

Известно, что в разбавленных растворах сополимеров непредельных карбоновых кислот со стиролом в неактивном растворителе макромолекулярные клубки аномально поджаты за счет внутрицепных водородных связей между группами COOH. Они разрушаются при введении в раствор конкурирующих за водородные связи агентов — протоно- или электронодонорных молекул, при этом характеристическая вязкость раствора возрастает от начального значения $[\eta]_0$ до максимального $[\eta]_{\max}$, отражающего не возмущенные внутрицепными водородными связями гидродинамические размеры макромолекулярных клубков. Отношение $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$ характеризует степень поджатия клубков [3].

Значения $[\eta]^*$ и \bar{z} для растворов иономеров

Катион	Степень нейтрализации, %	$[\eta]_0$, дл/г	$[\eta]_{\max}/[\eta]_0$	\bar{z}
Na	81	0,36	2,1	3,0
Li	87	0,32	2,3	3,4
Rb	89	0,28	2,7	4,1

* $[\eta]_0$ относится к растворам в толуоле, $[\eta]_{\max}$ в толуоле с 5% пиридина.

Нами обнаружено, что замещение протонов групп COOH катионами металлов группы I приводит к значительному возрастанию $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$ (таблица). Наблюдаемый эффект не может быть объяснен простым усилением внутрицепных контактов при замене водородных связей на взаимодействие ионных пар. Степень поджатия макромолекулярных клубков в общем случае должна определяться содержанием активных звеньев (кислотных или солевых) в сополимере и их средним числом \bar{z} в одном ассоциате. По приближенной оценке с использованием данных ИК-спектроскопии и вискозиметрии ионные пары в растворах иономера образуют ассоциаты, содержащие около четырех ионных пар (таблица). Таким образом, в разбавленных растворах иономеров число полярных звеньев сополимера, входящих в ассоциат, мало отличается от числа звеньев в кластере блочного иономера [2].

Полученные нами данные будут рассмотрены более подробно в отдельном сообщении.

Вологодский молочный
институт

Поступила в редакцию:
27 VII 1973

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Eisenberg, *Macromolecules*, 3, 147, 1970.
2. F. L. Binsbergen, C. F. Kroon, *Macromolecules*, 6, 145, 1973.
3. В. М. Гальперин, Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., A14, 2684, 1972.

УДК 541.64:542.952

МЕТОД СОВМЕСТНОГО ИНИЦИРОВАНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Г. П. Гладышев, Т. Ф. Шацкая, Е. И. Пеньков,
В. А. Буланов, В. А. Попов

Недавно [1] теоретически было показано, что при использовании метода совместного инициирования радикальной полимеризации (например, радиационно- или фотохимического с термохимическим) можно по-

лучить полимеры с заданным молекулярным весом, практически не зависящим от температуры процесса.

Последнее обстоятельство представляется чрезвычайно важным при получении полимерных блоков, когда из-за низкой теплопроводности полимеризационной массы выделяющееся при реакции тепло не успевает отводиться в окружающую среду. В результате появляется некоторый температурный градиент по сечению блока, что приводит к образованию полимера, неоднородного в объеме по молекулярному весу, а следовательно, и по физико-механическим характеристикам.

Метод совместного инициирования позволяет проводить блочную полимеризацию в режиме, при котором молекулярный вес полученного полимера не зависит от температуры, изменяющейся внутри системы в процессе полимеризации.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе, когда генерирование радикалов происходит при облучении системы светом (фотохимическое инициирование) и при распаде инициатора (термохимическое инициирование).

Экспериментальная часть

ММА очищали двукратной перегонкой в атмосфере азота; т. кип. 100,1°, n_D^{20} 1,4312. Содержание перекисных соединений в MMA контролировалось фотоколориметрическим методом [2] и допускалось не выше 0,0003 моль/л.

Перекись бензоила (ПБ) очищали перекристаллизацией из хлороформа и высушивали под вакуумом, т. пл. 103°.

Диацетил (ДА), используемый в качестве фотосенсибилизатора, перегоняли в атмосфере азота, т. кип. 88°, n_D^{20} 1,3933.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически в области температур 0–100° при различных соотношениях сенсибилизатора и введенного в систему инициатора, но суммарное количество которых во всех опытах составляло 0,024 вес.% от мономера. Систему облучали светом с $\lambda=4000\text{--}7000\text{ \AA}$ и освещенностью 780 люкс, во всех случаях коэффициент поглощения активного света не превышал 0,1. Источником света служили лампы ЛБ-20, на которые подавалось стабилизированное напряжение.

Полимер по достижении 5–7%-ной конверсии высаживали из реакционной массы в метанол, очищали двукратным переосаждением из раствора в ацетоне в метанол и высушивали под вакуумом. Молекулярный вес определяли вискозиметрически при 20° в хлороформе: $[\eta]=4,85 \cdot 10^{-3} \cdot F^{0,80}$ [3].

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, при данной температуре для выбранной инициирующей системы при увеличении содержания сенсибилизатора наблюдается возрастание скорости реакции от величины, соответствующей термохимическому инициированию (кривая 1), до величины, соответствующей фотоинициированию (кривая 6). Подобное изменение скорости реакции связано с низкой константой скорости распада ПБ при 20°.

Однако характер зависимости скорости полимеризации от соотношения ПБ : ДА определяется температурой.

На рис. 2 показаны аррениусовские зависимости скоростей полимеризации, определенные на основании кинетических данных, от температуры. Как при фотоинициировании (кривая 3), так и при термохимическом инициировании (кривая 1) эта зависимость имеет прямолинейный характер. Вычисленные энергии активации полимеризации составляют 8,5 и 18,2 ккал/моль для фото- и термохимического инициирования соответственно, что достаточно хорошо согласуется с данными работ [4, 5].

С учетом аддитивности скоростей инициирования общую скорость полимеризации при совместном инициировании можно выразить известным соотношением

$$v = \frac{k_p[M]}{k_0^{\frac{1}{2}}} (v_{i1} + v_{i2})^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где k_p и k_0 — константы скоростей реакций роста и обрыва цепи соответственно; $[M]$ — концентрация мономера; v_{u1} и v_{u2} — скорости термо- и фотокаталитического инициирования соответственно.

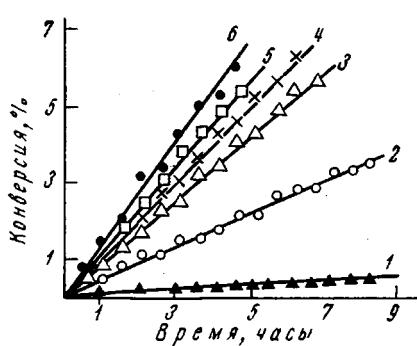


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA при 20° при облучении светом в присутствии инициирующей смеси ПБ - ДА, вес.% от мономера:
1 — 0,024—0 (темперальная полимеризация); 2 — 0,023—0,001; 3 — 0,022—0,002; 4 — 0,021—0,003; 5 — 0,012—0,012; 6 — 0—0,024

Учитывая аррениусовскую зависимость констант скоростей от температуры и нулевую энергию активации реакции фотоинициирования, уравнение (1) можно представить в виде следующего выражения:

$$v^2 = \frac{A_p^2 e^{-2E_p/RT}}{A_0 e^{-E_0/RT}} [M]^2 (2f A_{\text{расп}} c e^{-E_{\text{расп}}/RT} + \beta I), \quad (2)$$

где A_p , A_0 , $A_{\text{расп}}$ — предэкспоненциальные множители реакций роста, обрыва цепи и распада введенного инициатора соответственно, E_p , E_0 , $E_{\text{расп}}$ — энергии активации соответствующих реакций; β и f — эффективность фото- и термохимического инициирования соответственно; I — интенсивность облучения; c — концентрация инициатора.

Заменяя в уравнении (2)

$$K_1 = \frac{A_p^2}{A_0} [M]^2 2f c A_{\text{расп}},$$

$$K_2 = \frac{A_p^2}{A_0} [M]^2 \beta I,$$

$$\alpha_1 = 2E_p - E_0 + E_{\text{расп}} \text{ и } \alpha_2 = 2E_p - E_0,$$

получим

$$v^2 = K_1 e^{-\alpha_1/RT} + K_2 e^{-\alpha_2/RT} \quad (3)$$

Согласно уравнению (3), зависимость скорости процесса от температуры в аррениусовой форме схематически выразится кривой, представленной на рис. 3.

Так как $\alpha_1 > \alpha_2$, то при относительно высоких температурах $K_1 e^{-\alpha_1/RT} \gg K_2 e^{-\alpha_2/RT}$ и общая скорость процесса определяется скоростью термохимически инициированной полимеризации (участок I на кривой рис. 3).

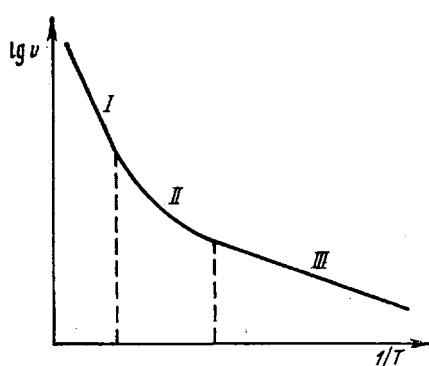
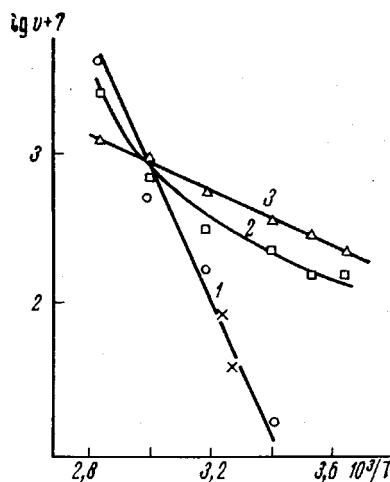


Рис. 3. Характер зависимости скорости полимеризации от температуры при совместном инициировании согласно уравнению (3); I-III — см. текст

Напротив, при низких температурах $K_1 e^{-\alpha_1/RT} \ll K_2 e^{-\alpha_2/RT}$, т. е. процесс определяется скоростью фотоинициирования (участок III на кривой рис. 3). В области средних температур оба члена в уравнении (3) сопоставимы по величине и зависимость $\lg \bar{P}$ от $1/T$ имеет криволинейный характер (участок II на кривой рис. 3).

Действительно, как следует из рис. 2 (кривая 2), в случае совместного инициирования температурная зависимость скорости полимеризации

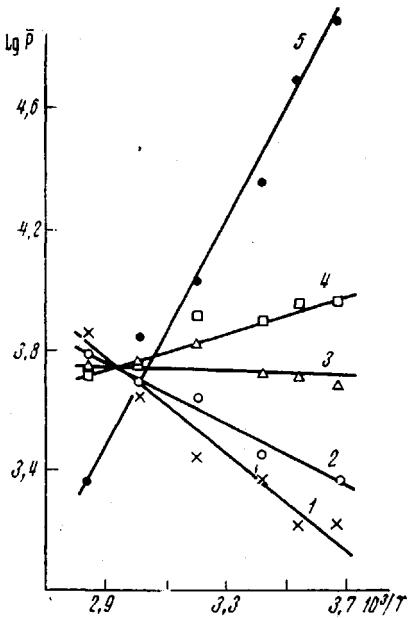


Рис. 4. Зависимость степени полимеризации ПММА от температуры в аррениусовских координатах при облучении светом в присутствии иницирующей смеси ПБ - ДА, вес. % от мономера:

1 - 0,024-0; 2 - 0,015-0,009; 3 - 0,002-0,022; 4 - 0,001-0,023; 5 - 0-0,024 (темперальная полимеризация)

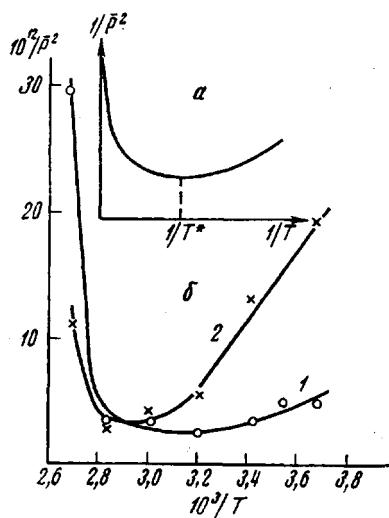


Рис. 5. Характер зависимости степени полимеризации от температуры при совместном фото- и термохимическом инициировании:

а - общий вид кривой; б - экспериментальные данные при составе иницирующей смеси ПБ - ДА, вес. % от мономера: 1 - 0,002-0,022; 2 - 0,015-0,009

имеет вид кривой с двумя практически прямыми участками в области сравнительно высоких и низких температур.

Таким образом, энергия активации скорости процесса полимеризации при совместном инициировании является переменной величиной, зависящей от выбранного температурного интервала.

Полученные данные по температурной зависимости молекулярного веса ПММА при использовании фото- и термохимического инициирования представлены на рис. 4.

В простейшем случае, согласно известному выражению [4, 5]

$$\bar{P} = k_p [M] / k_{\text{d}} v_{\text{r}}^{1/2}, \quad (4)$$

степень полимеризации имеет положительный температурный коэффициент для фотополимеризации и отрицательный температурный коэффициент при термохимическом инициировании.

Вычисленные по данным рис. 4 (кривые 1, 5) энергии активации степени полимеризации равны 4,05 и 8,45 ккал/моль для фото- и термохимически инициированной полимеризации соответственно.

При введении в иницирующую систему на основе ПБ сенсибилизатора ДА зависимость $\lg \bar{P} = f(1/T)$ в области температур 0-80° выражена слабее (кривая 4) и при некотором содержании сенсибилизатора претерпевает инверсию вследствие преобладающего вклада фотоинициирующей

составляющей в уравнении (4), т. е. с повышением температуры до 80° молекулярный вес полимера возрастает (кривая 2).

Ранее [1] для случая совместного инициирования было получено следующее уравнение для температурной зависимости степени полимеризации:

$$A/\bar{P}^2 = K_3 e^{\alpha_3/RT} + K_4 e^{\alpha_4/RT}, \quad (5)$$

где K_3 и K_4 — константы; $A = [M]^2 A_p^2 / A_0$, $\alpha_3 = 2E_p - E_o - E_{u1}$, $\alpha_4 = -2E_p - E_o - E_{u2}$.

Так как при фото- и термохимическом инициировании α_3 и α_4 имеют разные знаки, то функция $1/\bar{P}^2 = f(1/T)$ будет иметь минимум при $T = T^*$ (рис. 5, а)

$$T^* = \frac{E_{u2} - E_{u1}}{R} \cdot \frac{1}{\ln \frac{K_4}{K_3} + \ln \left(\frac{E_{u2} - E_{u1}}{2E_p - E_o - E_{u1}} - 1 \right)} \quad (6)$$

Это означает, что в некотором интервале температур вблизи T^* и при соответствующем выборе параметров процесса молекулярный вес полимера слабо зависит от изменения температуры.

В самом деле, как видно из рис. 4 (кривая 3) и рис. 5, б (кривая 1), при определенном соотношении ПБ и ДА (0,022 и 0,002% соответственно) в условиях опыта реализуется случай, когда степень полимеризации практически не зависит от температуры в интервале 0–80° и имеет энергию активации, близкую к нулю.

С изменением количественного соотношения ПБ и ДА температурный интервал слабой зависимости молекулярного веса полимера сужается (рис. 5, б, кривая 2).

Следует заметить, что при более высоких температурах (выше 80°) в случае совместного инициирования молекулярный вес ПММА резко падает, что согласуется с теорией.

Таким образом, использование метода совместного инициирования дает возможность получать полимерные блоки с постоянной степенью полимеризации по сечению образца.

Поступила в редакцию
30 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, Б. С. Когарко, Т. Ф. Шацкая, Докл. АН СССР, 207, 367, 1972.
2. М. И. Булатов, И. П. Калинкин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, «Химия», 1972.
3. Г. Батцер, Введение в химию высокомолекулярных соединений, Изд-во иностр. лит., 1960.
4. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
5. Х. С. Барадасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.

УДК 541.64:532.137:535.36

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВИСКОЗИМЕТРИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИ- α , β , β -ТРИФТОРСИРОЛА

**А. Л. Илюмников, А. Г. Даутян, Л. К. Ходжемирова,
Т. С. Никитина, А. Н. Приведников**

За последние годы в связи с развитием синтеза полимеров, пригодных для создания высокопрочных и термостойких материалов, были получены новые полимеры, макромолекулы которых характеризуются повышенной жесткостью их цепей. Хорошей основой для получения полимеров такого типа является перфторированная цепь типа политетрафторэтилена. Одна-