

ны характеристической вязкости ПС $[\eta]$ изменялись в 1,5 и A_2 — в 2 раза.

Для исследованных полимеров величина $Y = \frac{c_0}{A_2} \frac{\mu_p}{\mu_\pi \epsilon}$ (здесь μ_π , μ_p и ϵ — соответственно дипольные моменты полимера, растворителя и диэлектрическая постоянная последнего) инвариантна для растворителей сходной химической структуры в отношении содержания или отсутствия группы $\text{—C}\begin{smallmatrix}\parallel\\=\end{smallmatrix}\text{O}$. Так, для растворов ПС в ДМФА и МЭК $Y=0,41$, тогда как в

бутилхлориде — 0,77. Для ПНМА в дихлорэтане и 1,4-диоксане $Y=0,20$, а в ацетофеноне $Y=0,29$. Таким образом, свойства растворителя по отношению к полимеру (наряду с величиной $[\eta]$) могут получить еще одно численное выражение.

На примере ПС установлено также, что для неполярного (слабополярного) полимера в неполярных растворителях отношение c_0/A_2 является инвариантом, в данном случае $c_0/A_2=0,93$. Для ПС в полярных растворителях и для ПНМА постоянство c_0/A_2 не имеет места (рисунок). Отметим, что при этом наклон графиков $A_2=f(c_0)$ у полярного полимера ПНМА значительно меньше, чем у слабополярного ПС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Барановская И. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 533.
2. Эскин В. Е., Барановская И. А., Худайбердиеев У. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 364.
3. Eskin V. E., Baranovskaya I. A., Khudaiberdiev U. S. // Polymer J. 1986. V. 18. № 11. P. 795.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1987

УДК 541(127+64) : 542.952

ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ И МОНОМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛА

Махаева Е. Е., Лачинов М. Б., Стародубцев С. Г.,
Кабанов В. А.

Полимерные материалы, получаемые трехмерной радикальной полимеризацией, находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Редкосшитые полимеры на основе метакриловых эфиров являются основными материалами для изготовления гидрофильных контактных линз. В ряде работ рассматривается радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии небольшого количества диметакрилата этиленгликоля [1–8].

Цель настоящей работы — исследование влияния природы и концентрации сшивющего агента на кинетику радикальной полимеризации ряда алкилметакрилатов в массе: метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата (БМА), октилметакрилата (ОМА) и монометакрилата этиленгликоля (МЭГ). В качестве сшивющего агента использовали диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) и диметакрилат тетраэтиленгликоля (ТГМ-4), длина мостиков между двойными связями которых сопоставима с длиной боковых заместителей изучаемых мономеров.

Полимеризацию проводили в ампулах диаметром 3 мм в атмосфере аргона. Для полимеризации использовали свежеперегнанные мономеры. Инициатором служила перекись бензоила (ПБ), перекристаллизованная из хлороформа. Кинетические измерения проводили на микрокалориметре ДАК-1-1а в изотермическом режиме при 60 и 80°. Из экспериментальных зависимостей скоростей тепловыделения от продолжительности реакции, полученных при полимеризации всех изученных мономе-

ров, рассчитывали зависимости конверсии от времени (интегральные кинетические кривые) и приведенные скорости полимеризации от конверсии (дифференциальные кинетические кривые).

Интегральные кинетические кривые для всех рассмотренных систем имеют S-образный вид, типичный для полимеризации с ярко выраженным гель-эффектом. За начальным линейным участком следует резкое возрастание конверсии и постепенный выход на предельное значение. Предельная конверсия при полимеризации MMA при 60° по результатам работы составляет ~90%, полимеризация БМА и ОМА доходит практически до 100% превращения.

Полимеризация БМА при добавлении сшивающего агента (ДМЭГ) и температуре 60° сопровождается образованием белых хлопьев, т. е. протекает гетерофазно; при увеличении температуры до 80° полимеризация БМА в присутствии ДМЭГ протекает без образования неоднородностей.

Значения теплот полимеризации ΔH для изученных систем совпадают со значениями ΔH для данных мономеров в системах, не содержащих сшивающего агента [9] и составляют 57,4 для MMA, 58,03 для БМА и 59,5 КДж/моль для ОМА.

Начальный участок на дифференциальных кинетических кривых радикальной полимеризации метакрилатов является стационарным. Введение в систему сшивающего агента до 0,05 моль/л практически не влияет на начальную скорость полимеризации, которая в исследуемом ряду мономеров изменяется следующим образом: MMA < БМА < МЭГ ≈ ОМА, т. е. зависит лишь от природы бокового заместителя в молекуле мономера и не зависит от присутствия сшивающего агента. Это, по-видимому, связано с тем, что как и при полимеризации без сшивающего агента реакция обрывается контролируется сегментальной подвижностью цепей.

Далее следует переходная область начала автоускорения. Характеристические конверсии начала автоускорения q_a определяли по перелому зависимости логарифма приведенной скорости полимеризации от конверсии [10]. При полимеризации MMA наблюдается линейное снижение q_a при увеличении относительного содержания сшивающего агента, причем природа последнего (ДМЭГ или ТГМ-4) практически не влияет на характер зависимости q_a во всем исследованном интервале концентраций добавки. Зависимости q_a от концентрации сшивающего агента при полимеризации ОМА имеют более сложный вид, чем в случае MMA (рис. 1). При концентрациях, больших 10^{-3} , наблюдается линейное снижение q_a , причем природа сшивающего агента влияет на темп уменьшения q_a ; при меньших концентрациях сшивающего агента наблюдается более резкое изменение q_a , а его природа заметно не влияет на изменение q_a .

При полимеризации БМА как при 60°, так и при 80° также наблюдается снижение q_a с увеличением концентрации ДМЭГ (рис. 1).

При полимеризации MMA конверсия начала автоускорения во всем исследованном интервале концентраций сшивающего агента, как и для систем без сшивающего агента, оказывается ниже, чем для БМА ($T=60^\circ$) и ОМА. При заданном содержании ДМЭГ величина q_a имеет минимальное значение в ряду изученных мономеров для МЭГ, поскольку в данном случае дополнительно образуется сетка водородных связей из гидроксильных групп заместителя мономера.

Таким образом, конверсия начала автоускорения линейно уменьшается с увеличением концентрации бифункционального соединения по закону $q_a = A - B([CA]/[M])$, где [CA] и [M] – концентрации сшивающего агента и мономера соответственно. Значения коэффициентов A и B для изученных систем приведены в таблице.

Из полученных зависимостей $q_a = q_a [CA]$ следует, что темп уменьшения q_a , характеризующий эффективность действия сшивающего агента, в исследованном ряду мономеров практически не зависит от природы последнего.

На втором участке дифференциальных кинетических кривых наблюдается линейный участок резкого увеличения приведенной скорости полимеризации с конверсией. В рамках гомогенной модели полимеризации его обычно связывают с падением скорости реакции обрыва при незначительном изменении скоростей инициирования и роста цепи. При этом переход от стационарного участка к автоускорению объясняют изменением механизма диффузационного контроля реакции обрыва цепи (переход в область диффузационного контроля трансляционной подвижности цепей). Следует отметить, что тангенс угла наклона резкого возрастания зависимости логарифма приведенной скорости полимеризации от конверсии α не зависит

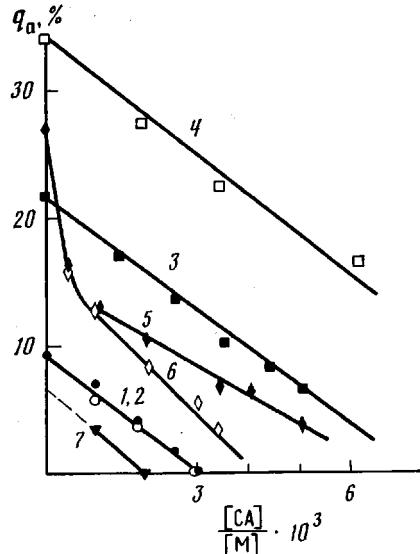


Рис. 1

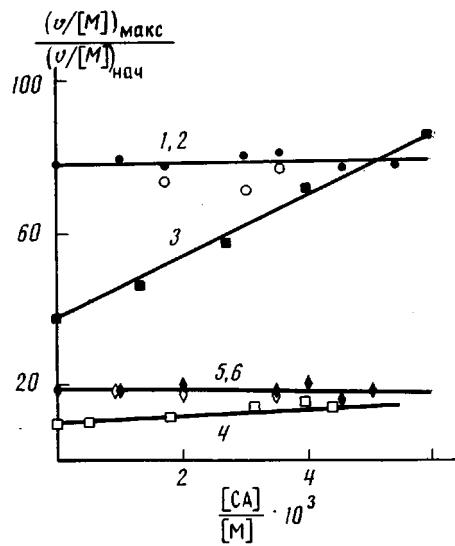


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии начала автоускорения q_a от соотношения $[CA]/[M]$ для систем MMA – ДМЭГ (1), MMA – ТГМ-4 (2), БМА – ДМЭГ (3), БМА – ДМЭГ ($T=80^\circ$) (4), ОМА – ДМЭГ (5), ОМА – ТГМ-4 (6) и МЭГ – ДМЭГ (7). Здесь и на рис. 2 $[ПБ]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=60^\circ$

Рис. 2. Зависимость отношения максимальной приведенной скорости полимеризации к начальной приведенной скорости от соотношения $[CA]/[M]$ для систем MMA – ДМЭГ (1), MMA – ТГМ-4 (2), БМА – ДМЭГ (3), БМА – ДМЭГ ($T=80^\circ$) (4), ОМА – ДМЭГ (5) и ОМА – ТГМ-4 (6)

от концентрации бифункционального соединения и постоянен для каждой системы: для MMA $\alpha=0,042 \pm 0,004$, для БМА ($T=80^\circ$) $0,019 \pm 0,002$, для ОМА $0,019 \pm 0,002$ и для МЭГ 0,03. Таким образом, для всех исследованных систем приведенная скорость полимеризации на этом участке может быть выражена как

$$(v/[M])_{q>q_a} = (v/[M])_{\text{нач}} \cdot 10^{\alpha(q-q_a)}$$

В случае гетерофазной полимеризации системы БМА – ДМЭГ при 60° при $q > q_a$ начинают образовываться белые хлопья. Тангенс угла наклона резкого увеличения логарифма приведенной скорости полимеризации от конверсии при этом возрастает с повышением концентрации ДМЭГ.

Интенсивность гель-эффекта, выраженная как отношение максимальной приведенной скорости полимеризации к начальной, для MMA, БМА ($T=80^\circ$) и ОМА мало зависит от концентрации сшивющего агента (рис. 2). При полимеризации системы БМА – ДМЭГ ($T=60^\circ$) интенсивность гель-эффекта растет при увеличении концентрации ДМЭГ (рис. 2), что, вероятно, связано с гетерогенным характером полимеризации.

Из полученных данных следует, что в случае гомогенной полимеризации образование (в дополнение к сетке зацепления) сетки, сформированной за счет химических связей, заметно не влияет на кинетические параметры полимеризации — начальную скорость и темп нарастания гель-эффекта, а лишь сокращает начальный стационарный участок.

На третьем участке кинетической кривой — области автоторможения — реакция роста цепи переходит в диффузионно-контролируемую область. При этом величина приведенной скорости полимеризации проходит через

Значения коэффициентов *A* и *B* в уравнении, связывающем конверсию начала автоускорения процесса полимеризации с соотношением концентраций сшивющего агента и мономера в системе

Система	<i>A</i>	<i>B</i> · 10 ³	<i>T</i> °
MMA — ДМЭГ (ТГМ-4)	9	3	60
BMA — ДМЭГ	21	2,7	60
BMA — ДМЭГ	34	3	80
OMA — ДМЭГ *	12,5	2,5	60
OMA — ТГМ-4 *	12,5	4	60
MЭГ — ДМЭГ	6	3	60

* $[CA]/[M] > 10^{-3}$.

максимум и резко падает. Для всех рассмотренных систем степень превращения, при которой наблюдается максимум приведенной скорости полимеризации, слабо уменьшается с ростом концентрации бифункционального соединения. Предельная конверсия при полимеризации MMA и BMA при 60° несколько уменьшается с увеличением концентрации сшивющего агента, при полимеризации BMA (*T*=80°) и OMA не зависит от его содержания.

Из полученных кинетических закономерностей следует, что процесс формирования химической сетки при гомогенной радикальной полимеризации метакрилатов, когда концентрация сшивателя невелика, лишь накладывается на обычный процесс формирования сетки за счет физических зацеплений, никак не влияя на последний. В случае, когда введение сшивющего агента приводит к переходу от гомогенной к гетерогенной полимеризации (BMA — ДМЭГ, *T*=60°), образование неоднородностей сопровождается изменением кинетических параметров. При этом сшивющий агент действует подобно осадителю, что, естественно, сказывается и на процессе образования сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horie K., Otagawa A., Muraoka M., Mita I. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 2. P. 445.
2. Whitney R., Burchard W. // Makromolek Chem. 1980. B. 181. S. 869.
3. Gordon M., Roe R. // J. Polymer Sci. 1956. V. 21. P. 27.
4. Gordon M., Roe R. // J. Polymer Sci. 1956. V. 21. P. 57.
5. Walling G. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 1. P. 441.
6. Калечиц И. И., Зубов В. П., Кузьмин М. Г., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 576.
7. Hayden P., Melville H. // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. P. 215.
8. Эдельштейн О. А., Смирнов Б. Р., Грачев В. П., Королев Г. В. // Химия ароматических и непредельных соединений. Иркутск, 1971. С. 347.
9. Череп Е. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984. 146 с.
10. Schulz G., Harborth G. // Macromolek Chem. 1947. B. 1. S. 106.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт глазных болезней

Поступила в редакцию
14.VII.1987

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова