

5. Chow T. S. // Polymer Engng. Sci. 1984. V. 24. № 11. P. 915.
6. Sanchez I. C. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 10. P. 4204.
7. Boyer R. F. // Polymer Engng. Sci. 1968. V. 8. № 3. P. 161.
8. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. 272 с.
9. Boyer R. F. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1973. V. 7. № 3. P. 487.
10. Hirai N., Eyring H. // J. Polymer Sci. 1959. V. 37. № 1. P. 51.

Кабардино-Балкарский
государственный университет

Поступила в редакцию
1.IX.1987

УДК 541.64:542.952

АВТОУСКОРЕНИЕ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Налчаджян С. О., Асланян А. С.

Известно, что явление автоускорения (гель-эффект), характерное для радикальной полимеризации в гомогенных системах, наблюдается также при эмульсионной полимеризации (ЭП) [1, с. 128; 2, с. 129]. Считается, что автоускорение в гомогенной среде обусловлено уменьшением константы скорости обрыва, вызываемым повышением вязкости среды [1, с. 65; 3]. Систематические исследования этого явления привели к заключению, что автоускорение не может быть описано лишь на основе данных по изменению вязкости системы. Непосредственным параметром, определяющим начало автоускорения, является средняя степень полимеризации [4–7]. Решающее значение имеет образование пространственных структур [7], приводящее также к изменению механизма обрыва от квадратичного к линейному [5]. Кинетические данные обычно коррелируют с реологическими параметрами системы [6]. Отмечалось также влияние на кинетику автоускорения микронеоднородностей, возникающих при полимеризации [8].

Автоускорение при ЭП метилметакрилата проявляется при больших размерах полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) [9]; это обосновывается тем, что среднее число свободных радикалов в ПМЧ становится больше единицы и зависит от константы скорости их гибели вследствие роста вязкости среды. При инициировании ЭП водорастворимым инициатором на начальной стадии процесса наблюдается ускорение также за счет роста числа ПМЧ [10], которое накладывается на возможные изменения скорости, обусловленные кинетическими факторами. Преимущественное проявление последних следовало ожидать при инициировании маслорасторимыми инициаторами, при которых число ПМЧ существенно не изменяется по ходу процесса [11].

В данной работе изучали эффект автоускорения на начальной стадии (до 37,5% конверсии) полимеризации MMA, инициированной ПБ в эмульсионном растворе неионогенного эмульгатора – полиоксиэтилированной гексадеканоле (ОС-20) [2, с. 53], при 50°.

MMA очищали общепринятым способом. Технический ПБ был двукратно перекристаллизован из хлороформа. Эмульгатор составлял 3% от водной фазы; соотношение водной и органической фаз 2 : 1. Опыты проводили при следующих начальных концентрациях ПБ в MMA: $[ПБ]_0 = 0,1; 0,14; 0,3; 0,4$ и $0,6$ моль/л. Зависимость степени конверсии γ от времени t определяли методом дилатометрии. Средние диаметры ПМЧ, измеренные методом светорассеяния, находились в пределах 360–380 нм.

Полученные данные по зависимости γ от t были обработаны методом полиномиального регрессионного анализа [12], посредством которого кинетические кривые выражались эмпирическими уравнениями в виде полиномов (дисперсии адекватности находились в пределах $(1,6–2,7) \cdot 10^{-3}$). Это дало возможность определения скорости, а также других параметров, соответствующих любой точке кинетической кривой.

На рис. 1 приведена зависимость скорости полимеризации W при различных степенях конверсии от $\sqrt{[ПБ]_0}$. Полученная прямолинейная зависимость является признаком преобладания квадратичного механизма обрыва. Отношение скорости, соответствующей данной степени конверсии, к начальной (W/W_0), является количественной мерой ускорения процесса, которая тем больше, чем меньше концентрация инициатора (рис. 2). В случае гомогенных систем эта закономерность связывается с пониже-

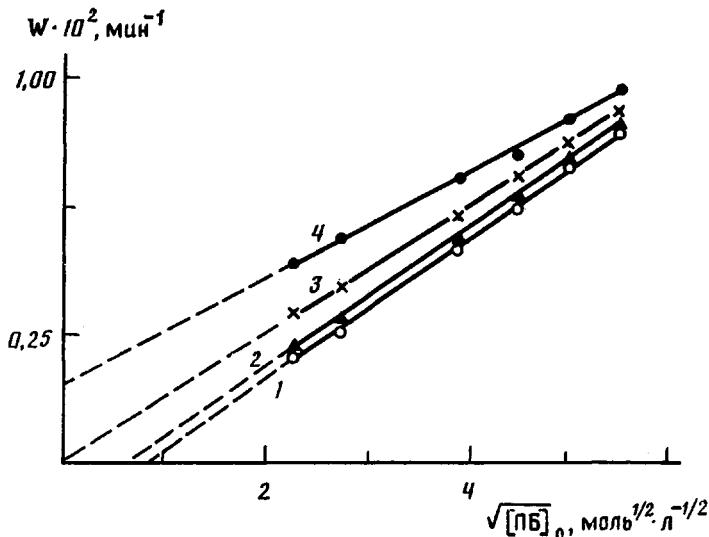


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от $\sqrt{[ПБ]_0}$ при степенях конверсии 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3) и 0,3 (4)

нием подвижности растущих радикалов вследствие роста вязкости среды [3], а согласно работам [6, 7], вследствие протекания процесса образования флюктуационной сетки зацеплений полимера в мономере. В изучаемой нами системе отношение W/W_0 является одновременно функцией степени превращения и продолжительности реакции и выражается следующей линейной зависимостью от этих параметров:

$$v/v_0 = 1,01 + 0,0493(\gamma t) \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции 0,9945; $v = (d\gamma/dt)/(1-\gamma)$ — приведенная скорость, а v_0 — ее начальное значение. Как видно из рис. 3, степень ускорения процесса $g = d(v/v_0)/dt$ растет пропорционально γ , и кривые, соответствующие разным концентрациям инициатора и, следовательно, разным степеням полимеризации полимера, располагаются близко друг к другу; небольшое возрастание темпа подъема кривой с ростом концентрации инициатора, а также уменьшение наклона с ростом γ объясняются приведенным ниже уравнением (6). Наблюдаемая пропорциональность степени ускорения (а не скорости) величине γ дает основание предполагать, что образующийся полимер претерпевает в системе такие изменения, которые сказываются на механизме элементарных актов полимеризации, приводя к ее ускорению. Проверка этой гипотезы осуществлялась путем корреляции экспериментальных данных по брутто-кинетическим уравнениям, выражающим выявляемую закономерность: превращение первоначально образуемого полимера по закону реакции первого порядка

$$d\delta/dt = \alpha(\gamma - \delta) \quad (2)$$

и изменение относительной приведенной скорости v/v_0 от состава по содержанию непревращенной и превращенной форм полимера линейным урав-

нением

$$v/v_0 = 1 + a(\gamma - \delta) + b'\delta \quad (3)$$

или

$$v/v_0 = 1 + a\delta + b\delta \quad (4)$$

Из последнего следует, что

$$d\gamma/dt = v_0(1 + a\gamma + b\delta)(1 - \gamma), \quad (5)$$

где δ — доля превращенного полимера; α — константа скорости превращения; a и b' — константы, выражающие влияние непревращенной и превращенной форм полимера на степень ускорения: $b = b' - a$.

При корреляции экспериментальных данных по зависимости γ от t применяли метод Рунге — Кутта четвертого порядка [13] с переменным

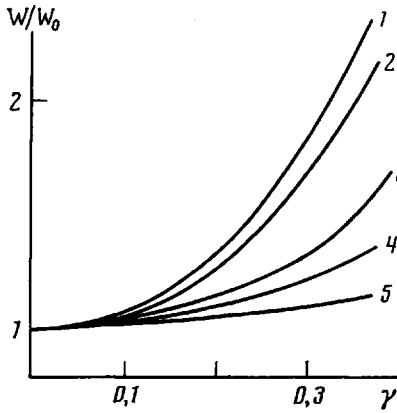


Рис. 2

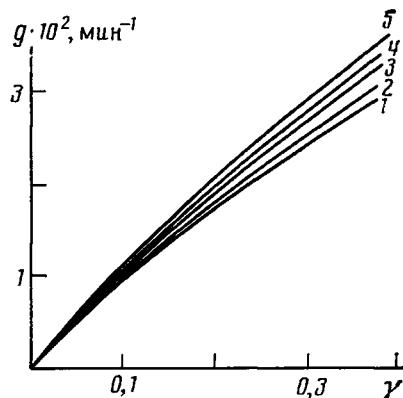


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость соотношения текущей скорости к начальной от степени конверсии при начальной концентрации ПБ 0,1 (1); 0,14 (2); 0,3 (3); 0,4 (4) и 0,6 моль/л (5)

Рис. 3. Зависимость изменения относительной приведенной скорости за единицу времени g от степени конверсии при начальной концентрации ПБ 0,1 (1); 0,14 (2); 0,3 (3); 0,4 (4) и 0,6 моль/л (5)

шагом. Наивероятнейшим значениям постоянных уравнений $\alpha = 4,88 \times 10^{-3}$ мин⁻¹, $a = 0,289$ и $b = 20,32$ соответствовала дисперсия адекватности, равная $3,3 \cdot 10^{-3}$ (0,33%), находившаяся в пределах дисперсии дилатометрических данных. Таким образом, можно заключить, что в изученных нами условиях автоускорение происходит согласно брутто-кинетическим закономерностям, выраженным уравнениями (2) и (4).

Учитывая, что в уравнении (4) $a \ll b$, можно записать

$$d(v/v_0)/dt = b(d\delta/dt),$$

и используя выражение (2) получить

$$d(v/v_0)/dt = b\alpha(\gamma - \delta) \quad (6)$$

Согласно последнему уравнению, ускорение линейно зависит от $(\gamma - \delta)$, а не от γ , что объясняет нелинейность и несовпадение кривых рис. 3. При 37,5%-ной конверсии значение $\delta = 0,044$ при концентрации инициатора, равной 0,6 моль/л, и 0,09 при концентрации 0,1 моль/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985.
2. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М., 1980.
3. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 12.
4. Колечиц И. И., Кузьмин М. Г., Зубов В. П., Лачинов М. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244, № 5. С. 1157.

5. Дьячков А. И., Ефимов А. И., Ефимов Л. И., Бугрова Т. А., Зубов В. П., Самарин А. Ф., Артемичев В. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2176.
6. Лачинов М. Б., Королев Е. А., Древаль Б. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2220.
7. Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 165.
8. Овчинникова Ю. И., Дьячков А. И., Фомин В. А., Драбыль Т. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 76.
9. Friis N., Hamielec A. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. P. 251.
10. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 4. С. 715.
11. Зуйков А. В., Грицкова И. А., Медведев С. С. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 2. С. 203.
12. Джонсон К. Численные методы в химии. М., 1983. С. 257.
13. Бронштейн И. Н., Семенджев К. А. Справочник по математике. Лейпциг – Москва, 1981. С. 765.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
2.IX.1987

УДК 541.64:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СШИТЫХ ЭПОКСИПОЛИУРЕТАНАХ И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

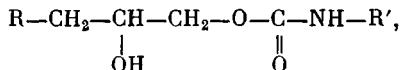
Ягунд Э. М., Савченко В. Н., Маклаков Л. И.,
Строганов В. Ф.

Хорошо известно, что водородные связи (Н-связи) играют важную роль в свойствах эпоксидных сетчатых полимеров [1]. Однако Н-комплексообразование в их многочисленных модификациях недостаточно изучено. С этой целью в настоящей работе исследовали систему Н-связей в уретан-содержащих линейных и сетчатых полимерах, получаемых на основе эпоксидно-циклокарбонатных композиций аминного отверждения [2], и соединениях, моделирующих структурные фрагменты таких сеток с учетом возможных вариантов сочетания ароматических и алифатических заместителей. Их отличительной особенностью является наличие структурного фрагмента $\text{--NH--C(=O)--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$, в котором имеются как доноры, так и

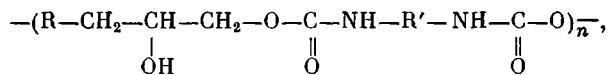


акцепторы протонов, способные образовывать Н-связи различного типа.

Эпоксиполиуретаны сетчатого строения получали отверждением эпоксидно-циклокарбонатных композиций стехиометрическим количеством аминного отвердителя (диэтилентриамина или ксилилендиамина). В качестве эпоксидной составляющей использовали диановный эпоксиолигомер ЭД-20 (эпоксидное число 21,5%), циклокарбонатной – бис-(карбонатпропокси-1,4-фенилен)пропан-2,2 (содержание циклокарбонатных групп 40%) или бис-(карбонатпропоксиэтилен)оксид (содержание циклокарбонатных групп 42%). Модельные гидроксикарбаматы общей формулы



где R=Ph--O-- , $\text{R}'=-\text{CH}_2\text{--Ph}$ (Ia); $\text{R=C}_6\text{H}_5\text{--O--}$, $\text{R}'=-\text{C}_6\text{H}_5$ (Ib); R=Ph--O-- , $\text{R}'=-\text{C}_6\text{H}_9$ (Ib); $\text{R=C}_6\text{H}_9\text{--O--}$, $\text{R}'=\text{CH}_2\text{--Ph}$ (Ic); R=H , $\text{R}'=-\text{CH}_2\text{--Ph}$ (Id), и линейные полигидроксиуретаны формулы



где

