

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ДО ВЫСОКИХ
КОНВЕРСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ЕГО ЛИНЕЙНОГО ДИМЕРА**

Наволокина Р. А., Сорокина Г. Н., Зильберман Е. Н.,
Штаркман Б. П., Шарай Е. В.

Свободнорадикальная полимеризация MMA при повышенных температурах сопровождается образованием олигомерных продуктов — линейных и циклических димеров, тримеров и т. д. [1, 2]. Показано [1], что в наибольшем количестве образуется диметиловый эфир гексен-1-дикарбоновой-2,5 кислоты (ДЭГК), способный к участию в радикальной гомо- и сополимеризации, причем относительная реакционная способность (ОРС) его r_2 значительно ниже, чем MMA (r_1) и составляет $0,33 \pm 0,05$ при $r_1 = 1,79 \pm 0,5$ [2]. Однако кинетические параметры сополимеризации известны [3] лишь для начального периода реакции (низких конверсий). В настоящей работе ставилась цель выяснить, меняются ли величины ОРС для MMA и ДЭГК в зависимости от меняющихся свойств среды при возрастании конверсии до высоких значений, и установить влияние ДЭГК на кинетику полимеризации MMA, в частности на гель-эффект, а также на свойства образующегося полимера.

Использовали MMA (ГОСТ 20370-74) с содержанием основного вещества 99,94%; ДЭГК, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3$, полученный нагреванием MMA под давлением при 498 К [1] и очищенный двукратным фракционированием под вакуумом, с содержанием основного вещества 99,5%; пероксид лауроила (ПЛ) квалификации ч. (ТУ 6-01-464-74); глицерин ч.д.а. (ГОСТ 6259-75).

Сополимеризацию исследовали ампульным способом.

Анализ реакционных смесей осуществляли на хроматографе «Цвет-2» с использованием газожидкостного варианта разделения и ионизационно-пламенного детектора. Применили стеклянную колонку длиной 0,8 м, диаметром 3 мм, заполненную хроматоном-N-AW с нанесенной на него в количестве 15% жидкой фазой (реоплекс-400). Температура испарителя 483, термостата 393 К; расход водорода, воздуха и газа-носителя (азота) 2, 20 и 4 $\text{dm}^3/\text{ч}$. Методом абсолютной калибровки определяли содержание ДЭГК в реакционной смеси, разбавленной MMA до концентрации в пределах 0,1–1,0%. Погрешность определения ± 3 от %.

Средний состав сополимера определяли из материального баланса на основании экспериментальных данных о составе мономерной смеси в начальный и текущий момент реакции и общей конверсии мономеров в полимер, определяемой бромометрическим титрованием. «Мгновенный» состав сополимера определяли методом дифференцирования кинетических кривых убыли мономеров [4].

Величины r_1 и r_2 определяли по линеаризованному уравнению состава.

Сополимер выделяли двукратным высаждением гексаном из ацетона.

Таблица 1

Определение K_{12} и K'_{12} при $V_0=2,11 \text{ см}^3$ (343 К)

$[M_1]$, мол. доли	Δh , см	S , cm^2	x , мол. %	K_{12}	P_{11}'	P_{22}'	P_{12}'	K'_{12}
0,349	0,3	0,0299	2,50	0,1699	0,2609	0,1699	0,5692	0,1413
0,299	0,3	0,0251	2,07	0,1727	0,2096	0,2156	0,5748	0,1560
0,253	0,3	0,0254	2,41	0,1500	0,1644	0,2681	0,5675	0,1250
Среднее: 0,1408								

Кинетику сополимеризации MMA (M_1) и ДЭГК (M_2) в блоке, инициированную ПЛ (0,4%), изучали в дилатометрах вместимостью 10 cm^3 при $343 \pm 0,2$ К, помещая в них по 2 cm^3 реакционной смеси определенного состава. В качестве «запирающей» жидкости применяли глицерин. Расчет конверсии (в мол. %) вели по формуле [5]

$$x = \Delta h S \cdot 100 / (V_0 K_{12}), \quad (1)$$

где Δh — изменение уровня глицерина в капилляре, см; S — площадь сечения капилляра, cm^2 ; V_0 — объем исходной смеси мономеров при температуре опыта, cm^3 ; K_{12} — общий фактор контракции.

По методу работы [5] определили K_{12} на основании величин ОРС и факторов контракции MMA (0,2511) и ДЭГК (0,1410) [2], найдя предварительно состав мономерной смеси (0,25–0,35 мол. долей MMA), соответствующий максимальной вероятности образования связей M_1-M_2 и M_2-M_1 (P_{12}') при минимальных вероятностях образования связей M_1-M_1 (P_{11}') и M_2-M_2 (P_{22}'). Серия трех опытов (табл. 1) позволила на основании данных об общей конверсии, не превышающей 3%, из уравнения (1) вычислить значения K_{12} , соответствующие указанным составам мономерной смеси, и рассчитать фактор контракции чередующейся ступени роста цепи K_{12}' (по уравнению (2))

$$K_{12}' = [K_{12} - (K_{11}P_{11}' + K_{22}P_{22}')]/P_{12}' \quad (2)$$

Величины K_{12} , применяемые в расчетах по уравнению (1), для разных составов мономерной смеси вычислили из уравнения (2), считая K_{12}' независимым от состава мономерной смеси [5].

Относительную вязкость η_{sp}/η_0 растворов сополимеров в хлороформе (0,06 г полимера в 20 см³ растворителя) определяли в вискозиметре Уббелоде с диаметром

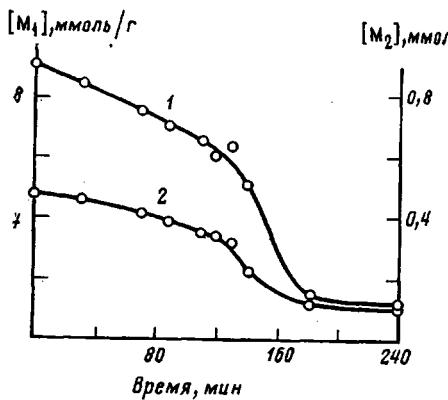


Рис. 1

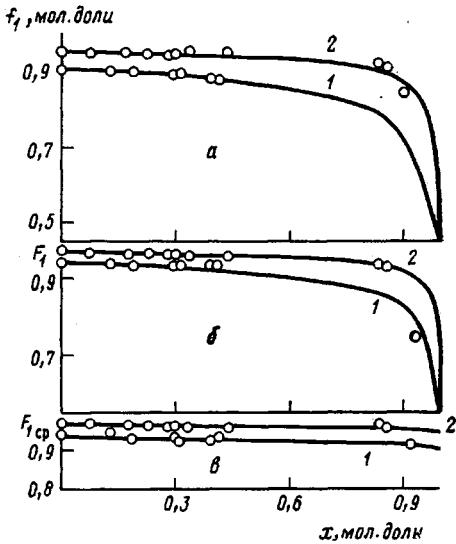


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентраций мономеров M_1 (1) и M_2 (2) в реакции их сополимеризации при 343 К и исходном мольном соотношении 95:5 в присутствии 0,4% ПЛ

Рис. 2. Зависимость состава мономерной смеси f_1 (а), «мгновенного» F_1 (б) и среднего $F_{1\text{ср}}$ (в) составов сополимера M_1 с M_2 от конверсии. $(f_1)_0=0,90$ (1) и 0,95 (2). Линии – расчет по r_1 и r_2 , точки – эксперимент

капилляра $0,4 \pm 0,05$ мм при $298 \pm 0,5$ К. Термомеханические кривые снимали методом порошковой термомеханики [6]. Полимер уплотняли при комнатной температуре давлением 25 МПа в течение 20 мин. Зависимость деформации от температуры определяли при постоянном рабочем давлении 3,1 МПа.

Оценка ОРС при начальных (4–8%) конверсиях и содержании MMA в исходной смеси мономеров от 0,196 до 0,981 мол. доли дала величины $r_1=1,71 \pm 0,04$ и $r_2=0,32 \pm 0,05$, что находится в согласии с литературными данными [2]. Глубокая сополимеризация мономеров была изучена при мольном содержании MMA в исходной смеси 0,90 и 0,95 мол. доли. Типичные кинетические кривые приведены на рис. 1. Состав мономерной смеси, «мгновенный» и средний составы сополимера в зависимости от конверсии представлены на рис. 2. Видно, что данные, полученные экспериментально и расчетом на основании приведенных выше величин ОРС, практически совпадают, т. е. найденные величины r_1 и r_2 описывают сополимеризацию MMA и ДЭГК до высоких конверсий (92%). Это согласуется с представлениями [4] о реакционных способностях мономеров, не образующих специфических ассоциатов. В реакции полимеризации MMA и ДЭГК r_1 и r_2

не меняются в течение всего процесса, включая период самоускорения, когда проявляется гель-эффект. Следует отметить, что в работах [7, 8] при сополимеризации MMA со стиролом, так же не способным к специфической сольватации, отмечается отклонение реакционных способностей мономеров от начальных величин на стадии гель-эффекта.

Исследование кинетики сополимеризации MMA с ДЭГК (рис. 3) в широком интервале мольных соотношений мономеров показало, что даже небольшие количества ДЭГК приводят к замедлению реакции, смещению и сглаживанию гель-эффекта, т. е. ДЭГК проявляет свойства слабого ингибитора.

Исследование свойств сополимеров, полученных в сериях опытов с разным соотношением мономеров в исходной мономерной смеси, показало

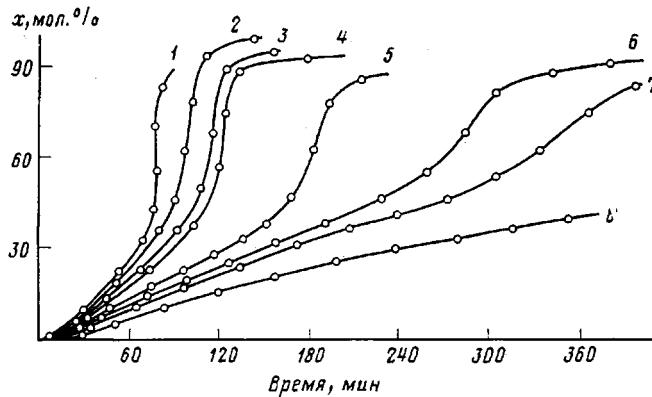


Рис. 3. Кинетические кривые реакции сополимеризации MMA с ДЭГК при 343 К и разных мольных соотношениях мономеров в присутствии 0,4% ПЛ. Содержание ДЭГК в исходной смеси, мол. доли: 1 - 0; 2 - 0,02; 3 - 0,04; 4 - 0,05; 5 - 0,10; 6 - 0,15; 7 - 0,25; 8 - 0,30

(табл. 2), что с увеличением количества ДЭГК в исходной мономерной смеси (в пределах от 0 до 30 мол. %) при конверсиях 83–95% наблюдается понижение относительной вязкости раствора полимера, вероятно, обусловленное возрастанием передачи цепи на ДЭГК (C_s больше, чем на MMA [2]), а также предпочтительностью перекрестного обрыва. Понижение ве-

Таблица 2

Свойства сополимера в зависимости от состава

$(f_1)_0$	x , мол. %	$F_{1\text{cp}}$	$\eta_{\text{отн}}$	T_c°	T_T°
1,000	95,0	1,000	2,15–2,20	105–110	230–235
0,990	94,8	0,996	2,17	108	232
0,950	90,6	0,958	2,08	100	232
0,900	91,8	0,917	1,89	82	202
0,800	86,0	0,824	1,65	74	177
0,700	83,4	0,747	—	60	144

личин температур стеклования и течения, наблюдаемое при увеличении содержания звеньев ДЭГК в сополимере (табл. 2), обусловлено тем, что звенья ДЭГК в сополимере служат его внутренним пластификатором.

Таким образом, ДЭГК – продукт димеризации MMA оказывает существенное влияние на кинетические параметры полимеризации MMA и свойства образующегося полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Albisetti C. J., England D. C., Hogsed M. J., Joyce R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 2, p. 472.
2. Brand E., Stickler M., Meyerhoff G. Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 4, S. 913.
3. Stickler M., Meyerhoff G. Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 1, S. 131.
4. Зильберман Е. И., Наволокина Р. А., Куварзина О. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2006.
5. Баерас Г. И., Гедрайтис Р. Г., Кашкин А. В., Салучка С. Ф. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2626.
6. Аржаков С. А., Зайнуллин С. З., Штаркман Б. П. Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 1, с. 181.
7. Johnson M., Karmo T. S., Smith R. R. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 6, p. 409.
8. Dionisio J. M., O'Driscoll K. F. Polymer Letters, 1979, v. 17, № 11, p. 701.

Дзержинский филиал
Горьковского политехнического института
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
24.VII.1985

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ СОПОЛИАМИДА, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Маненок Г. С., Артамонов В. А., Шингель И. А.,
Прокопчук Н. Р.

В ряде работ [1–4] показано, что структура и свойства изделий, полученных из растворов полимеров, существенно зависят от природы растворителя, так как концентрированные растворы уже содержат структуры весьма схожие с простыми типами структур твердых полимеров [5].

В настоящей работе изучено влияние муравьиной кислоты и ее смесей с водой, глицерином и диформином (диформиатом глицерина) на структуру и механические свойства пленок сополиамида, сформованных из соответствующих растворов.

Исследуемый в работе полимер является продуктом совместной поликонденсации ε-капролактама и соли адипиновой кислоты с гексаметилендиамином. Средне-численная молекулярная масса M_n нефракционированного образца сополиамида, определенная по концевым группам [6], равна $1,5 \cdot 10^4$, средневесовым M_w , определенная методом светорассеяния в спиртовом растворе насыщенного CaCl_2 , составляет $2,8 \cdot 10^4$. Для исследования использовали образцы полимера в виде пленок, полученных мокрым формированием из 20 вес.% растворов с последующей отмыкой от растворителя водой и высушиванием при комнатной температуре. Для ИК-спектрографических измерений получали пленки толщиной 6,7 и 12–15 мкм, для остальных 70–100 мкм.

В качестве растворителей использовали 99 вес.% муравьиная кислота (ч.д.а.) и ее смеси с водой, глицерином и диформином в соотношении 66:34. Как показано в работе [7], смесь HCOOH – глицерин является многокомпонентной и содержит $\text{HCOOH} \sim 47$ мол.% (40 вес.%), сложные эфиры кислоты с глицерином: α - и β -моноформины, α , α' - и α , β -диформины и следы триформина (в сумме $\sim 21,5$ мол.%), глицерин ~ 1 мол.% и воду ~ 30 мол.%. Из форминов преобладают α -моно- и α , α' -диформины. Глицерин (ч.) очищали вакуумной перегонкой. Диформин, полученный по методике [8], состоял в основном из α , α' -диформина и содержал в качестве примесей моно- и триформины (~ 10 мол.%).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 (щелевая программа 3,8, условия регистрации 64/4/10) в области 400–4000 cm^{-1} . Интегральные интенсивности полос поглощения определяли весовым методом. Под интегральной интенсивностью подразумевается площадь пика, ограниченная соответствующим интервалом волновых чисел и определенная весовым методом.

Кривые ДТА снимали на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-103 на воздухе со скоростью повышения температуры 5 град/мин. Навески образцов составляли