

ЛИТЕРАТУРА

1. Селюд П. Магнетохимия. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 457.
2. Чечерников В. И. Магнитные измерения. М.: Изд-во МГУ, 1963, с. 285.
3. Krishnan K. S., Banerjee J. Phil. Trans. Roy. Soc. A, 1935, v. 234, № 739, p. 265.
4. Krishnan K. S., Mookherji A. Phys. Rev., 1936, v. 50, № 1, p. 860; 1938, v. 54, № 7, p. 533.
5. Samuels J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 5, p. 1741.
6. Гончарова И. Е. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МТИ им. А. Н. Косыгина, 1972.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
26.III.1982

УДК 541.64:547(39+321)

ВЛИЯНИЕ УМЕРЕННОГО ДАВЛЕНИЯ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ

Баженова Н. Н.

Ранее [1] было обнаружено влияние умеренного давления на реакцию роста и обрыва радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), о чем можно было судить по изменению константы скорости обрыва k_0 и состава сополимера ММА с винилиденхлоридом (ВДХ). Изменение состава сополимера объясняли уменьшением объема клубка под давлением, приводящим к изменению локальных концентраций мономеров внутри клубка.

Представляло интерес выяснить механизм роста при сополимеризации под давлением, в частности, установить, являются ли найденные относительные активности истинными или эффективными величинами. С этой целью была исследована микроструктура образующихся сополимеров.

Очистку мономеров, сополимеризацию и анализ сополимеров проводили по методике работы [1]. Инициатором служил дициклогексилпероксидкарбонат (0,3 вес. %), глубина превращения 3–4%; 43,5°.

Были проведены контрольные опыты по изучению растворимости аргона в

Таблица 1

Содержание различного типа триад в сополимерах ММА (М) и ВДХ (В)

Тип триады	p, МПа	Мол. доля триад		
		найдено	вычислено *	вычислено **
–М–М–М–	0,1	0,76	0,80	–
–В–М–М–		0,18	0,16	–
–В–М–В–	10,0	0,06	0,04	–
–М–М–М–		0,41	0,78	0,41
–В–М–М–		0,45	0,18	0,52
–В–М–В–		0,14	0,04	0,07

* Модель концевой звена; ** модель предконцевой звена.

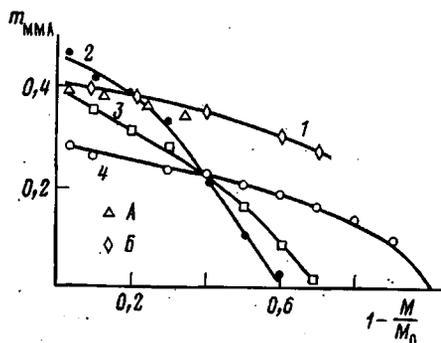
смеси мономеров. Оказалось, что содержание инертного газа в сополимере не превышает 1,5–2% и, следовательно, не может влиять на состав сополимера.

Микроструктуру сополимеров ММА – ВДХ изучали на основании спектров ПМР (100 МГц), снятых для 10%-ных растворов в *o*-дихлорбензоле при 90°. Соотношение триадных последовательностей определяли по интенсивности сигналов α -метильных протонов в соответствии с работой [2].

Внутримолекулярное распределение звеньев сополимеров, содержащих 0,16 мол. долей ВДХ и 0,84 мол. долей ММА, полученных при 0,1 и 10,0 МПа, приведено в табл. 1.

Анализ приведенных данных показывает, что сополимеры, полученные при разных давлениях, существенно различаются по микроструктуре. Для сополимера, полученного в обычных условиях, наблюдается вполне удовлетворительное соответствие между экспериментально найденным содержанием триад и рассчитанным на основе модели концевой звена. Для сополимера, полученного под давлением, такого соответствия не наблюдали, следовательно, в данных условиях модель концевой звена неприменима,

Зависимость состава сополимера ММА – ВДХ от глубины превращения (M и M_0 – текущая и исходная концентрации ВДХ): 1 – валовый состав (0,85 вес. % ДМЭГ, 0,1 МПа) (А – найдено, Б – вычислено); 2 – мгновенный состав (в массе, 0,1 МПа); 3 – мгновенный состав (0,85 вес. % ДМЭГ, 0,1 МПа); 4 – мгновенный состав (0,85 вес. % ДМЭГ, 10,0 МПа)



поэтому использовали модель предконцевого звена. Относительные активности рассчитывали по уравнению Мерца–Алфрея–Голдфингера

$$n = \frac{1 + r_1' x (1 + r_1 x) / (1 + r_1' x)}{1 + (r_2' / x) (1 + r_2 x) / (1 + r_2' / x)}$$

где n и x – мольные соотношения мономеров в сополимере и в исходной смеси соответственно

$$r_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}}; \quad r_2' = \frac{k_{211}}{k_{212}}; \quad r_2 = \frac{k_{222}}{k_{221}}; \quad r_2' = \frac{k_{122}}{k_{121}}$$

Нами разработан численный метод решения уравнения – метод локальных вариаций с использованием ЭЦВМ. Значения относительных активностей мономеров при сополимеризации в массе и $p=10,0$ МПа составляют для модели концевой звена $r_1=1,23$, $r_2=0,02$, для модели предконцевого звена $r_1=1,15$, $r_1'=1,97$, $r_2=0,015$, $r_2'=0,125$.

Несмотря на то, что модель предконцевого звена позволяет значительно лучше описать сополимеризацию под давлением, полное количественное соответствие экспериментально найденного и рассчитанного триадного состава не наблюдали при применении этой модели. Это свидетельствует о том, что относительные активности, определяемые по кривым состава, являются в случае сополимеризации ММА с ВДХ в значительной степени эффективными величинами.

Известно, что радикальная полимеризация ММА сопровождается структурообразованием и агрегацией отдельных макромолекул и макрорадикалов уже на начальной стадии процесса [3]. Снижение константы скорости обрыва k_0 [1] в условиях умеренного давления связано, по-видимому, с увеличением продолжительности жизни агрегатов макромолекул вследствие увеличения микровязкости в клубке.

Полимерные агрегаты, сформированные под действием давления, можно рассматривать как зародыши полимерной фазы, для которой характерно явление избирательной сорбции мономеров. О сродстве сомономеров к сополимеру можно косвенно судить по зависимости характеристической вязкости сополимера определенного состава от состава мономерной смеси (мол. доли ВДХ). Из приведенных ниже данных следует, что лучшим рас-

творителем для сополимера, содержащего 0,23 мол. доли ВДХ, является ВДХ.

[η], дл/г	0,125	0,140	0,138	0,200	0,240
ВДХ,	0,28	0,35	0,41	0,62	0,81
мол. доли					

Следовательно, избирательная сорбция этого мономера полимерными агрегатами — одна из причин, приводящих к обогащению сополимера ВДХ под давлением и увеличению относительной активности этого мономера.

Можно было ожидать, что роль концентрационного эффекта увеличится в том случае, когда полимерные клубки ассоциированы и существуют в виде зародышей гель-фракции. Следовательно, описанные выше эффекты должны были увеличиться при наличии сшивок. В качестве сшивающего агента использовали диметакриловый эфир этиленгликоля (ДМЭГ) — бифункциональный мономер, содержащий двойные связи, идентичные с двойной связью ММА. Это позволяло при малых дозировках ДМЭГ рассматривать сополимеризацию ММА — ВДХ как двухкомпонентную. Данные по составу сополимеров ММА — ВДХ, полученные при различных давлениях в присутствии ДМЭГ, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эффективные константы сополимеризации ММА с ВДХ при различных давлениях и 43,5°

p , МПа	Условия	r_1	r_2
0,1	В массе	2,83±0,16	0,19±0,05
10,0	В массе	1,23±0,16	0,02±0,07
0,1	С ДМЭГ (0,85 вес. %)	2,40±0,16	0,25±0,05
10,0	С ДМЭГ (0,85 вес. %)	2,00±0,12	0,71±0,08

Из представленных данных следует, что уже в отсутствие давления шитый сополимер обогащается ВДХ. Это свидетельствует о том, что гель-фракция избирательно сорбирует мономер, имеющий большее сродство к сополимеру. Эффект, как следовало ожидать, резко увеличивается при умеренном давлении, что связано с возрастанием степени агрегации макромолекул и с увеличением плотности полимерных агрегатов.

Влияние давления на состав шитого сополимера настолько существенно, что представляет практический интерес для решения проблемы улучшения композиционной однородности сополимеров. На рисунке приведены зависимости мгновенного состава сополимера от конверсии. При нормальном давлении на последних стадиях сополимеризации образуется гомополимер ВДХ, что свидетельствует о крайней степени неоднородности образующегося полимерного продукта. При сополимеризации под давлением на всех стадиях процесса образуется исключительно сополимер ММА — ВДХ. Описанный метод позволяет регулировать композиционную однородность, и, следовательно, свойства шитых сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баженова Н. Н., Егоров Б. А., Семчиков Ю. Д. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 3, с. 621.
2. Chang Ta Chi, Pham Quang-tho, Guyot Alain. J. Polymer Sci. Polymer. Chem. Ed., 1977, v. 15, № 9, p. 2173.
3. Лачинов М. Б., Древаль В. Е., Касаикин В. А., Симонян Р. А., Шипулина Н. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 741.

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

Поступила в редакцию
30.III.1982