

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдберг М. М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М., 1972. 344 с.
2. Цепалов В. Ф. // Завод. лаб. 1964. Т. 30. № 1. С. 111.
3. Салистый С. М., Красноваева В. С., Сухов В. Д., Могилевич М. М. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1979. Т. 22. № 9. С. 1100.
4. Mayo F. R., Miller A. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2493.
5. Могилевич М. М., Сухов В. Д., Яблонский О. П. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1355.
6. Mayo F. R., Miller A. A., Russel G. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2500.
7. Салистый С. М., Плисс Е. М., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1966.
8. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л., 1977. 173 с.

Черниговский филиал Киевского
политехнического института

Поступила в редакцию
26.1.1986

УДК 541.64:539.26

ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В МЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ВСЛЕДСТВИЕ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Зорин А. Д., Умилин В. А., Тайнов А. В., Щуров А. Ф.,
Грачева Т. А., Емельянов Д. Н.

Известно, что глубокая очистка веществ влияет на их физико-химические свойства [1]. Степень чистоты мономеров влияет на их реакционноспособность [2]. Один из перспективных методов глубокой очистки ММА — направленная кристаллизация [3]. Однако при этом в результате фазового перехода жидкость — твердое тело в системе происходят необратимые структурные изменения. Методом лазерной ультрамикроскопии [4] нами было установлено, что в жидком ММА, подвергнутом кристаллизации, резко увеличивается число центров рассеяния света. Структурные неоднородности мономера отрицательно сказываются на оптических свойствах синтезированного на его основе ПММА. О структурных неоднородностях в массе полимеризующегося ММА говорилось в работах [5, 6], о постадийности структурообразования в этой системе — в работе [7]. Было интересно исследовать влияние кристаллизации на появление структурной неоднородности в жидком ММА различной степени чистоты и в полученном на его основе ПММА.

В качестве исходного продукта использовали ММА по ГОСТ 20370-74. Содержание примесей органических веществ в нем приведено в таблице. Анализ осуществляли газохроматографическим методом [3]. Кроме этого, в исходном ММА было зафиксировано две неидентифицированные примеси с концентрацией на уровне $1 \cdot 10^{-2}$ вес. %. Очистку ММА проводили на стеклянной ректификационной насадочной колонне длиной 1,5 м и диаметром 18 мм. Эффективность колонны в отборном режиме при флегмовом числе 30 составляла 15 теоретических ступеней разделения. В результате разгонок были получены образцы очищенного незамороженного мономера, отобранные на разных стадиях очистки. Неидентифицированных примесей в них найдено не было.

Ниже приведено содержание примесей ($\times 10^4$) в неочищенном (в числителе) и очищенном (в знаменателе) незамороженных образцах ММА (в вес. %).

| Метанол | Ацетон | Метил- акрилат | Метили- зобути- рат | Этилме- такрилат | Метил- α - оксизобу- тират | Вода |
|--------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------|---|---------------------------|
| — 5 — 1-2 | — 40 000 — 2-6 | — 5 — <1 | — 100 — 10-60 | — 1 — <1 | — 1 — <1 | — 1000 — 100-200 |

Для наблюдения структурных неоднородностей в мономере и в твердом полимере использовали метод малоуглового рентгенографии. Этот метод позволяет из угловой зависимости интенсивности рассеянного рентгеновского излучения вблизи первичного пучка определить размеры, форму и концентрацию областей неоднородности электронной плотности различными от 10–20 до нескольких тысяч ангстрем. Регистрацию малоугловых рентгенограмм осуществляли на установке КРМ-1 с коллимацией первичного пучка по схеме Кратки, излучение $CuK\alpha$ монохроматизировали с помощью Ni-фильтра. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния приводили к условиям точечной коллимации. При интерпретации данных и расчете структурных характеристик использовали теории Гинье и Порода [8]. Образцы исходного и очищенного по указанной выше методике MMA исследовали при 20° (образцы I и II соответственно) и после кристаллизации при -60° (неочищенный замороженный I₃ и очищенный замороженный II₃).

Характерные для каждого образца кривые малоуглового рассеяния приведены на рис. 1. Все исследованные образцы представляют собой системы, в которых размер неоднородностей различен и меняется от 40–50 до 600–700 Å. На рентгенограммах на фоне диффузационного рассеяния

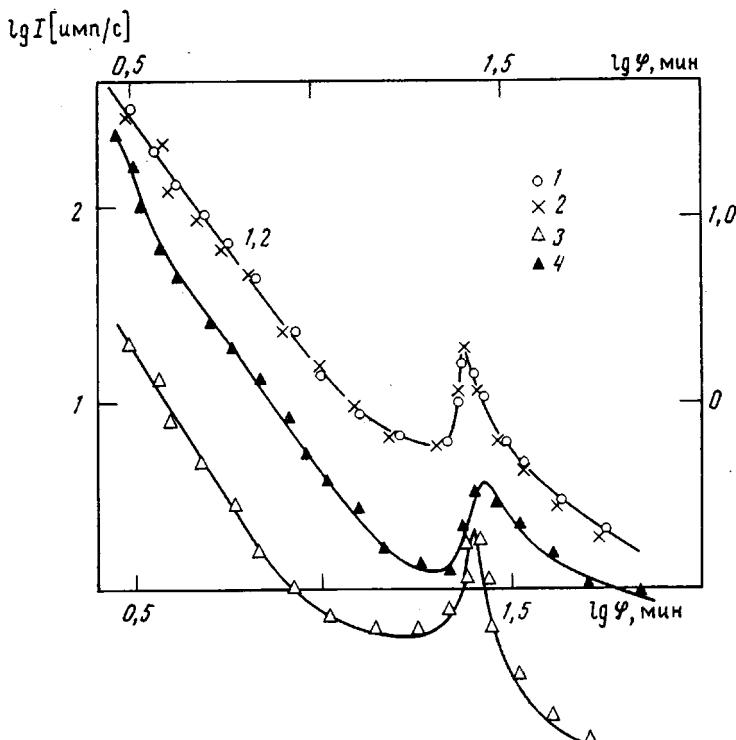


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния образцов I (1), I₃ (2), II (3), II₃ (4)

наблюдается дискретный максимум, расположенный в интервале 20–40 угл. мин. Дискретную компоненту малоуглового рентгеновского рассеяния следует понимать как проявление ближнего порядка в надмолекулярной структуре жидкого мономера, т. е. между рассеивающими неоднородностями существует наиболее вероятное расстояние. Величина вероятного расстояния, оцененная по формуле Вульфа – Брэгга, составляет в среднем 200 Å.

Как видно из рис. 1, кривые малоуглового рассеяния для образцов I и I₃ промышленного MMA полностью совпадают. Следовательно, фазовый переход жидкость – твердая фаза – жидкость не влияет на изменение структурной неоднородности мономера. Для всех образцов очищенного MMA, подвергнутых кристаллизации, интенсивность рассеяния увеличивается. Рост интенсивности диффузного рассеяния свидетельствует о том,

что кристаллизация вызывает увеличение концентрации рассеивающих неоднородностей в высокочистом мономере. Одновременно происходит уширение дискретного максимума, т. е. наблюдается тенденция нарушения ближнего порядка в расположении рассеивающих неоднородностей. Усиление структурной неоднородности высокочистого MMA в результате кристаллизации оказывает влияние на структуру и оптические свойства синтезированного на его основе ПММА.

Образцы ПММА II имеют однородную структуру. Малоугловое рассеяние в них, вероятно, обусловлено лишь тепловыми флуктуациями плотности и концентрации. Структура ПММА, синтезированного из образцов II₃, более неоднородна, интенсивность малоуглового рассеяния полимера сравнима с интенсивностью рассеяния исходного мономера (рис. 2). При этом на большеугловой рентгенограмме ПММА, полученного из образца II₃, значительно уменьшается интенсивность аморфного гало и появляются дифракционные максимумы, соответствующие углам $2\theta=5,7$ и $10,3^\circ$, т. е. в полимере образуются упорядоченные (квазикристаллические) области.

Анализ полученных результатов показывает, что при кристаллизации в высокочистом MMA появляются включения, интенсивно рассеивающие рентгеновское излучение. Вероятная причина появления этих крупных рассеивающих центров — возникновение полимерной стереорегулярной

компоненты. Предположительный механизм ее зарождения может быть объяснен образованием радикалов при кристаллизации MMA высокой чистоты, инициирующих полимеризацию. Радикалы могут возникать на гранях кристаллов в силу значительных механических перенапряжений в кристаллической решетке. Полимеризация приводит к появлению стереорегулярных макромолекул очень большой ММ. Повторная кристаллизация вызывает дальнейшее укрупнение полимерных образований, что подтверждается данными малоуглового рассеяния.

Вероятной причиной совпадения хода и значения кривых малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов неочищенного MMA I и I₃ является наличие в неочищенном мономере химических примесей, ингибирующих процесс полимеризации.

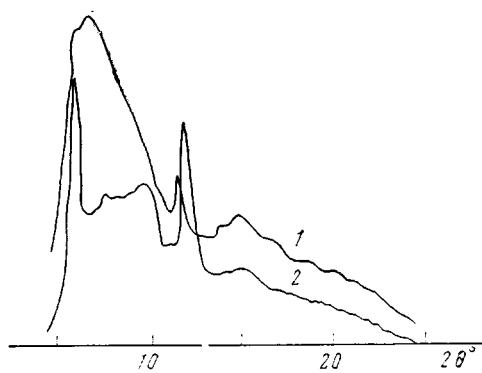


Рис. 2. Рентгенограммы ПММА, синтезированного из образцов высокочистого MMA II (1) и I₃ (2)

углового рентгеновского рассеяния для образцов неочищенного MMA I и I₃ является наличие в неочищенном мономере химических примесей, ингибирующих процесс полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Девятых Г. Г., Елиев Ю. Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М., 1981. 320 с.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. 616 с.
3. Зорин А. Д., Тайнов А. В., Карабанов Н. Т., Николаева М. В., Шапошникова Н. Ю., Умилин В. А. // Получение и анализ чистых веществ. Горький, 1985. С. 53.
4. Шурев А. Ф., Грачева Т. А., Крылов В. А., Шипунов В. А., Лазукина О. П., Голубев А. В. // Получение и анализ чистых веществ. Горький, 1982. С. 66.
5. Juud R., Crist B. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1980. V. 18. P. 717.
6. Дьячков А. И., Ефимов А. Л., Ефимов Л. И., Бугрова Т. А., Зубов В. П., Самарин А. Ф., Артемичев В. М., Катанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2176.
7. Emelyanov D. N., Smetanina I. Je., Vinogradov G. V. // Rheol. Acta. 1982. V. 21. P. 280.
8. Стеттэн В. // Новейшие методы исследования полимеров. М., 1966. 264 с.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном университете

Поступила в редакцию
28.I.1987