

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 11

УДК 541.64:639.2:547

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРИЗУЩЕГОСЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СМЕСИ
ОСАДИТЕЛЬ — РАСТВОРИТЕЛЬ

Д. Н. Емельянов, А. А. Голубев, А. В. Рябов,
Е. Л. Беляева

Изучены вязкостные свойства и структурообразование массы полимеризующегося метилметакрилата в среде, состоящей из смеси растворителя (толуола) и осадителя (циклогексана). Обнаружено, что выделение полимера в качестве второй фазы при переходе от гомо- к гетерофазной системе сопровождается понижением вязкости полимеризующейся массы. Установлено, что уменьшение молекулярного веса образующегося полиметилметакрилата смещает область выделения полимерной фазы в сторону больших глубин превращения.

Среда может оказывать значительное влияние на формирование структуры [1—4], а следовательно, и на изменение структурно-механических свойств полимерных систем. Изучение особенностей изменения структурно-механических свойств с ростом глубины конверсии полимеризующихся или конденсирующихся масс в разных средах позволяет выявить стадии, ответственные за структурообразование полимерной системы [5]. Однако следует отметить, что структурно-механические свойства полимеризующихся масс при гомофазном и особенно гетерофазном характерах протекания процессов еще недостаточно изучены. Это относится так же и к «переходным» системам, в которых процесс полимеризации вначале происходит по гомофазному механизму, а с увеличением глубины превращения — по гетерофазному. Мы полагаем, что на подобных системах наиболее интересно проследить как механизм образования полимерной фазы, так и формирование свойств и структуры полимерной массы.

С этой целью мы исследовали вязкостные свойства полимеризующегося метилметакрилата (ММА) в смеси осадителя циклогексана (ЦГ) — растворителя (толуола).

ММА ректифицировали под вакуумом, d_4^{20} 0,936 $\text{г}/\text{см}^3$, n_D^{20} 1,4146. ЦГ и толуол очищали перегонкой при атмосферном давлении, d_4^{20} 0,779 $\text{г}/\text{см}^3$, n_D^{20} 1,4120, т. кип. 81,4° и d_4^{20} 0,866 $\text{г}/\text{см}^3$, n_D^{20} 1,5011, т. кип. 110° соответственно. Инициатором полимеризации являлась очищенная [6] перекись бензоила (ПБ), вводимая в исходные смеси в количестве 0,5% от веса мономера. В качестве регулятора молекулярного веса ПММА использовали меркаптоэтилкапронат. Молекулярный вес полученного ПММА контролировали вискозиметрически в ацетоне при 25° [7] и рассчитывали по уравнению $[\eta] = 6,5 \cdot 10^{-5} M^{0,70}$.

Полимеризацию проводили в металлическом реакционном цилиндре из спецстали марки Х18Н9Т при 70°. Глубину превращения контролировали дилатометрическим методом. Вязкостные свойства полимеризующейся массы измеряли на ротационном приборе — реодилатометре-2 при деформировании системы с постоянной скоростью сдвига 0,388 сек^{-1} . Для оценки характера структуры полимерной дисперсной фазы, выделяющейся при гетерофазном протекании процесса полимеризации, использовали электронно-микроскопический метод. Для проведения полимеризации составляли системы, содержащие 50 вес.% MMA и 50 вес.% смеси толуола с ЦГ.

Состав смеси подбирали таким образом, чтобы обеспечить возможность полимеризации в условиях гомофазного, гетерофазного и переходного проведения реакций. Выбранные соотношения компонентов ММА : ЦГ : толуол составляли 50 : 15 : 35 для гомофазной полимеризации, 50 : 30 : 20 и 50 : 32,5 : 17,5 — для переходной; 50 : 37,5 : 12,5 и 50 : 50 : 0 — для гетерофазной полимеризации.

Результаты и их обсуждение

Как и следовало ожидать, нарастание вязкости с увеличением глубины превращения протекает более интенсивно в условиях гетерофазной полимеризации (рис. 1, кривые 1, 4). В случае переходной системы (рис. 1, кривая 3) характер нарастания вязкости резко изменяется при достижении 25—30% глубины превращения, что соответствует области

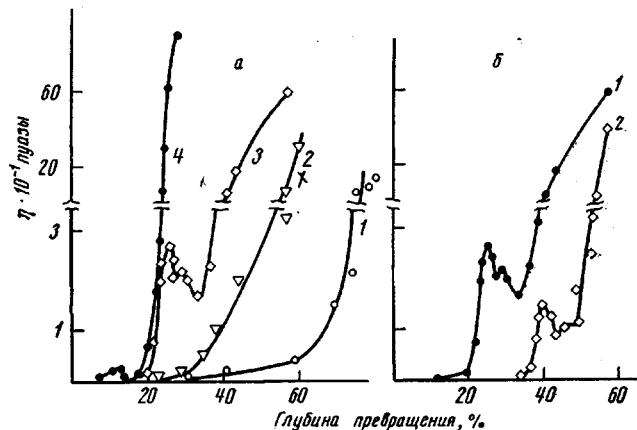


Рис. 1. Зависимость вязкости от глубины превращения полимеризующегося ММА:

a — состав смесей ММА : ЦГ : толуол (вес. %): 1 — 50 : 15 : 35; 2 — 50 : 30 : 20; 3 — 50 : 32,5 : 17,5; 4 — 50 : 37,5 : 12,5; *b* — смесь ММА : ЦГ : толуол-50 : 32,5 : 17,5 (вес. %). Молекулярный вес образующегося полимера: 1 — $2,5 \cdot 10^5$; 2 — $0,63 \cdot 10^5$

перехода полимеризационной системы из гомофазного состояния в гетерофазное (в этой области происходит резкое помутнение полимеризующейся массы). Можно предположить, что характер изменения вязкостных свойств подобных систем определяется выделением полимерной фазы при полимеризации, причем основную роль играет понижение растворяющей способности среды. Вначале до 20%-ной глубины превращения, так же как и для гомофазной системы, увеличение концентрации полимера в растворе не оказывает резкого влияния на рост вязкости полимеризующейся массы (вязкость системы определяется в основном вязкостью смеси растворителей, осадителя и концентрацией полимера). В области, близкой к 20%-ной глубине превращения, система гомофазна, но находится в метастабильном состоянии (подобно состоянию пересыщенного раствора) [8]. Происходит снижение растворяющей способности жидкой смеси растворителей и осадителя в результате исчерпания растворителя — мономера. Снижение растворяющей способности среды увеличивает число межмакромолекулярных контактов в полимеризующейся массе, что и вызывает возрастание вязкости системы. С последующим ростом глубины превращения по мере исчерпания мономера, являющегося растворителем для полимера, растворяющая способность среды продолжает падать, что приводит к выделению дисперсной полимерной фазы. Естественно, что и вязкость полимеризующейся системы резко падает, поскольку концентрация растворенного в дисперсионной среде полимера уменьшалась при выделении его в качестве дисперсной фазы. С дальнейшим ростом глубины превращения содержание выделяющейся в виде новой фазы по-

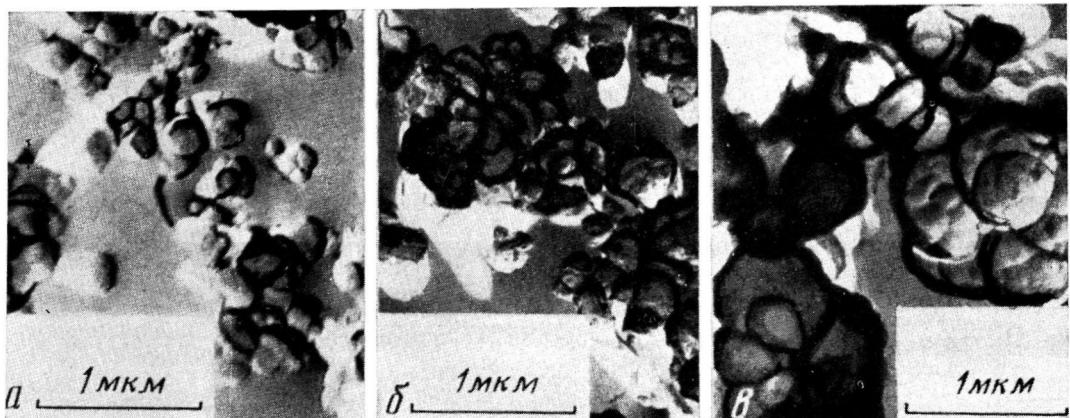


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки надмолекулярных структур гетерогенно полимеризующегося ММА в среде ЦГ при содержании ЦГ в смеси 90 вес.% и глубине превращения, равной 2 (α), 5 (β) и 15% (γ)

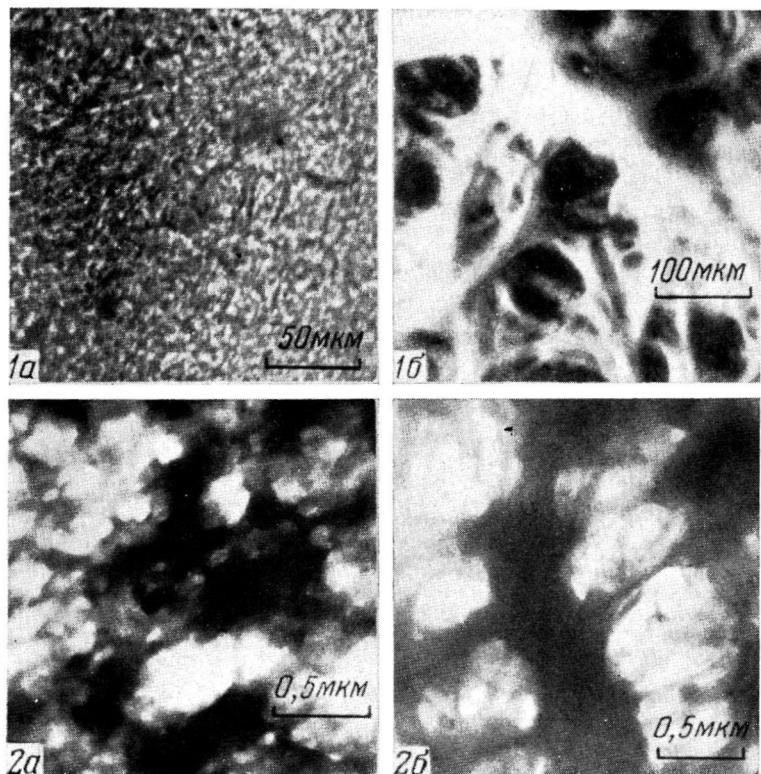


Рис. 1. Структуры мембран из 3%-ного ПЭК, полученных при 0 (α) и 50° (β)

Рис. 2. Электронные микрофотографии тонких пленок из 0,8%-ного раствора ПЭК, полученных при 0 (α) и 20° (β)

лимера увеличивается вплоть до перехода системы в жесткоструктурированное состояние.

При увеличении концентрации осадителя в полимеризационной системе (рис. 1, кривая 4) обнаружены аналогичные явления. Отличие лишь в том, что наблюдаемые эффекты выделения полимерной фазы проявляются при меньших глубинах превращения (10–15%).

При исследовании полимеризации ММА в среде ЦГ выделение ПММА в качестве дисперсной фазы происходит в начальной стадии процесса полимеризации. Если в случае гетерофазной полимеризации систем ММА – ЦГ – толуол выделяющаяся дисперсная фаза ПММА равномерно распределена по объему массы, то частицы ПММА, образующиеся в ЦГ, являются седиментационно неустойчивыми и постепенно оседают на дно реакционного цилиндра. Это затрудняет контроль вязкостных свойств полимеризующегося ММА в ЦГ. Полимер выделяется в виде глобуллярных образований, размер которых составляет 0,2–1 мкм (рис. 2 см. вклейку к стр. 2436). Для оценки влияния молекулярного веса образующегося ПММА на характер вязкостных свойств полимеризующейся массы была проведена полимеризация системы состава (вес. %) ММА : ЦГ : толуол = 50:32,5:17,5 в присутствии 0,5 вес. % регулятора (рис. 1). Максимум вязкости полимеризующейся массы, соответствующий переходу от гомо-к гетерофазной системе, обнаруживается для ПММА молекулярного веса $2,5 \cdot 10^5$ при глубине конверсии ~25% и для ПММА молекулярного веса $0,63 \cdot 10^5$ при ~40%.

Мы полагаем, что по характеру изменения вязкостных свойств рассмотренных выше полимерных систем можно достаточно убедительно судить о механизме выделения полимерной фазы и структурно-механических свойствах полимеризующихся масс в целом. В данном случае, по-видимому, образуются объемные структуры типа коагуляционных [9].

Авторы выражают благодарность Д. Н. Борту за оказанную помощь в выполнении эксперимента и обсуждении результатов.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
16 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 24.
2. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
3. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 303, 1967.
4. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
5. Д. Н. Емельянов, Л. Д. Данилин, В. А. Каргин, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., 7, 2073, 1965.
6. Д. Н. Емельянов, Г. Д. Панова, А. В. Рябов, Практикум по методам исследования высокомолекулярных соединений, Горький, 1963.
7. С. Р. Рафиков, С. А. Панова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 325.
8. И. Н. Владавец, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 145, 80, 617, 1962.
9. К. А. Постелова, Конспект лекций П. А. Ребиндера, МГУ, 1950, стр. 103; Сб. Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1970.