

В заключение авторы благодарят Ю. А. Гамлицкого, В. Ф. Попова, В. А. Попова и Л. С. Присса за полезные обсуждения вопросов, затронутых в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Присс Л. С. Теория высокоэластичности. Состояние и тенденции ее дальнейшего развития. Пущино, 1981.
2. Edwards S. F. // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 91. № 2. P. 513.
3. Edwards S. F. // J. Phys. C. 1969. V. 2. № 1. P. 1.
4. Kästner S. // Faserforsch. und Textiltechn. 1976. № 1. S. 1.
5. Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 12. P. 5720.
6. Присс Л. С. Международная конференция по каучуку и резине: Препринт А2. Киев, 1978.
7. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1789. 1802, 1818.
8. Попов В. Ф., Мудрук В. И. // Новое в реологии полимеров/Под ред. Виноградова Г. В., Ивановой Л. И. М., 1981. С. 217.
9. Терновский Ф. Ф., Хохлов А. Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 90. № 4. С. 1249.
10. Priss L. S. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1581.
11. Freed K. F. // Advances Chem. Phys. 1972. V. 22. P. 1.
12. Гельфанд И. М., Яглом А. М. // Успехи мат. наук. 1956. Т. 11. № 1. С. 77.
13. Lee T. D., Yang C. N. // Phys. Rev. 1962. V. 128. P. 885.
14. Rivlin R. S., Saunders D. W. // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 1951. V. 243. P. 251.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
24.V.1988

УДК 541(64+49):542.952

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 2-ОКСИЭТИЛЕНМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Суберляк О. В., Скорохода В. И., Тхир И. Г.

В последнее время в области синтеза ВМС все большее внимание уделяют созданию и применению гидрогельных полимерных материалов биомедицинского назначения, среди которых немаловажное место занимают материалы, используемые для получения мягких контактных линз. Как показано в работах [1, 2], для этих целей можно успешно применять (со)полимеры оксиалкилен(мет)акрилатов с поливинилпирролидоном (ПВП).

Специфический комплекс свойств этих материалов определяется не только природой и строением исходных соединений, но и условиями их синтеза. Распространенный блочный метод синтеза указанных сополимеров [2, 3] вследствие протекания практически нерегулируемых побочных процессов, обусловленных гель-эффектом [4], не всегда дает возможность получать сополимеры нужного строения и с необходимыми свойствами. Такие эффекты в большинстве случаев незначительны при полимеризации в растворителе. Вместе с тем литературные сведения о полимеризации указанных композиций в растворе малоинформативны, зачастую противоречивы и не могут быть использованы при разработке рекомендаций по синтезу сополимеров с необходимыми свойствами. В связи с этим исследование закономерностей полимеризации композиций оксиалкилен(мет)акрилат — ПВП в растворе представляются обоснованными. В качестве растворителей использовали воду, циклогексанол (ЦГ), изобутанол и ДМСО.

2-Оксизтилен(мет)акрилат (ОЭМА) ($\rho^{20}=1079$ кг/м³, $n_D^{20}=1,4520$) очищали перегонкой в вакууме (351–352 К, 14 Н/м²), содержание остаточного диметакрилата этиленгликоля не более 0,15%. ПВП медицинский с $M=11\,000$ перед использованием сушили в вакууме при 333 К в течение 1,5–2 ч. Инициаторы и растворители очищали по общепринятой методике. Полимеризацию композиций проводили в ампулах в атмосфере азота в интервале температур 323–353 К и концентрации мономера 1,0–3,4 моль/л. Весовое соотношение ОЭМА : ПВП = 4 : 1 принимали как наиболее оптимальное с точки зрения свойств блочного полимера [2]. Количество не вступившего в реакцию мономера определяли химическим методом [5], ПВП – методом фотоколориметрии [6]. Механические свойства полимеров в равновесно набухшем состоянии оценивали разработанным в ИВС АН СССР методом прорыва пленки материала, закрепленного в кольцеобразном зажиме, под воздействием штыревого индентора. Водопроницаемость полимеров исследовали по методу Карелина [7], межузловую ММ сетки полимеров – методом Флори – Ренера [8]. Фотоколориметрические исследования проводили на лабораторном фотометре ЛМФ-72, ИК-спектроскопические – на спектрометре «Specord IR-75», ДТА – на дериватографе.

В процессе исследований установлено (табл. 1), что независимо от природы инициатора введение ПВП приводит к увеличению скорости полимеризации ОЭМА. Ускорение полимеризационного процесса с введением ПВП в водных и спиртовых композициях не может быть объяснено только повышением вязкости и закономерным понижением скорости обрыва цепи. В пользу сказанного свидетельствует то, что в ДМСО с введением ПВП скорость полимеризации возрастает незначительно (табл. 1, опыт 8), как и при полимеризации ОЭМА в водном растворе, содержащем вместо ПВП полиэтиленоксид (опыт 3). В последнем случае скорость значительно ниже, чем при полимеризации композиций с ПВП (опыт 1), хотя вязкость растворов с ПЭО и ПВП была в обоих случаях одинакова и составляла $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

По всей видимости, причиной повышения скорости полимеризации ОЭМА является «матричный эффект», обусловленный локальным увеличением концентрации мономера вследствие сольватации его молекул на макромолекулах ПВП. Матричный механизм полимеризации исследуемых композиций подтверждают результаты исследований влияния молекулярной массы ПВП (табл. 1). С увеличением последней скорость полимеризации ОЭМА возрастает, по-видимому, вследствие того, что с ростом длины полимерной матрицы увеличивается общее число молей мономера, сольватированных на одной макромолекуле. Вместе с тем следует ожидать повышения стабильности образованных ассоциатов с ростом макромолекул вследствие их уменьшенной подвижности. К тому же ассоциирование молекул мономера на макромолекулах ПВП в отличие от ПЭО сопряжено в ряде случаев с образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ), активно влияющего на реакционную способность мономера, что сказывается на общей энергии активации полимеризации (табл. 1).

Образование КПЗ качественно подтверждается появлением устойчивой желтой окраски при смешении реагентов, хотя отдельно их растворы бесцветны. Количественным подтверждением образования КПЗ служат результаты спектроскопических и фотоколориметрических исследований. В водных и спиртовых растворах композиций в диапазоне длин волн 360–480 нм обнаружена экстремальная зависимость оптической плотности от соотношения компонентов с максимумом при соотношении моль ОЭМА : звено ПВП $\approx 1 : 1$, что позволяет предположить образование КПЗ с эквимольным составом [9]. В растворе ДМСО экстремальной зависимости оптической плотности от соотношения компонентов не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в нем такого комплекса.

Из зависимости оптической плотности от соотношения ОЭМА : ПВП были рассчитаны константы стойкости комплекса [9], которые составили 0,28 и 0,06 л/моль соответственно для водных и циклогексанольных растворов. Аналогичные результаты получены и для композиций ПВП с глицидилметакрилатом в ЦГ и ДМСО.

При наличии КПЗ в ИК-спектрах композиций состава ОЭМА : ПВП =

Таблица 1

Основные кинетические параметры полимеризации композиций ОЭМА – ПВП *

Опыт, №	Растворитель	Инициатор	Скорость полимеризации ** $\times 10^4$, моль/л·с	Порядок реакции		Общая энергия активации, кДж/моль
				по инициатору	по мономеру	
1	Вода	ПСК	5,72/2,91	0,60/0,50	1,31/0,96	57,4/67,2
2	»	»	8,10 ***	—	—	—
3	»	»	3,81 ****	—	—	—
4	»	ПБ	4,58/2,72	—	—	—
5	»	ДАК	3,15/1,97	—	—	—
6	ЦГ	ПБ	1,35/0,82	0,61	1,50	64,0
7	Изобутанол	ПБ	2,38/1,44	—	—	—
8	ДМСО	ПБ	0,81/0,74	0,67	1,41	67,0

* В знаменателе — параметры гомополимеризации ОЭМА (без ПВП). ПСК — персульфат калия, ПБ — перекись бензоила.

** Рассчитана при конверсии мономера 5% ($T=333$ К, концентрация инициатора 0,1%, ОЭМА : ПВП : растворитель = 4 : 1 : 10 вес. ч.).

*** Молекулярная масса ПВП = 28 000.

**** Для композиции состава ОЭМА : ПЭО : $H_2O = 3,1 : 1,9 : 10$ вес. ч.

=1:1 моль/осново-моль наблюдается смещение и расщепление полос в области 1620–1680 и 1270–1290 см⁻¹, отнесенных соответственно к связи C=C мономера и третичному атому азота ПВП, что позволяет с большей долей вероятности предположить прямое или косвенное участие именно этих групп в комплексообразовании. Этот вывод коррелирует с величинами констант комплексообразования, которые, как видно, не зависят от природы спиртового остатка (мет)акрилового эфира.

Результаты исследований комплексообразования хорошо согласуются с кинетикой полимеризации композиций. Из табл. 1 видно, что скорость полимеризации ОЭМА в ряду растворителей вода – ЦГ – ДМСО заметно уменьшается. Следовательно, константа стойкости комплекса и скорость полимеризации в первую очередь зависят от того, в каком растворителе (протонодонорном или аprotонном) проводили исследования. Такой механизм комплексообразования и его влияние на полимеризацию представляется вполне вероятным, если исходить из представления о роли H-комплексов между метакрилатом и протонодонорным растворителем в направлении поляризации двойной связи [10].

Проведенные исследования позволили рассчитать основные кинетические параметры полимеризации исследуемых систем (табл. 1). Предполаг-

Таблица 2

Зависимость некоторых свойств сополимеров от состава исходных композиций

Опыт, №	Состав композиции, вес. ч.				Константа стойкости комплекса, л/моль	Межузловая молекулярная масса $M_c \cdot 10^{-4}$, г/моль	Водопроницаемость * $K \cdot 10^4$, м ³ /м ² ·ч	Прочность при растяжении, МПа
	ОЭМА	ПВП	H_2O	ДМСО				
1	40	10	50	—	0,28	24	52	0,40
2	40	10	48	2	0,22	29	—	—
3	40	10	45	5	0,13	34	57	0,41
4	40	10	40	10	0,05	46	63	0,41
5	40	10	25	25	0	58	69	—
6	25	25	50	—	—	51	—	0,22

* Определена при толщине полимерной пленки 400 мкм.

гается, что отклонение порядков реакций от половинного по инициатору и первого по мономеру является прямым следствием комплексообразования и передачи цепи в условиях наличия ассоциатов ОЭМА – ПВП. Передача цепи на ПВП ответственна за прививку ОЭМА к ПВП и образование структурированного сополимера.

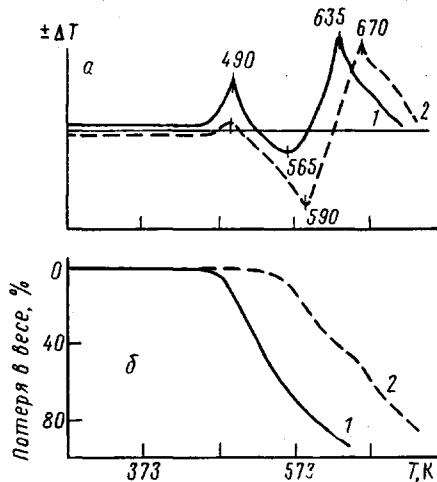
Протекание привитой полимеризации на ПВП подтверждается результатами ИК-спектроскопических и дериватографических исследований. В ИК-спектрах сополимеров, экстрагированных водой и метанолом до полного удаления гомополимера, обнаружены характерные для групп ПВП полосы поглощения в областях 1275, 1320, 1415 и 1480 cm^{-1} . Вместе с тем в сополимере значительно уменьшена в сравнении с чистым ПВП интенсивность полосы 1320 cm^{-1} , относимой к группе --C--H , что позволяет предположить протекание привитой полимеризации по третичному водороду основной цепи ПВП.

Одновременно из ТГА видно (рисунок), что потеря веса сополимера начинается при 533 К, в то время как эквивалентная с его составом смесь гомополимеров теряет вес уже при 473 К. К тому же на кривой ДТА смеси гомополимеров в интервале температур 473–493 К наблюдается средний экзотермический пик, который значительно уменьшен на термограмме сополимера. Такой эффект, скорее всего, связан с меньшим содержанием в последнем групп --C--H наиболее легко подвергающимся термоокислительной деструкции [11].

Следовательно, факт заметного уменьшения интенсивности экзотермического эффекта и отсутствие потери веса образца сополимера при нагревании его на воздухе до температуры 473–493 К является наглядным подтверждением протекания привитой полимеризации ОЭМА к ПВП по третичному водороду основной цепи последнего.

Эффективность прививки (оцененная по количеству ПВП, включенного в сополимер) существенно зависит от природы растворителя, в котором ведется полимеризация. Установлено, что в воде в реакции прививки участвует ~80% исходного ПВП, в то время как в ЦГ и ДМСО соответственно 50 и 35%. Нетрудно заметить, что количество связанного в полимерную сетку ПВП хорошо коррелирует с величиной константы стойкости комплекса исследуемых композиций.

Таким образом, можно проследить определенную взаимосвязь между величинами констант стойкости комплексов в исходной смеси ОЭМА–ПВП, кинетикой ее полимеризации и количественным составом получаемых сополимеров. Это предполагает реальную возможность регулирования процесса путем подбора реакционной среды по константе стойкости комплекса. Как видно из табл. 2, введение в водный раствор композиции ДМСО приводит к повышению межузловой молекулярной массы M_c образующихся полимерных сеток, что вызывает увеличение их проницаемости. При этом необходимо отметить, что влияние константы комплексообразования на M_c более ощутимо, чем традиционное варьирование соотношением мо-



Кривые ДТА (а) и динамического ТГА (б) полимеров при скорости нагревания 5 град/мин: 1 – смесь 82% поли-ОЭМА + 18% ПВП; 2 – сополимер ОЭМА с ПВП состава 82 : 12

номер : ПВП. Так, при переходе от водных растворов к смешанным с ДМСО M_c увеличивается более чем в 2 раза, чего не удается достичь даже при доведении содержания ПВП в композиции до 50% (табл. 2). К тому же при таком методе формирования сетки полимеров изменение M_c мало влияет на прочность пленок на их основе, в то время как с увеличением количества ПВП в исходной композиции прочность заметно снижается (табл. 2, опыт 6).

Таким образом, процесс полимеризации ОЭМА в присутствии ПВП проходит с образованием КПЗ между мономером и ПВП; активность этого КПЗ в заметной степени зависит от природы растворителя, в котором ведется полимеризация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сошко А. И., Суберляк О. В., Тхир И. Г. // Пласт. массы. 1980. № 3. С. 59.
2. Суберляк О. В., Заикина О. С., Сошко А. И., Тхир И. Г., Карпинская В. М., Лавров В. С. // Передовой опыт в пром-сти мед. техники. М.: Экспресс-информ. 1983. № 6. С. 9.
3. Сошко А. И., Суберляк О. В., Бузало А. Ф., Гудзера С. С., Тхир И. Г. А. с. 825448 СССР // Б. И. 1981. № 16. С. 2.
4. Суберляк О. В., Курило М. С., Шекета М. Л. // Вестн. Львов. политехн. ин-та. 1982. № 163. С. 41.
5. Селякова В. А., Кашеварова Ю. А. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М., 1982. С. 170.
6. Суберляк О. В., Скорохода В. И., Порецкая М. Ш. Львов, 1985. 8 с.-Деп. в УкрНИИНТИ 30.05.85, № 1165.
7. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М., 1981. С. 60.
8. Шварц А. Г., Григоровская В. А. // Коллоид. журн. 1965. № 1. С. 30.
9. Рзаев З. М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку, 1984. С. 234.
10. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 50.
11. Staszewska D. U. // Makromolek. Chem. 1983. B. 118. S. 1.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
30.V.1988

УДК 541.64 : 539.199

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКАХ

Шутилин Ю. Ф., Яновский Ю. Г., Федюкин Д. Л.,
Демидова Н. М.

Исследования температурных областей проявления различных релаксационных процессов ВМС широко распространены и оказываются весьма плодотворными для оценки особенностей их структуры и физико-механических и деформационно-прочностных свойств [1–5]. Важное значение указанный подход может иметь и при сравнительном анализе релаксационных свойств полимеров одного гомологического ряда, различающихся однако микроструктурой [6]. Разные варианты стереоприсоединения мономера вызывают весьма существенные изменения физико-химических свойств полимеров. В указанном аспекте чрезвычайно интересным являются диеновые эластомеры, многообразие особенностей микроструктуры цепей которых привлекает к ним широкое внимание как исследователей, так и практиков [7]. В пользу последнего свидетельствует, в частности, многообразие промышленных марок диеновых каучуков. К сожалению, в настоящее время достаточно сложно составить общую картину особенностей релаксационного поведения указанных систем в зависимости от их