

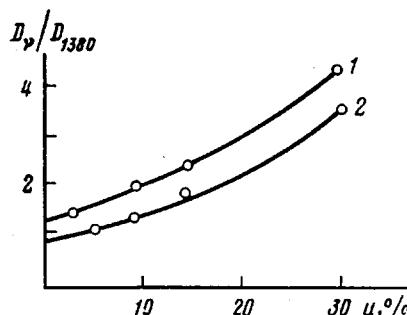
О ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТАХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Бикчуринова Л. Х., Кузнецова В. П., Пономарева М. Г.,
Леплянкин Г. В., Рафиков С. Р.*

Тепловые эффекты полимеризации ряда винильных мономеров (акриловая и метакриловая кислоты, их амиды, винилпиридины и т. п.), склонных к образованию водородных связей, существенно уменьшаются при переходе от полимеризации в полярных растворителях к неполярным и к полимеризации в массе. Так, для метакриловой кислоты (МАК) теплоты полимеризации в воде, метаноле и массе составляют соответственно $15,8 \pm 0,2$; $13,6$; $10,1 \pm 0,2$ ккал/моль [1, 2]. Установлена корреляция теплового эффекта полимеризации с энергией активации роста цепи [3, 4].

Известно [5], что МАК в массе и в неполярных растворителях существует в форме циклических димеров; в полярных растворителях — частично в форме линейных димеров и частично в мономерной форме; в разбавленных водных растворах МАК находится в виде мономерных молекул, сольватированных молекулами воды. Таким образом, при полимеризации в различных растворителях участвуют различные формы

Относительные изменения оптической плотности (D_v / D_{1380}) полос поглощения $v = 1730 \text{ см}^{-1}$ (карбонильная группа в линейных димерах карбоновых кислот) (1) и $v = 1740 \text{ см}^{-1}$ (несвязанная карбонильная группа) (2) при полимеризации в массе смеси стирол 80% + МАК 20% от глубины превращений мономеров в сополимер (D_{1380} — оптическая плотность внутреннего стандарта CH_3 -группы МАК)



МАК, любая из которых содержит водородные связи, способные разрываться за счет теплоты полимеризации. В случае линейных димеров и особенно сольватированных водой мономерных молекул Н-связи образуются вновь в полимерной молекуле. В случае циклических димеров часть Н-связей разрывается необратимо из-за стерических препятствий со стороны жесткой структуры спицых оставшимися Н-связями макромолекул.

Аналогичные явления протекают и при сополимеризации МАК с другими мономерами, где отмечаются уменьшения наблюдаемых тепловых эффектов от рассчитанных, исходя из аддитивности. Так, при сополимеризации эквимольной смеси МАК — метилметакрилат наблюдаемое тепловыделение составляет $10,4 \pm 0,2$ ккал/моль смеси, а вычисленное исходя из аддитивности — $11,8 \pm 0,2$; при сополимеризации эквимольной смеси МАК — стирол наблюдаемое значение $12,5 \pm 0,3$; вычисленное — $13,4 \pm 0,2$ ккал/моль смеси. Теплоты сополимеризации измеряли на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1.

Уменьшение количества водородных связей при сополимеризации систем, содержащих МАК, подтверждается спектрофотометрически по поглощению свободных (1740 см^{-1}) и связанных одной водородной связью (1730 см^{-1}) карбонильных групп. Из рисунка видно, что с увеличением степени превращения мономеров в сополимер интенсивность полос поглощения свободных и связанных одной водородной связью карбо-

нильных групп в смеси увеличивается, что свидетельствует о протекающих в системе процессах разрыва водородных связей.

Таким образом, при гомо- и сополимеризации МАК и других мономеров, склонных к образованию Н-связей, наряду со структурными факторами следует учитывать также затраты энергии на необратимый разрыв водородных связей, что в конечном счете приводит к уменьшению общего теплового эффекта реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Йоши, Б. Зволинский, В сб. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1973, стр. 265.
2. R. M. Yoshi, J. Polymer Sci., 56, 313, 1962.
3. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1974.
4. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, В. Г. Попов, Тезисы докладов на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
5. А. Л. Смолянский, В сб. Карбоновые высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 57.

Институт химии Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
26.II.1980

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ПОРОШКОБРАЗНЫМ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОМ

*Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Лебедев Е.В.,
Сытенко Н.А., Боярский Г.Я.*

Модификация полимеров полимерными добавками другой химической природы приводит к изменению ряда их характеристик, причем зависимость свойств от состава смеси носит экстремальный характер с максимумом в области малого содержания второго компонента смеси [1–5]. Такое поведение полимерных смесей объясняли различными причинами [2, 3, 6].

Для выяснения влияния, которое оказывают условия получения композиции на структуру, механические и другие характеристики, в настоящей работе проведено сравнительное изучение смеси ПЭ – ПОМ, полученной из расплава компонентов, и композиции ПЭ – ПОМ, полученной введением порошкообразного ПОМ в ПЭ, в котором ПОМ не переводили в расплав.

Исследовали промышленные порошкообразные ПЭ высокого давления и ПОМ. Для ПЭ плотность $\rho=0,925 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{\text{пл}}=108^\circ$, теплота плавления $\Delta H=25 \text{ кал}/\text{г}$, степень кристалличности $\alpha=35\%$, индекс расплава $3,5 \text{ г}/10 \text{ мин}$. Для ПОМ $\rho=1,405 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{\text{пл}}=181^\circ$, $\Delta H=76 \text{ кал}/\text{г}$, $\alpha=51\%$, характеристическая вязкость в ДМФ $1,06 \text{ дL}/\text{г}$. Наполнитель (ПОМ) брали в виде фракционированного порошка с размером частиц $\sim 25 \text{ мкм}$. Механическую смесь компонентов композиции подвергали горячему прессованию при 150° и давлении $50 \text{ кГ}/\text{см}^2$ и охлаждали со скоростью $30 \text{ град}/\text{мин}$. При приготовлении смеси ПЭ – ПОМ из расплава прессование проводили при 185° (температура плавления ПОМ 181° [7]). Образцы представляли собой пленки толщиной $0,3 \text{ мм}$.

Механические испытания проводили по стандартной методике со скоростью растяжения $40 \text{ мм}/\text{мин}$.

Температуры стеклования исследуемых композиций определяли по положению соответствующих пиков на кривых радиотермолюминесценции. Облучение проводили на установке $^{60}\text{Сo}$ при температуре жидкого азота в запаянных ампулах, откаченных до 10^{-4} тор. Доза облучения 1 Мрад. После облучения ампулы разбивали и образцы без размораживания переносили в термолюминограф. Скорость нагревания в термолюминографе 12 град/мин, точность измерения температуры $\pm 1^\circ$.

Исследование морфологии образцов выполнены на электронном микроскопе УЭМВ-100В с помощью углеродных реплик. Перед нанесением реплик образцышлифовали и травили в кислородной газоразрядной плазме [8].