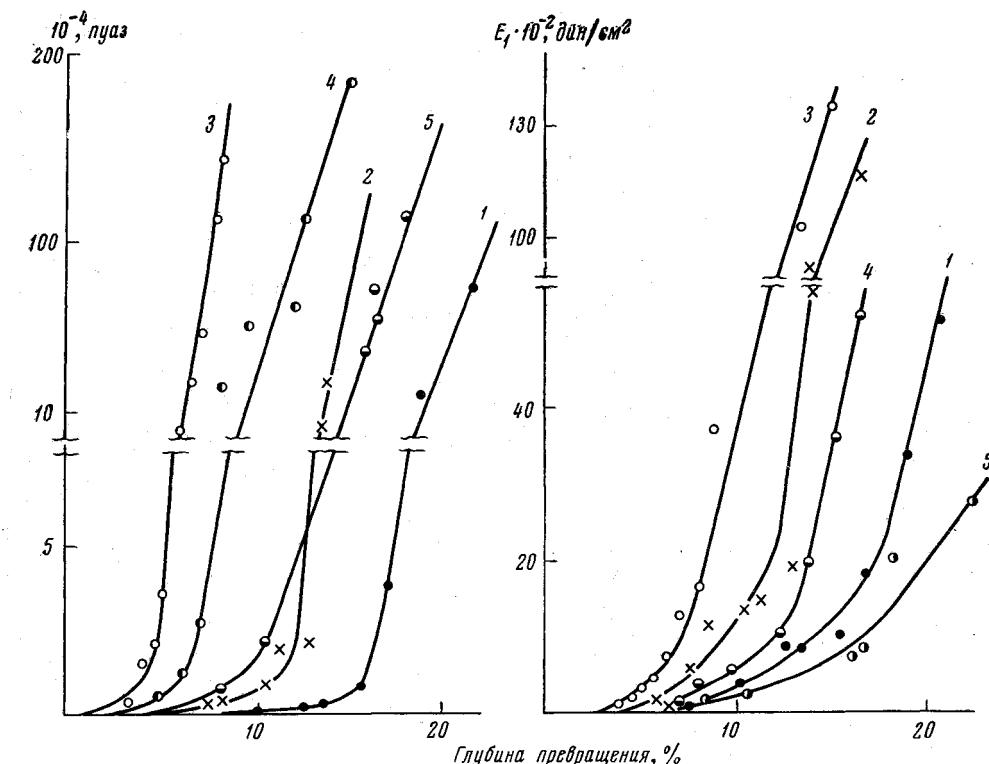


Рис. 1. Изменение вязкости η и модуля упругости E_1 с возрастанием глубины превращения сополимеризующихся масс

Количество MMA и MAK (вес.-%): 1 — 90 : 10; 2 — 80 : 20; 3 — 70 : 30; 4 — 60 : 40; 5 — 50 : 50

мального значения при содержании около 20% МАК. На ход сополимеризации и свойства сополимера MMA с МАК влияют добавки полярного диметилформамида (ДМФА) [2, 3]. Нами изучено влияние ДМФА на изменение физико-механических величин: предельного напряжения сдвига (P_k), вязкости (η), условно-мгновенного модуля упругости (E_1) и модуля эластичности (E_2), сополимеризующихся мономерных смесей MMA и МАК разного исходного состава. Методика исследования, подготовка мономеров и расчеты физико-механических величин аналогичны описанным

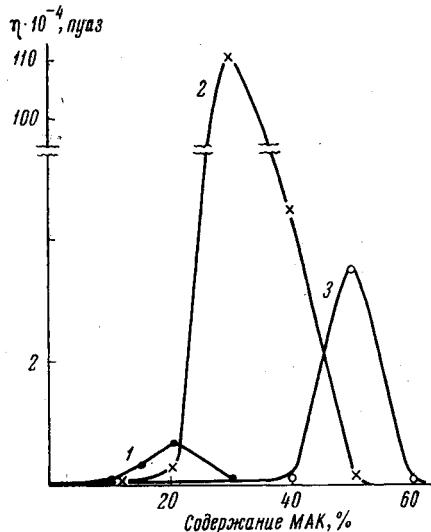


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости η сополимеризующейся массы от содержания МАК в смеси MMA — МАК:

1 — без добавки ДМФА, глубина превращения 15%; 2 — с 0,1 моля ДМФА на 1 моль МАК, глубина превращения 8%; 3 — с 0,3 моля ДМФА на 1 моль МАК, глубина превращения 8%

Рис. 3. Зависимость модулей упругости E_1 и эластичности E_2 от содержания МАК в смеси MMA — МАК, глубина превращения 8%:

1 — E_1 , добавка 0,1 моля ДМФА; 2 — E_1 , добавка 0,3 моля ДМФА; 3 — E_2 , добавка 0,1 моля ДМФА; 4 — E_2 , добавка 0,3 моля ДМФА

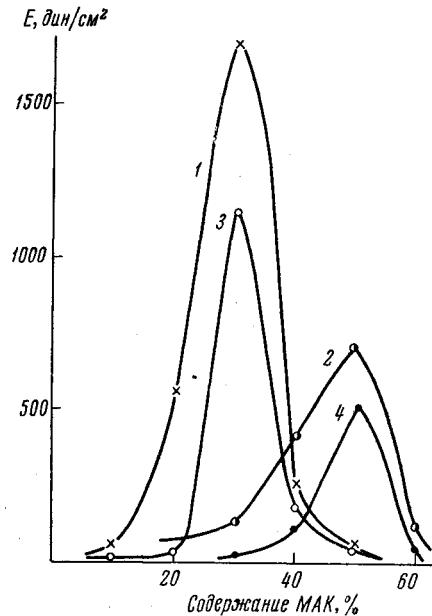


Рис. 3

ранее [1, 4]. ДМФА (х.ч.) перед употреблением перегоняли. Полимеризацию проводили при 60° и 65° в присутствии 0,2 вес.% инициатора (перекись бензоила). В исходные мономерные смеси вводили 0,1 и 0,3 моля ДМФА на 1 моль МАК. Исследовали мономерные смеси со следующими количествами MMA и МАК (вес. %): 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50 и 40 : 60. В зависимости от количественного соотношения MMA : МАК и дозировок ДМФА полимеризация протекала либо по гомогенному, либо по гетерогенному механизму. Переходную область от гомогенной к гетерогенной сополимеризации MMA и МАК наблюдали при содержании в исходной мономерной смеси 20% МАК, при введении 0,1 моля ДМФА на 1 моль МАК переходная область уже наступила при содержании 30% МАК, а при 0,3 моля ДМФА — 50% МАК. Изменение η и E_1 полимеризующихся смесей MMA с МАК при введении 0,1 моля ДМФА на 1 моль МАК представлено на рис. 1. Изменение других физико-механических величин происходит аналогично. Обнаруженное увеличение значений физико-механических характеристик полимеризующихся масс зависит от соотношения исходных компонентов. На рис. 2 и 3 пока-

зано изменение η , E_1 и E_2 полимеризующейся массы 8%-ного превращения с увеличением содержания МАК в смеси с ММА. Максимальное нарастание η , E_1 и E_2 , наблюдающееся при переходе от гомогенной к гетерогенной полимеризации, перемещается в сторону большего содержания МАК при введении ДМФА. Изменяются и величины максимальных значений η , E_1 и E_2 . Такое влияние ДМФА на физико-механические свойства сополимеризующейся системы ММА — МАК можно предположительно объяснить следующим образом. Переход от гомогенного к гетерогенному механизму полимеризации, сопровождающийся изменением структуры образующегося полимера из пачечной в глобуллярную, определяется соотношением числа внутри- и межмакромолекулярных водородных связей. Введение небольших количеств ДМФА смещает это соотношение в сторону образования большего числа межмакромолекулярных водородных связей, вызывает усиление структурообразования и увеличивает жесткость полимеризующейся массы. Однако с дальнейшим увеличением количества ДМФА одновременно наблюдается процесс пластификации за счёт разбавления системы, что и снижает максимальные значения η , E_1 и E_2 . Мы полагаем, что смещение максимумов на кривых изменения η , E_1 и E_2 с увеличением доли МАК может служить оценкой пластифицирующего действия полярной добавки.

Выводы

1. Изучено влияние диметилформамида на изменение физико-механических характеристик сополимеризующихся смесей метилметакрилата с метакриловой кислотой.

2. Выявлено нарастание предельного напряжения сдвига, вязкости, модулей упругости и эластичности в процессе сополимеризации мономерных смесей.

3. С введением диметилформамида в исходные мономерные смеси, максимальные значения вязкости, модулей упругости и эластичности полимеризующейся массы смещаются в сторону больших содержаний метакриловой кислоты.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
18 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Н. Емельянов, Л. Д. Данилин, В. А. Каргин, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., 7, 2073, 1965.
- А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славицкая, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
- В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962; П. Смейтек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 429, 1962; Ю. Н. Попов, К. Е. Нордбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 47, 1964.
- А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, Заводск. лаб., 30, 762, 1964.

THE EFFECT OF DIMETHYLFORMAMIDE ON PHYSICO-MECHANICAL BEHAVIOUR OF COPOLYMERIZING SYSTEM METHYLMETHACRYLATE — METHACRYLIC ACID

A. V. Ryabov, V. A. Kargin, D. N. Emel'yanov, N. E. Turshatova
Summary

When increasing content of methacrylic acid (MAA) in the mixtures with methylmethacrylate homogeneous copolymerization turns into heterogeneous. Introduction of dimethylformamide (DMFA) shifts the range of this transition into higher content of MAA. The rate of increase of physico-mechanical characteristics of the polymerizing mass such as limit shear stress P_c , relaxation viscosity η , elasticity modules E_1 , and E_2 is also changed. The maximum values of η , E_1 and E_2 of the mixtures polymerized on 8% are shifted to higher content of MAA at DMFA introduction. It has been supposed that this effect is related to ratio of intra- and intermolecular hydrogen bonds effecting the formation of globular or fibrillar polymer structure.