

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

И. Н. Радинская, Н. Е. Харитонова, Б. П. Штаркман

В литературе имеются противоречивые сведения о значениях температуры стеклования (T_c) полиметакриловой кислоты (ПМАК). Так, методом ЯМР была определена T_c ПМАК, равная 130° [1]. Из температурной зависимости теплоемкости было получено значение $T_c = 160^\circ$ [2]. По данным, полученным термомеханическим методом, T_c лежит в области 190—210° [3]. Таким образом, значения T_c ПМАК по разным сведениям колеблются от 130 до 210°.

Такие разноречивые сведения в оценке T_c ПМАК связаны, по нашему мнению, с тем, что область стеклования в данном случае находится в непосредственной близости от температурного интервала деструкции. Известно, что деструкция ПМАК начинается уже при 170—180° [4]. Этот факт делает ненадежными результаты определения T_c прямыми методами. Нам представляется, что определение истинной T_c ПМАК представляет как теоретический, так и практический интерес, поскольку сополимеры с метакриловой кислотой находят широкое использование. Определение истинной T_c ПМАК явилось целью настоящей работы.

Для решения этой задачи мы воспользовались двумя независимыми косвенными методами. Первый метод заключался в экстраполяции зависимости T_c пластифицированной ПМАК от количества пластификатора к нулевому содержанию последнего, аналогично тому, как это было сделано для определения

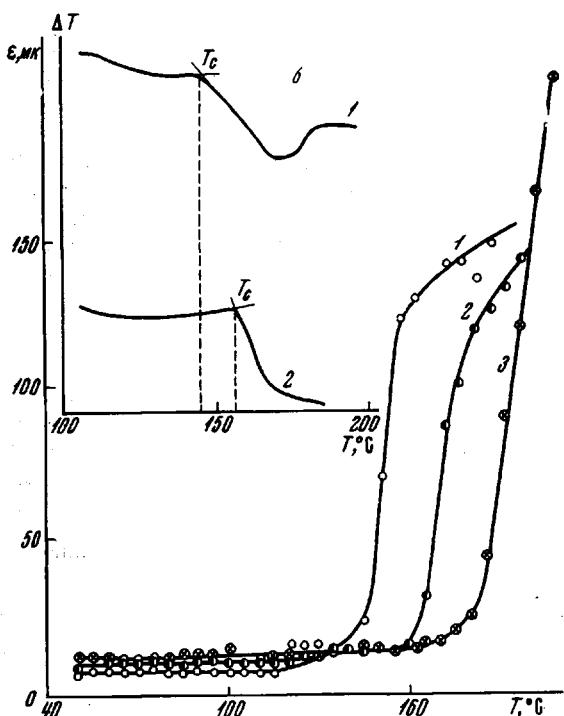


Рис. 1. Термомеханические кривые (a) и термограммы (б) сopolимеров MMA и MAK: 1 — 15, 2 — 30 и 3 — 50% MAK

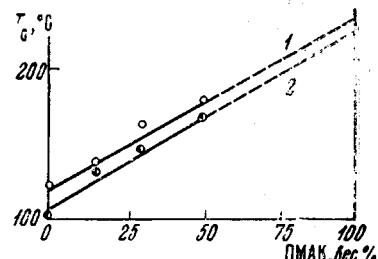


Рис. 2. Зависимость T_c сopolимеров от состава: 1 — термомеханические измерения; 2 — измерения методом ДТА

ния T_c целлюлозы [5]. Вторым методом явилась экстраполяция зависимости T_c сopolимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой (ММА и MAK) от содержания MAK к нулевому содержанию MMA, хотя в общем случае эта зависимость не является прямолинейной [6].

Образцы полимеров и сopolимеров получали блочной полимеризацией в ампулах, в качестве инициатора использовали новинит. Исходные мономеры MMA и MAK имели чистоту 99,9 и 99,5%, соответственно. Исследовали образцы сopolимеров с содержанием 15, 30 и 50 вес.% MAK. В качестве пластификатора ПМАК использовали

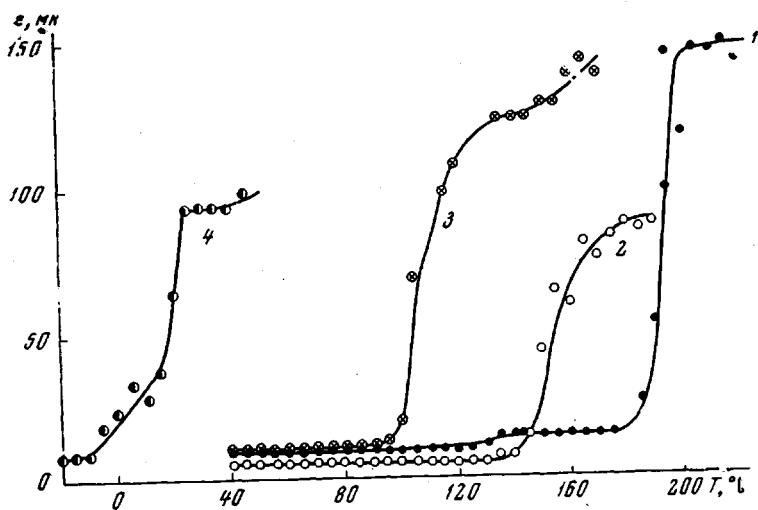


Рис. 3. Термомеханические кривые образцов ПМАК, пластифицированных разным количеством ДЭГ: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 50% ДЭГ

диэтиленгликоль (ДЭГ), который вводили в систему во время полимеризации. Были получены образцы, содержащие 10, 20, 30 и 50 вес.% пластификатора*.

T_c определяли двумя методами: термомеханическим [7] со скоростью нагревания 1 град./мин. и методом дифференциально-термического анализа (ДТА). В методе ДТА в качестве эталона использовали изофталевую кислоту. Нагрев вели с постоянной скоростью 3 град./мин. Чувствительность прибора при этом позволяла уверенно фиксировать эффекты, сопровождаемые изменением температуры до 0,1°.

На рис. 1, а представлены термомеханические кривые и термограммы образцов сополимеров MMA и МАК с разным соотношением сомономеров.

Как видно из рис. 2, зависимости T_c сополимеров от содержания в них МАК для обоих случаев хорошо укладываются на прямую. Обращает на себя внимание тот факт, что T_c , определенные термомеханическим методом, выше, чем T_c , полученные методом ДТА. По-видимому, это связано с тем, что стеклование, не являясь фазовым переходом, наблюдается не в точке, а в целой области температур. Разными методами определяются разные участки этой области. Поэтому T_c в определенных пределах может зависеть от способа ее измерения. Однако закономерность изменения T_c от состава остается одинаковой, независимо от способа ее определения (обе прямые параллельны). Методом наименьших квадратов было рассчитано уравнение, по которому проводилась линейная экстраполяция экспериментальных точек, полученных термомеханическим методом, к 100% содержанию ПМАК. Было получено следующее уравнение для T_c сополимеров MMA и МАК:

$$T_N = 1,08N + 123, \quad (1)$$

где T_N — T_c сополимера, содержащего N вес.% МАК. Для ПМАК из уравнения

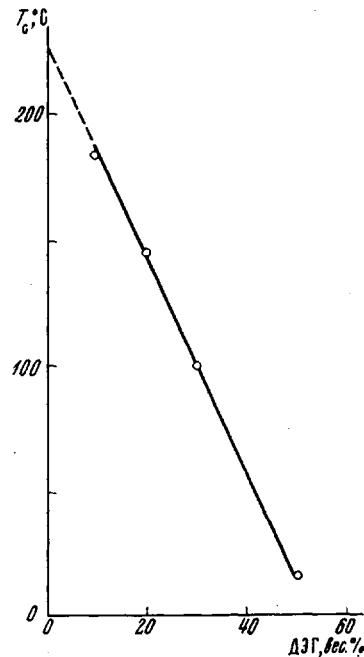


Рис. 4. Зависимость T_c ПМАК от содержания ДЭГ

* Образцы ПМАК и сополимеров были получены Л. Н. Ворониной.

ния (1) $T_c = 232^\circ$. Уравнение (1) аналогично тому, что было получено в работе [2].

На рис. 3 приведены термомеханические кривые образцов ПМАК с разным содержанием ДЭГ. Зависимость T_c от содержания пластификатора прямолинейна (рис. 4). Методом наименьших квадратов получено уравнение зависимости T_c ПМАК от содержания ДЭГ:

$$T_x = -4,25x + 228, \quad (2)$$

где T_x — температура стеклования пластифицированного образца ПМАК при x вес. % ДЭГ. Экстраполяцией к нулевому содержанию ДЭГ для ПМАК $T_c = 228^\circ$.

Таким образом, двумя независимыми косвенными методами была определена T_c ПМАК. В обоих случаях она оказалась практически одинаковой — 232° в случае экстраполяции T_c сополимеров к 100% ПМАК и 228° при экстраполяции T_c пластифицированных образцов ПМАК к нулевому содержанию пластификатора. По-видимому, в случае сополимеров MMA и МАК зависимость T_c от содержания МАК, действительно, линейна для любого соотношения мономеров.

Выводы

1. Двумя независимыми косвенными методами определена T_c полиприметакриловой кислоты. Оба метода дали практически одно и то же значение $T_c = 230^\circ$.

2. Показано, что для сополимеров MMA и МАК зависимость T_c от состава линейная для любого соотношения мономеров. Рассчитано уравнение этой зависимости.

Поступила в редакцию
15 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Odajima, E. Woodward, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., 55, 181, 1961.
2. Л. И. Павлинов, И. Б. Рабинович, Н. А. Окладнов, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., А9, 483, 1967.
3. В. З. Погорелко, Диссертация, 1968.
4. Б. М. Калинушкин, А. В. Рябов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 58.
5. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-Чайн, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
6. K. Illers, Ber. Bunsen Gesellschaft Phys. Chem., 70, 353, 1966.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

УДК 547-318

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ЦИКЛЕ НА ПОЛИМЕРИЗУЕМОСТЬ С-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ϵ -КАПРОЛАКТАМА И ζ -ЭНАНТОЛАКТАМА

*А. К. Бонецкая, Т. В. Солова, О. Б. Саламатина,
С. М. Скуратов, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина,
Я. Л. Гольдфарб*

В работах [1, 2] нами сообщались данные о влиянии на полимеризуемость ϵ -капролактама (КЛ) и ζ -энантолактама (ЭЛ) введенных в их молекулу алкильных заместителей *. Было показано, что по сравнению с незамещенными лактамами скорость реакции полимеризации замещенных лактамов резко уменьшается и тем значительнее, чем ближе к гетеро-

* Заместителями являлись: для КЛ — метильная группа в 5 или 7 положениях, этильная и пропильная группы в 3 или 7 положениях; для ЭЛ — этильная или пропильная группы в 8 положении.