

На рис. 3 представлены термомеханические кривые двух образцов полифениленов (опыты 1 и 3, таблица). На термомеханической кривой полифенилена, полученного только из БЭФЭ в интервале температур 170–220°, обозначается, хотя и слабо, область течения образца при общем медленно-монотонном возрастании относительной деформации с ростом температуры. Термомеханическая кривая сополифенилена БЭФЭ с ФА (мольное соотношение 1 : 1,5) имеет область течения образца в интервале температур 120–180° и относительную деформацию $\epsilon=90\%$, приблизительно вдвое большую, чем деформация для полифенилена на основе *n*-ДЭБ и ФА, взятых в тех же мольных соотношениях.

Термогравиметрические исследования образца полифенилена из БЭФЭ в инертной атмосфере (рис. 4) показали, что полифенилен имеет на кривой ТГА ярко выраженную область интенсивного термического разложения в температурном интервале 500–600°. Потери веса возрастают в этой области от 6–7% до 30–31%. Область интенсивного термического разложения совпадает с максимумом выделения метана. По-видимому, деструкция начинается с распада этиленовой группировки полимера по простой С—С-связи, как наиболее слабой. Однако такой распад происходит до меньшей глубины, чем в случае полиэтилена, вследствие, по-видимому, наличия ароматических ядер в составе межэтинильного фрагмента. Полифенилен сохраняет практически свой исходный вес до температур 400–450°.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать вывод о том, что введение этановой группировки в состав ароматического межэтинильного фрагмента мономера способствует углублению процесса поликролимеризации, а также повышению текучести и плавкости полифенилена при некотором понижении его термической стабильности при повышенных температурах.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, С. Б. Алаев, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 1645.
2. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., B14, 866, 1972.
3. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, С. И. Шергина, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2197.
4. К. Душек, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1368, 1977.

УДК 541.64:539.2

МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

Шклярова Е. И., Королев Б. А., Стrogанов Л. Б.,
Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.

При гомофазной радикальной полимеризации виниловых, в том числе метакриловых мономеров конфигурационный состав образующихся цепей мало зависит от природы растворителя и обычно определяется лишь температурой полимеризации, так что при понижении температуры возрастает содержание синдиоструктур в полимере, а микроструктура, как правило, хорошо описывается вероятностной моделью Бернулли [1, 2].

Существенный интерес представляет поиск новых возможностей изменения конфигурационного состава цепей в процессах радикальной полимеризации. В настоящей работе исследован конфигурационный состав

продуктов низкотемпературной радикальной постполимеризации бутилметакрилата (БМА) и комплекса БМА – $ZnCl_2$ (мольная доля $ZnCl_2 = 0,37$), поскольку процессы низкотемпературной постполимеризации в этих системах были подробно исследованы нами ранее [3, 4]. Исследование микроструктуры полученных полимеров было проведено путем ана-

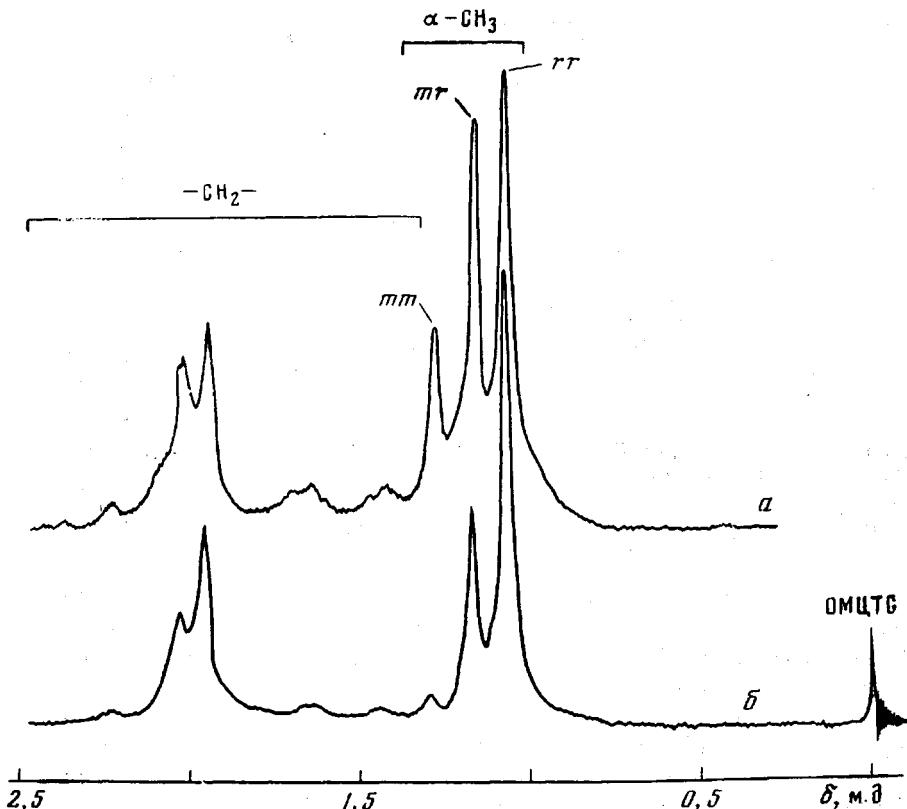


Рис. 1. Спектры ПМР образцов ПММА, полученных из различных образцов ПБМА:
а — ПБМА — продукт низкотемпературной постполимеризации в системе БМА – $ZnCl_2$ (мольная доля $ZnCl_2 = 0,37$; доза облучения 5 Мрад; скорость разогрева — 30 град/час); б — ПБМА — продукт свободнорадикальный инициированной УФ-светом полимеризации БМА в массе ($[ДАК] = 0,05\%$; 25°)

лиза спектров ПМР образцов ПММА, полученных переэтерификацией из соответствующих образцов полибутилметакрилата (ПБМА).

Очистку БМА и приготовление комплекса БМА – $ZnCl_2$ проводили аналогично описанному ранее [3, 4]. Заполненные веществом ампулы предварительно дегазировали до 10^{-5} тор, отпаивали от вакуумной установки, застеклевывали и облучали γ -лучами при -196° . Доза облучения составляла 5 Мрад. Последующую постполимеризацию проводили в ходе равномерного повышения температуры струи газообразного азота. В случае комплекса скорость разогрева составляла 30 град/час, в случае БМА без добавок — 12 град/час. Прекращение постполимеризации осуществляли путем растирания повторно замороженных до -196° образцов под слоем жидкого азота с раствором ингибитора в ацетоне, как это было описано ранее [4]. Радикальную полимеризацию БМА в массе при 25° проводили при непрерывном инициировании УФ-светом в присутствии ДАК, концентрация которого составляла 0,05 %. Превращение ПБМА в ПММА осуществляли путем гидролиза [2] с последующим метилированием по методике работы [5]. Спектры ПМР 8%-ных растворов ПММА в о-дихлорбензоле записывали на ЯМР-спектрометре марки «Tesla» (80 МГц) при 170–175° с октаметилциклотрасилоксаном (ОМЦТС) в качестве внутреннего эталона. Концентрация ОМЦТС составляла 1 %. Моделирование спектров ПМР проводили на ЭВМ.

Спектры ПМР, относящиеся к продуктам низкотемпературной постполимеризации в обеих исследованных системах БМА и БМА – $ZnCl_2$, ока-

зались практически идентичными. При этом они существенно отличались от спектра ПМР, соответствующего продукту радикальной полимеризации БМА в массе при 25° (рис. 1). Для оценки концентраций изо-, гетеро- и синдиотриад α -метильтульную область спектра моделирования суммой трех лоренцевых линий с одинаковой шириной [6]. При практически полном совпадении экспериментальных и модельных спектров концентрации со-

Данные по микроструктуре различных образцов ПБМА

Способ полимеризации	Содержание триад мономерных звеньев, %			$(P_{m/r} + P_{r/m})^{-1}$
	изотактические, mm	гетеротактические, mr	синдиотактические, rr	
Низкотемпературная постполимеризация комплекса с $ZnCl_2$	18,1	38,2	43,7	1,224
Низкотемпературная постполимеризация БМА без добавок	17,6	38,3	44,1	1,214
Радикальная полимеризация в массе при 25°	2,7	30,1	67,2	0,972 *

Приложение. $P_{m/r}$ и $P_{r/m}$ — независимые переходные вероятности при описании стереорегулирования моделью цепей Маркова первого порядка.

* При $(P_{m/r} + P_{r/m})^{-1}$, близком к 1, процесс роста цепей хорошо аппроксимируется моделью Бернулли.

ответствующих триад были рассчитаны как относительные интенсивности трех индивидуальных компонент модельных спектров: $(mm) = A_{mm}/N$; $(mr) = A_{mr}/N$; $(rr) = A_{rr}/N$; $N = A_{mm} + A_{mr} + A_{rr}$, где (mm) , (mr) , (rr) — концентрация изо-, гетеро- и синдиотриад соответственно; A_{mm} , A_{mr} , A_{rr} — пикиевые интенсивности индивидуальных линий модельного спектра, соответствующих изо-, гетеро- и синдиотриадам мономерных звеньев в цепи.

Исходя из полученных данных был вычислен параметр $(P_{m/r} + P_{r/m})^{-1}$, где $P_{m/r}$ и $P_{r/m}$ — соответствующие значения марковских независимых переходных вероятностей. $P_{m/r}$ и $P_{r/m}$ вычисляли по формулам работы [1]

$$P_{m/r} = \frac{(mr)}{2(mm) + (mr)}; \quad P_{r/m} = \frac{(mr)}{2(rr) + (mr)}$$

Поскольку параметр $(P_{m/r} + P_{r/m})^{-1}$ равен 1 только для бернульиевых процессов [1] и существенно отличается от 1 для продуктов низкотемпературной постполимеризации (таблица), можно заключить, что процесс стереорегулирования в исследованных системах не описывается статистической моделью Бернулли.

Для определения статистического механизма стереорегулирования необходима информация о концентрации стереоизмеренных тетрад мономерных звеньев в цепи. Вследствие низкой рабочей частоты спектрометра, такая информация не могла быть получена непосредственно из ПМР-спектров. Поэтому было проведено моделирование на ЭВМ области спектра, соответствующей метиленовым протонам в цепи. При этом была использована статистическая модель цепей Маркова первого порядка [1]. Штриховой спектр (спектр с нулевой шириной) соответствует 6 конфигурациям тетрад и состоит из 18 линий. Тетрады rrr и mrm проявляются в спектре как одиночные линии. Каждая из оставшихся четырех тетрад (rmm , rrm , mtr , mtm) вследствие спин-спинового взаимодействия неэквивалентных метиленовых протонов (константа спин-спинового взаимодействия равна 14,5 Гц), проявляется в спектре как квадруплет линий.

Положение и высоту линий штрихового спектра, соответствующих различным тетрадам, рассчитывали по формулам для сильно связанный си-

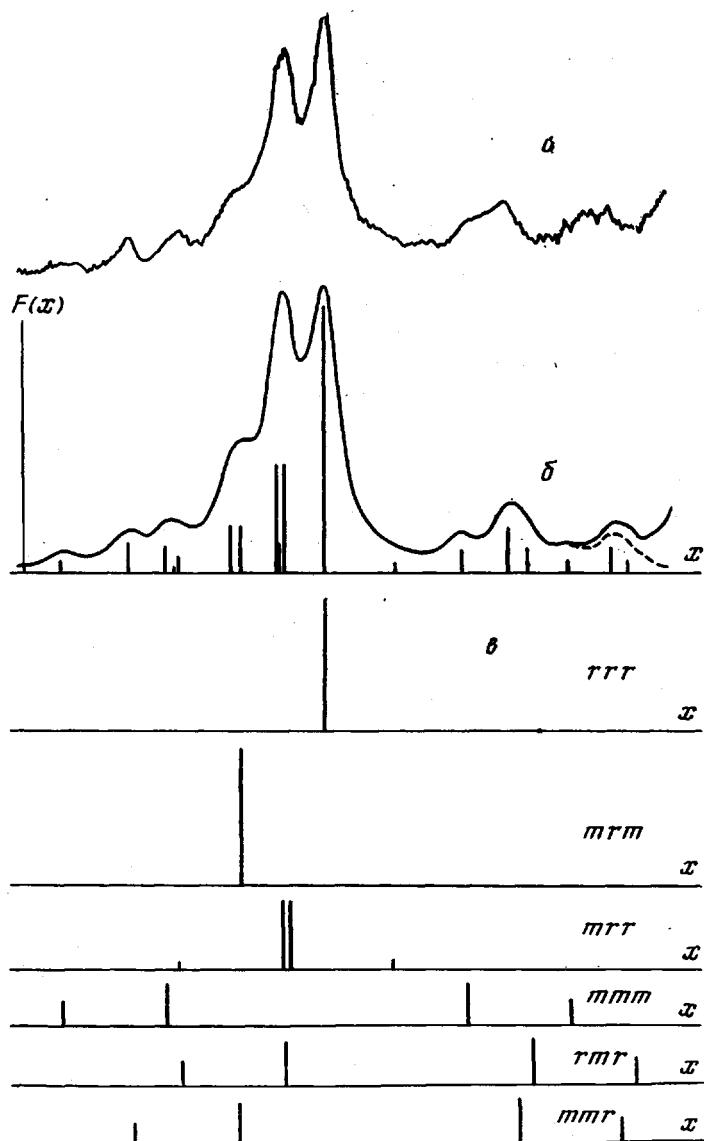


Рис. 2. Экспериментальный (а) и модельный (б) спектры ПМР метиленовых протонов ПММА, соответствующего продукту низкотемпературной постполимеризации в системе БМА – ZnCl_2

Положения и высоты вертикальных линий соответствуют компонентам спектра с нулевой шириной, принадлежащим различным конфигурациям тетрад мономерных звеньев. Компоненты модельного спектра нулевой ширины соответствуют 6 конфигурациям тетрад: rrr, mrm, mrr, mmr, rmr, mrm (б). Пунктирная кри-
ва — участок модельного спектра без учета наложения α -метильной области

стемы ядер АВ [7] с использованием значений химических сдвигов, приведенных в работе [8]. Интенсивность различных компонент пяtrихового спектра рассчитывали в соответствии с моделью Маркова первого порядка с использованием вычисленных ранее значений $P_{m/r}$ и $P_{r/m}$. Участок спектра, соответствующий метиленовым протонам, моделировали суммой 18 лоренцевых линий с одинаковой шириной.

Хорошее совпадение модельного и экспериментального спектров (рис. 2) подтверждает предположение о применимости моделей цепей Маркова первого порядка для описания стереорегулирования в процессе роста цепей при низкотемпературной постполимеризации в исследованных системах. Основные результаты по исследованию микроструктуры про-

дуктов низкотемпературной постполимеризации БМА представлены в таблице. Для сравнения приведены результаты по исследованию микроструктуры продукта обычной радикальной полимеризации БМА в массе при 25°.

Таким образом, в работе показано следующее: а) в продуктах низкотемпературной постполимеризации существенно увеличено содержание изотактических последовательностей по сравнению с продуктами обычной радикальной полимеризации. Отметим, что с понижением температуры полимеризации ранее наблюдалось уменьшение концентрации изотриад [9]; б) распределение стереоизомеров вдоль полимерной цепи не описывается вероятностной моделью Бернулли, а хорошо аппроксимируется моделью цепей Маркова первого порядка; в) несмотря на то, что в исследованных системах БМА – ZnCl₂ и БМА полимеризационный процесс протекает в различных интервалах температур (–95 – 0° и –135 – –105° соответственно) и первая система содержит комплексообразователь, который также может влиять на микроструктуру продукта постполимеризации, в обеих системах получаются полимеры практически одинакового конфигурационного состава. По-видимому, в процессах постполимеризации в исследованных системах отсутствует заметная температурная зависимость микротактичности получаемых полимеров в отличие от обычной свободнорадикальной полимеризации.

Как было установлено нами в работе [4], интенсивная постполимеризация БМА начинается после расстекловывания мономерной смеси. К этому моменту в системе накоплено уже заметное количество полимера. При дальнейшем росте цепей элементарные акты роста, по-видимому, происходят в непосредственном контакте со звеньями уже образовавшихся макромолекул, т. е. процесс развивается по «зародышевому» механизму, напоминающему образование новой фазы. Можно полагать, что полимерные цепи, обогащенные изотактическими структурами, образуются именно на этом этапе полимеризационного процесса, а изменение конфигурационного состава полимера является следствием своеобразного «матричного эффекта», обусловленного полимерным окружением [10]. Конкретный механизм такого влияния требует проведения дополнительных исследований.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Строганов. В сб. Новое в методах исследования полимеров, «Наука», 1968, стр. 286.
2. Т. Зайферт, Кандидатская диссертация, МГУ, 1974.
3. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 177, 1972.
4. Е. И. Шклярова, Л. Б. Ициксон, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A20, 456, 1978.
5. A. Kathalski, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
6. Л. Б. Строганов, Кандидатская диссертация, МГУ, 1972.
7. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», 1968, стр. 296.
8. R. C. Ferguson, Macromolecules, 2, 237, 1969.
9. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 46, 59, 1960.
10. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Итоги науки и техники, 9, 56, 1977.
11. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Л. К. Голова, А. А. Батурина, Тезисы кратких сообщений Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Ташкент, 1978, т. 2, стр. 14.