

в таких гидролизованных образцах после их охлаждения до комнатной температуры не протекает (рис. 1, кривая 7). В гидролизованных при 100° образцах процесс не наблюдается и после их длительного выдерживания при 20°.

Реакции гидролиза и алкоголиза можно избежать, проводя сополимеризацию не с кислотами, а с их щелочными солями. Так, например, наблюдается эффективная сополимеризация натриевой соли кротоновой кислоты с ВП, причем скорость процесса практически не зависит от времени выдерживания образцов при комнатной температуре.

Поскольку гидролиз при комнатной температуре протекает намного медленнее, чем при 50–100°, отметим существенное преимущество использования радиационного способа инициирования сополимеризации ВП с ненасыщенными кислотами, не требующего высоких температур для проведения реакции, по сравнению с вещественным инициированием, когда необходимы повышенные температуры для разложения инициатора полимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986. 296 с.
2. Соловский М. В., Ушакова В. Н., Панарин Е. Ф., Нестеров В. В., Боймурзаев А. С., Персинен А. А., Михальченко Г. А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 143.
3. Ушакова В. Н., Денисов В. М., Кольцов А. И. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Водорасторимые полимеры». Иркутск, 1987, С. 42.
4. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., 1970. С. 47.
5. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 723.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.XII.1987

УДК 541.64:539.2

## ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С АЛКИЛАКРИЛАТАМИ

Овчинников Е. Ю., Горелов Ю. П.

Принято считать, что статистические сополимеры в отличие от блочных, чередующихся, привитых и смесей полимеров имеют одну температуру стеклования  $T_c$  [1]. Зависимость  $T_c$  от состава статистического сополимера в отсутствие сильного специфического взаимодействия между отдельными атомными группами макромолекулярной цепи достаточно хорошо описывается одним из известных уравнений [2–5]. Тем самым предполагается, что статистический сополимер — однофазная система. Однако опыт работы с (мет)акрилатными статистическими сополимерами, полученными полимеризацией в массе до полной конверсии, показывает, что в определенной области состава получаются опалесцирующие или мутные полимерные материалы. Это дает основание предположить, что такие сополимеры не однофазны и соответственно имеют не одну  $T_c$ .

В настоящей работе исследовали фазовую структуру сополимеров MMA (ГОСТ 20370-74) с бутилакрилатом (БА) (ОСТ 6-01-25-75) (I) и MMA с 2-этилгексилакрилатом (2-ЭГА) (ТУ 6-01-1232-80) (II). Образцы сополимеров для исследования готовили сополимеризацией в массе при 323 К с последующей термообработкой при 393 К. В качестве инициатора использовали дициклогексилипероксидикарбонат в количестве 0,3 вес.%.  $T_c$  определяли методом ДТА. Скорость нагревания составляла 5 град/мин.

На термограммах образцов сополимеров в зависимости от состава исходной мономерной смеси обнаружены одна или две области расстекловывания с соответствующими  $T_c$  (рис. 1). На рис. 2 показана зависимость  $T_c$  от состава для изученных систем. Эта зависимость в обеих системах полностью не описывается ни одним из известных уравнений, более того,

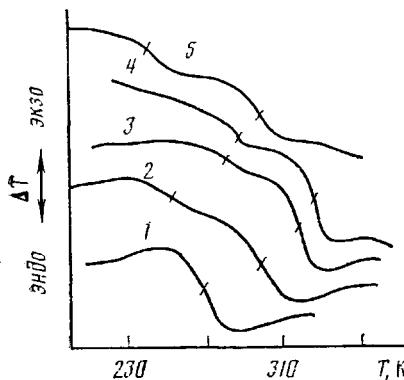


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы сополимеров MMA с БА и 2-ЭГА, содержащих 60 (1), 50 (2) и 35 вес.% БА (3); 30 (4) и 50 вес.% 2-ЭГА (5)

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от состава сополимеров MMA — БА (а) и MMA — 2-ЭГА (б)

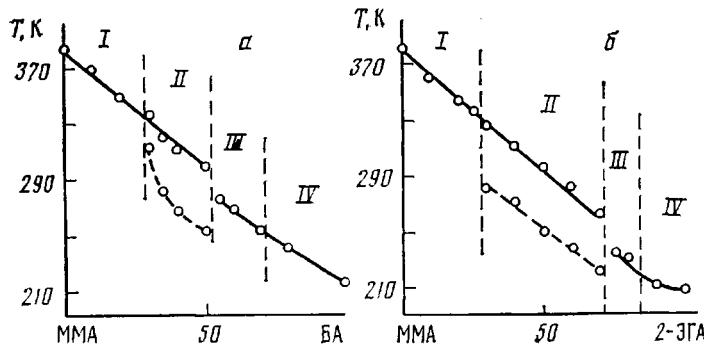


Рис. 2

имеются достаточно протяженные по составу области (рис. 2, область II), где проявляются две  $T_c$ . Таким образом, есть основания полагать, что сополимеры в этих областях состава двухфазны.

Двухфазность сополимеров подтвердили электронно-микроскопические снимки и релаксационные измерения на обратном крутильном маятнике (при частоте 1 Гц). Характерный размер фазовых образований оказался равным 0,2—0,5 мкм.

Причина фазового разделения сополимеров, вероятно, связана с термодинамической несовместимостью отдельных макромолекул и их фрагментов. Известно [6], что при различной сополимеризационной активности мономеров образуется композиционно неоднородный сополимер, макромолекулы которого отличаются по химическому составу. Мерой относительной активности мономеров в реакции сополимеризации служат величины констант сополимеризации  $r$ . Величины  $r$  для MMA и БА, по имеющимся в литературе данным, соответственно равны:  $r_1=2,37$ ,  $r_2=0,34$  [7];  $r_1=1,54$ ,  $r_2=0,50$  [8];  $r_1=1,80$ ,  $r_2=0,37$  и  $r_1=1,74$ ,  $r_2=0,20$  [9]. Расчет по схеме  $Q - e$  Алфрея — Прайса дает  $r_1=1,93$  и  $r_2=0,34$ . Данные по константам сополимеризации MMA с 2-ЭГА в литературе отсутствуют, расчет дает величины  $r_1=1,80$  и  $r_2=0,55$ . Из приведенных величин следует, что в изученных сополимерных системах наблюдается значительная композиционная неоднородность. Это означает, что на начальной стадии сополимеризации

сополимеры обогащены ММА, на конечной же стадии в реакции сополимеризации участвует преимущественно БА или 2-ЭГА.

В работе [7] на примере смесей сополимеров ММА и БА с различным содержанием мономеров было показано, что разница в составе сополимеров  $\Delta m_{\text{MMA}}$ , близкая к 10 вес. %, приводит к разделению на две фазы.

Таким образом, различие в составах сополимерных макромолекул или их участков, полученных на разных стадиях сополимеризации, приводит к их термодинамической несовместимости. Это служит причиной распада системы на фазы, которые представляют собой сополимеры, относительно обогащенные по составу ММА и БА (2-ЭГА). Оценка состава каждой из фаз по их  $T_c$  с использованием уравнения Фокса дала значения  $\Delta m_{\text{MMA}} = -30, 25, 20$  и 10 вес. % для сополимеров I с 50, 40, 35 и 30 вес. % ММА соответственно, что превышает предельную разность состава, обеспечивающую термодинамическую совместимость [7]. Для системы II разности  $\Delta m_{\text{MMA}} = 35, 31, 28, 25$  и 21 вес. % (для сополимеров состава 70, 60, 50, 40 и 30 вес. % соответственно), видимо, также достаточно для фазового разделения.

На термограммах образцов сополимеров в области состава III (рис. 2) фиксировали только один переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Зависимость  $T_c$  при этом для системы I и II описывается уравнениями Гордона — Тейлора и Джонсона соответственно. Образцы были визуально прозрачны. Однако на кривых  $\tg \delta = f(T)$  сополимеров состава, близкого к левой границе области III, наблюдали два релаксационных перехода. По-видимому, размер фазовых образований в этой области состава  $<0,1$  мкм, о чем свидетельствуют прозрачность образцов и данные метода ДТА, который не позволяет фиксировать отдельно расстекловывание фаз менее указанного размера [10].

Достаточно резкое изменение проявления фазовой структуры сополимеров при переходе из области II в область III, вероятно, связано с изменением размера фазовых образований, который попадает в область величин 0,1—0,001 мкм, характерную для микрогетерогенных систем [11]. Такое изменение размера в указанной области состава, по-видимому, обусловлено инверсией фаз в изученных сополимерных системах, поскольку их состав был близок к эквимольному.

Наряду с существованием области состава I (рис. 2) сополимеров с однофазной структурой должна быть область состава IV, где сополимеры также однофазны ввиду того, что не реализуется достаточная разность  $\Delta m_{\text{MMA}}$ , приводящая к термодинамической несовместимости макромолекул или их фрагментов. Точную границу этой области установить не удалось.

В заключение благодарим И. Н. Вишневскую за изготовление электронно-микроскопических снимков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ношай А., Мак-Грат Д. Блок-сополимеры. М., 1980. С. 478.
2. Fox T. G. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1956. V. 1. № 1. P. 123.
3. Gordon M., Taylor J. S. // J. Appl. Chem. 1952. V. 2. № 10. P. 493.
4. Cauchman P. R., Karasz F. S. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 117.
5. Johnston N. W. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1976. V. 14. № 2. P. 215.
6. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 12. С. 2247.
7. Коллинский Ф., Маркерт Г. // Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Голда Р. Ф. М., 1974. С. 72.
8. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 536.
9. Greenley R. Z. // J. Macromol. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 4. P. 445.
10. Delassuc P. T., Wallace K. L., Townsend H. J. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 1. P. 116.
11. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 304.

Поступила в редакцию  
22.XII.1987