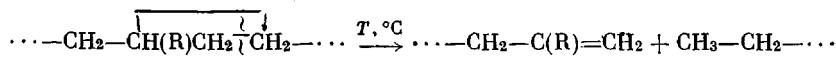


положении, что разрыву подвергается также и связь, ближайшая к месту разветвления



Однако вероятность такого процесса, судя по количеству образовавшихся винилиденовых групп, значительно меньше, чем рассмотренных ранее.

Охтинское научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
8 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Арефьевева, Л. Л. Сульженко, М. М. Шалун, Е. А. Лебедева, Г. Л. Иванова, Н. М. Домареева, А. Г. Позамантир, РЖХим, 1973, 18c191.
2. С. Мадорский, Термическое разложение полимеров, «Мир», 1967.
3. J. Holmström, J. Appl. Polymer Sci., 18, 779, 1974.
4. I. Takeaki, H. Kenichi, L. Hirashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1480, 1973.
5. A. L. Гольденберг, Пласт. массы, 1960, № 12, 59; Ж. прикл. спектроскопии, 19, 510, 1973.

УДК 541.64 : 547.538.141

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТРЕХМЕРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННОГО ОЛИГОЭФИРА ТГМ-3 СО СТИРОЛОМ МЕТОДОМ «ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ» СОПОЛИМЕРОВ

Н. М. Болльбит, Ю. А. Чикин

Молекулярно-массовое распределение полимеров задается в основном механизмом полимеризации, и поэтому его изучение может служить одним из наиболее тонких методов анализа последнего [1]. При сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловым мономером образуется нерастворимая трехмерная сетка, в которой сополимерные цепи ($M \cong 10^4-10^5$) соединены полиэфирными блоками ($M \cong 10^2-10^3$) [2]. Тем не менее и в данном случае достаточно полную информацию о процессе синтеза можно извлечь из анализа ММР и композиционного распределения сополимеризационной составляющей сетки, если ее удается выделить в виде линейного сополимера. Изучали радиационно-инициированную трехмерную сополимеризацию олигоэфира ТГМ-3 (диметакрилаттриэтиленгликоля) со стиролом.

Смолу ТГМ-3 отмывали от ингибитора водным раствором K_2CO_3 , сушили над CaCl_2 , после чего содержание основного компонента составляло 96% по данным хроматографического анализа. Стирол очищали стандартным методом [3]. Тщательно обезгаженную смесь стирола с ТГМ-3 (содержание стирола 45,5 вес.%) подвергали в ампулах γ -облучению ^{60}Co интенсивностью 180 рад/сек дозами от 0,3 до 6,5 Мрад. Степень конверсии определяли взвешиванием измельченных образцов до и после альтернативной экстракции последовательно в ацетоне и бензоле в течение 48 час. Затем проводили гидролиз образцов в щелочной среде. Реакционную смесь после гидролиза нейтрализовали HCl до слабокислой реакции. Продукт гидролиза (сополимер стирола с метакриловой кислотой) осаждали серным эфиrom и высушивали. Полноту гидролиза контролировали по растворимости сополимера в диоксане или (в случае большого количества кислоты в сополимере) в смеси диоксана с муравьиной кислотой. Метилирование кислотных групп сополимера проводили диметилсульфатом в среде абсолютированного диоксана по методике [4]. Контролем полнооты алкилирования служило отсутствие эффекта Тиндаля для раствора сополимера в бензоле. Выделенную в таком виде сополимеризационную составляющую трехмерной сетки в дальнейшем будем называть «характеристическим» сополимером (в данном случае стирол с MMA).

Среднемассовый состав $X_{\text{ПС}}$ сополимеров стирола с MMA определяли методом УФ-спектроскопии [5]. Инкременты показателя преломления растворов сополимера и его компонент измеряли на дифференциальном рефрактометре «Peaker». Светорассеяние растворов сополимеров измеряли на фотогениодиффузометре «Sofica». При этом растворы в бензole и бромоформе перед измерением обесцвечивали фильтрованием через фильтр «Sinpor» (0,6 мкм), а растворы в диоксане и метилэтилкетоне (МЭК) — фильтрованием через два спаренных фильтра G4. И в том и другом случае контрольными опытами показано, что в рабочем диапазоне концентраций заметной сорбции полимера на фильтрах не происходит. Согласно [6], кажущаяся молекулярная масса сополимера в данном растворителе M_k , полученная стандартной экстраполяцией, является параболической функцией оптического фактора α

$$M_k = M_w + 2P\alpha + Q\alpha^2, \quad (1)$$

где M_w — истинная средневесовая ММ сополимера; $\alpha = (v_A - v_B)/v$ (v_A , v_B , v — инкременты показателя преломления компонентов А и В и всего сополимера соответственно); P и Q — параметры, характеризующие композиционную неоднородность [6]. В принципе данное уравнение позволяет по измерениям в трех растворителях вычислить M_w , P и Q . Для повышения точности измерения проводили в четырех растворителях при $-3,5 \leq \alpha \leq 3,5$.

Прежде чем перейти к анализу основной серии экспериментов, остановимся на результатах следующего опыта. Мы провели экстракцию кипящим ацетоном двух образцов смеси стирола с ТГМ-3, подвергнутых γ -облучению дозами 0,36 и 0,66 Мрад. Из продукта экстракции удалили сначала фильтрованием нерастворимый гель, а затем откачали ацетон и стирол (10^{-2} тор). Нелетучий остаток растворили в хлороформе и провели ИК-анализ. Известно, что упругость пара олигомеров стирола ($n > 2$) и ТГМ-3 ничтожна, и если бы их образование в свободном виде (т. е. вне сетки) имело место, то они присутствовали бы в нелетучем остатке. Число

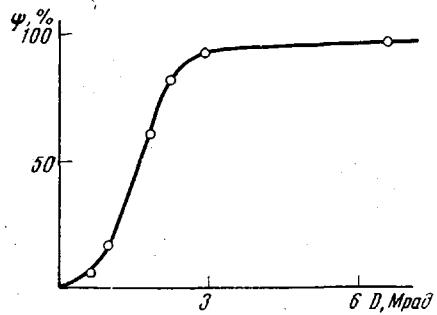


Рис. 1. Зависимость степени конверсии Ψ для смеси стирол — ТГМ-3 (45,5 вес. % стирола) от поглощенной дозы D

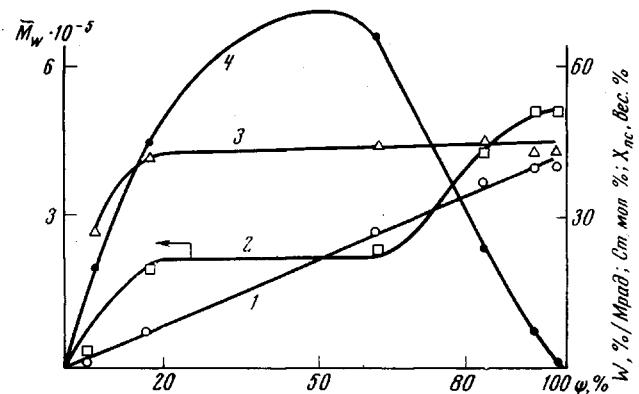


Рис. 2. Зависимость содержания стирола [Ст] (мол. %) в сополимере (1), M_w (2), $X_{\text{ПС}}$, вес. % (3), скорости гелеобразования W , вес. % / Mrad (4) от степени конверсии Ψ , вес. %

двойных связей на 1 кг вещества совпало с соответствующим значением для исходного ТГМ-3. Отсюда следует важный вывод, что в данной системе при ее облучении не возникает даже димеров исходных компонентов, не включенных в сетку, не говоря уже о так называемом β -полимере. Впрочем, не было обнаружено его и при альтернативной экстракции в регистрируемых количествах.

Кинетика радиационного отверждения смеси стирола с ТГМ-3 и данные по светорассеянию растворов «характеристических» сополимеров на их основе

D, Mрад	Ψ , %	X_{ps} , вес. %	I _{CrI} , мол. %	Бензол		Диоксан		МЭК		Бромоформ		$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$P \cdot 10^{-4}$	$Q \cdot 10^{-4}$	Q/M_w	Q/Q_{\max}^*
				α	$M_k \cdot 10^{-4}$	α	$M_k \cdot 10^{-4}$	α	$M_k \cdot 10^{-4}$	α	$M_k \cdot 10^{-4}$						
0,65	5,8	27,0	1,6	3,20	1,2	—	—	0,80	0,70	—1,80	0,4	0,58	0,66	0,17	0,47	0,45	0,45
1,00	17,0	41,8	7,0	3,51	3,2	0,97	2,2	0,76	2,00	—2,42	1,5	1,90	1,25	0,40	0,02	0,09	0,09
1,35	38,5	43,7	16,8	—	—	0,85	3,5	0,68	2,60	—	—	3,0	—	—	—	—	—
1,80	62,0	44,3	27,0	2,36	3,2	0,89	2,7	0,73	2,20	—3,03	1,9	2,35	1,30	0,40	0,02	0,07	0,07
2,20	83,3	44,9	37,0	2,90	5,4	0,96	4,6	0,71	4,70	—3,03	4,0	4,35	1,20	0,40	0,01	0,04	0,04
2,85	93,4	43,1	40,0	2,73	5,4	0,92	5,3	0,71	4,80	—3,13	5,10	5,10	0	0	0	0	0
6,50	98,0	41,2	40,0	2,39	5,5	0,94	5,6	0,68	4,80	—3,59	4,5	5,10	0	0	0	0	0

* $Q_{\max}/M_w = X/(1 - X)$ для смеси гомополимеров; наименьшие значения, которые могут быть найдены установлены, ~0,01 и 0,05 для Q/M_w и Q/Q_{\max} соответственно [6].

Кинетическая кривая $\Psi - D$ (D — поглощенная доза, Ψ — степень конверсии) имеет обычный вид (рис. 1). На рис. 2 приведены зависимости от степени конверсии M_w и X_{ps} характеристических сополимеров, количества стирола, вошедшего в сополимер, и $W = \Delta\Psi/\Delta D$ (см. также таблицу). Весь комплекс приведенных данных можно объяснить следующим образом. Из факта линейной зависимости [Ст] — Ψ следует, что скорость входления сомономеров в сетку не изменяется в ходе полимеризации, несмотря на наличие трех различных стадий процесса и заведомый переход реакции из кинетической в диффузионную область.

Чтобы объяснить зависимость X_{ps} от Ψ (рис. 2, кривая 3), сделаем ряд необходимых выкладок. При линейной бинарной сополимеризации начальный среднемассовый состав образующегося сополимера X_w^0 подчиняется формуле [7]

$$X_w^0 = \frac{y + r_1}{\rho r_2 y^2 + y(1 + \rho^2) + r_1}, \quad (2)$$

где r_1 , r_2 — активности сомономеров, $y = w_2/w_1$ (w_1 , w_2 — мольные доли мономеров в исходной смеси), $\rho = \mu_2/\mu_1$ (μ_1 , μ_2 — молекулярная масса мономеров). В нашем случае сополимеризации стирол с бифункциональным мономером ТГМ-3 индекс 1 относится к стиролу, а μ_2 и w_2 берем в расчете на одну винильную группу ($\mu_1 = 104$, $\mu_2 = 143$, $\rho = 1,37$). Согласно [8], для пары стирол — этиленгликольдиметакрилат $r_1 = 0,35$, $r_2 = 0,6$. Принимаем, что на начальной стадии константы сополимеризации стирол — ТГМ-3 не слишком отличаются от приведенных. Учитывая формулу (2), значения констант сополимеризации и то, что в характеристическом сополимере присутствуют звенья метилметакрилата ($\text{MMA}=100$), а в трехмерном сополимере — звенья «половины» молекулы ТГМ-3 ($\mu_2 = 143$), нетрудно показать, что значение X_{ps} должно плавно меняться с изменением Ψ от ~30 до 45% (содержание стирола в исходной смеси). Как видно из рис. 2 и таблицы, X_{ps} действительно плавно возрастает с изменением Ψ от 27 до 43%, что в пределах точности эксперимента совпадает с расчетными значениями.

Параметры композиционной неоднородности P и Q характеристических

сополимеров невелики по абсолютной величине даже на начальной стадии (таблица), а на более поздних стадиях их вообще не удается рассчитать. Как уже отмечалось ранее в работе [9], чувствительность метода светорассеяния недостаточна для суждения о композиционной неоднородности сополимеров, которая позволяет получить необходимую информацию о процессе сополимеризации.

В силу ограничения подвижности концов цепей взаимный обрыв макрорадикалов, химически связанных с сеткой, затруднен, константа скорости обрыва мала и M_w сополимера вначале монотонно возрастает с изменением Ψ до $\sim 2,5 \cdot 10^5$ (рис. 2, кривая 2). Зона постоянства M_w на кривых $M_w - \Psi$ совпадает с областью максимальной скорости сополимеризации ($\Psi \approx 20-60\%$) (рис. 2, кривая 4). Это обстоятельство позволяет предположить, что зона постоянства M_w соответствует ситуации, когда в силу резко возросшей скорости роста у активного конца исчерпывается весь свободный мономер, т. е. в системе возникают области микрогетерогенности («глобулы», по Берлину [10]). Скорость полимеризации в глобуле снижается, что дает возможность цепям в глобулах, начавших свой рост позднее, догнать по M_w предыдущие. Предполагаемая интерпретация данных, естественно, имеет статистический смысл.

После зоны плато наблюдается сравнительно быстрый подъем M_w при постоянном X_{pc} . Этот эффект допускает двоякое взаимоисключающее толкование. Во-первых, увеличение количества заполимеризованного материала приводит к возрастанию реакции привитой сополимеризации, происходящей в условиях ненарушенного роста привитых цепей. Во-вторых, число глобул становится столь велико, что вероятность взаимной рекомбинации макрорадикалов (для сравнительно близкой пары сомономеров стирол и ММА обрыв происходит целиком по реакции рекомбинации [11]) сильно увеличивается. Выбор одного из двух предположений возможен лишь при знании ММР и композиционной неоднородности характеристических сополимеров в обеих областях процесса, что связано с методом расчета этих функций, предложенным одним из нас в работе [12].

Авторы благодарят Н. Х. Файзи за проведение ИК-анализа и А. Л. Изюмникова за ценные замечания.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
2. K. Nollen, W. Funke, K. Hamann, Makromolek. Chem., 94, 248, 1966.
3. П. Вацдлик, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
4. Вейганд-Хильдеман, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968, стр. 349.
5. A. S. Dunn, B. D. Stead, H. W. Melville, Frans. Faraday Soc., 50, 279, 1954.
6. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, гл. 6.
7. V. Mayer, G. Lowry, J. Polymer Sci., A3, 2843, 1965.
8. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 552.
9. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2263, 1968.
10. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, Ю. М. Сивергин, М. Р. Киселев, С. М. Киреева, Механика полимеров, 1974, 185.
11. J. S. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor, J. Polymer Sci., 14, 463, 1954.
12. H. M. Больбит, Высокомолек. соед., A17, 200, 1975.