

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+24):542.952

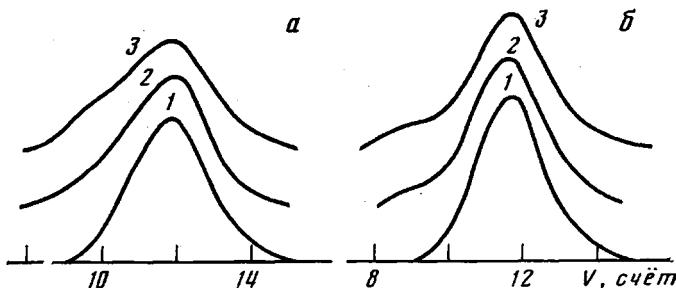
О ФОРМЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ В ОБЛАСТИ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА

Ревнов Б. В., Барсуков И. А., Будтов В. П.,
Подосенова Н. Г., Емельянов Д. Н.

В настоящее время данных о ММР полиалкилметакрилатов (ПАМА), полученных в области гель-эффекта и позволяющих проводить количественную теоретическую интерпретацию, недостаточно, более того, они противоречивы [1–5]. Так, в [1, 2, 4] установлено, что ММР полиалкилметакрилата в области гель-эффекта бимодально и конечный продукт полимеризации имеет индекс полидисперсности 4–5 [1–5]. В то же время, проводя анализ продуктов, полученных в аналогичных условиях [1], нами было обнаружено, что их ММР унимодально и не наблюдается иска-жения форм хроматограммы с ростом конверсии x . Поскольку появление высокомолекулярного «хвоста» — принципиальный вопрос при построении теории гель-эффекта [6, 7], представляло значительный интерес установление истинной формы ММР продуктов полимеризации АМАз в области гель-эффекта.

В проведенных нами экспериментах условия полимеризации, степень чистоты исходных реагентов (ММА, бутилметакрилат, инициатор — ДАК), проведение анализа ММР аналогичны [1]. Различие заключалось только в способе остановки процесса полимеризации. Три одинаковые ампулы с заполимеризованным по заданной степени конверсии мономером ($x=0,45$) вынимали из термостата. Первую ампулу сразу же погружали в жидкий азот, вторая и третья оставляли на воздухе при комнатной температуре в течение 20 и 40 мин соответственно. Далее ампулы разбивали на мелкие куски и содержимое ампул растворяли в 100-кратном избытке ацетона, содержащего 0,1% ионола (ингибитор). Полимер выделяли через 3–4 ч путем осаждения метиловым спиртом с последующей сушкой в вакууме при 20°. Анализ ММР полученных образцов выполнен методом ГПХ на приборе «Woters-501», хроматографические колонки заполнены стирогелем 10^3 – 10^5 Å.

На рисунке представлены хроматограммы ПММА и полибутилметакрилата, различающиеся способами остановки процесса полимеризации. Видно, что при остановке процесса полимеризации первым способом фор-



Хроматограммы образцов ПММА (а) и полибутилметакрилата (б). Номера кривых соответствуют номерам ампул

ма ММР унимодальна, в то время как ММР продуктов, полученных в ампулах 2 и 3, бимодальны. Форма ММР последних образцов аналогична форме ММР продуктов, описанных в работах [1, 2].

Отмеченные различия в форме ММР продуктов полимеризации указывают на то, что в области гель-эффекта полимеризация АМА происходит с заметной скоростью даже при комнатной температуре. Это обстоятельство находит подтверждение в работе [8], где делались успешные попытки «заморозить» радикалы. В свете указанного изменения формы ММР в области гель-эффекта становится более убедительным высказанное в виде предположения объяснение формы ММР [9], обусловленное раздельным протеканием реакций бирадикального обрыва макрорадикалов и передачей цепи на мономер.

Обнаруженный нами эффект — влияние на форму ММР ПАМА способа остановки полимеризации носит принципиальный характер: его необходимо учитывать как при построении теории гель-эффекта, так и при рутинной работе с полимеризующимися алкилметакрилатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Balke S. T., Hamilec A. T. J. Appl. Polymer Sci.*, 1975, v. 17, № 3, p. 905.
2. *Smith W. B., May J. A., Kim C. W. J. Polymer Sci. A-2*, 1966, v. 4, № 3, p. 365.
3. *Cardenas J. N., O'Driscoll K. F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1977, v. 15, p. 2077.
4. *Самарин А. Ф., Дьячков А. И., Штаркман В. П. Высокомолек. соед. Б*, 1983, т. 23, № 7, с. 480.
5. *Казанская В. Ф., Беляев В. М., Смирнова С. В., Иванова Э. И. Высокомолек. соед. Б*, 1971, т. 13, № 6, с. 448.
6. *Boots H. M. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1982, v. 20, № 9, p. 1695.
7. *Soh S. K., Sundberg D. C. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1982, v. 20, № 5, p. 1299.
8. *Ефимов А. Л., Дьячков А. И., Кучаков С. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б*, 1982, т. 24, № 2, с. 83.
9. *Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Будтов В. П. Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, № 1, с. 43.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
18.VI.1984

УДК 541.64:539.199

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ПОДВИЖНОСТИ МАЛОЙ МОЛЕКУЛЫ-ЗОНДА, ВНЕДРЕННОГО В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

*Балабаев Н. К., Неелов И. М., Даринский А. А.,
Готлиб Ю. Я.*

В настоящее время получили распространение методы исследования молекулярного движения, использующие «меченные» полимеры и низкомолекулярные зонды, внедренные в полимерную матрицу (ЭПР, поляризованная люминесценция). В методе спинового зонда в ЭПР из анализа параметров подвижности стабильного нитроксильного радикала делаются выводы о локальной подвижности самой матрицы. Однако подвижность радикала определяется не только свойствами среды, но и параметрами зонда — его геометрическими размерами, формой, ММ и т. п. В ряде работ [1, 2] исследовано влияние размеров и массы радикала-зонда на характеристики его поступательной и вращательной подвижности в полимерной матрице. Оказалось, что определяющим фактором является объем зонда, в то время как вариация массы (при постоянном объеме зонда) практически не влияет на его подвижность.