

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ОБРАЗОВАНИЯ СМЕСЕЙ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА

Волкова Н. В., Емельянов Д. Н., Извозчикова В. А.

Характерным признаком полимеризационного образования смесей несовместимых полимеров является переход исходного гомофазного раствора полимера в чужом мономере в гетерофазную систему состава полимер I – полимер II – мономер. Примером такого процесса является полимеризация ММА в присутствии небольших количеств ПС (при получении замутненного органического стекла) [1]. Реологические особенности полимеризации таких мономерно-полимерных систем практически не изучены. Изменение фазового состояния полимеризующейся массы должно сказываться на ее физико-химических свойствах.

Цель работы – исследование кинетики реакции полимеризации и вязкостных свойств ММА, полимеризующегося при 70° в присутствии полибутилметакрилата (ПБМА), несовместимого с ПММА [2].

Содержание ПБМА в исходной системе варьировали от 0 до 6 вес.%. Его ММ, определенная вискозиметрическим методом, составляла (0,5; 1,4; 2,9; 6,0) · 10⁶. ММ образующегося ПММА 2,8 · 10⁵. Инициатором служила ДАК в количестве 0,02 вес.%. Сорасторителем для полимеризующейся массы, сдвигающим глубину конверсии MMA, при которой происходит переход системы из гомофазного состояния в гетерофазное, в область больших величин, служил гидрированный аналог MMA – метилизобутират (МИБ). Весовое соотношение МИБ:ММА = 1 : 4. Выбор МИБ в качестве сорасторителя обусловлен тем, что он обладает близкими с MMA значениями параметров растворимости и одинаковым с MMA сродством к ПММА [3]. Вязкость Η полимеризующейся массы измеряли на капиллярном вискозиметре-дилатометре [4].

Полимеризация MMA (без добавок ПБМА) протекает гомофазно. В присутствии ПБМА система при определенной конверсии MMA переходит из гомофазной в гетерофазную, о чем свидетельствует появление мутности. Глубина конверсий, отвечающая началу появления мутности, отмечена на рис. 1 стрелками. Установлено, что чем выше ММ и содержание ПБМА, тем на более ранних конверсиях MMA, а следовательно, при меньшем содержании ПММА в смеси происходит этот фазовый переход (таблица). В области малых глубин конверсии для исследуемых систем зависимость величины конверсии, соответствующей фазовому переходу P_f , от ММ и исходной концентрации с вводимого ПБМА можно представить в виде уравнения

$$P_f = P' + K(M \cdot c)^{-1},$$

где P' – предельная конверсия фазового перехода полимеризующейся системы при неограниченно большой ММ вводимого полимера, K – константа.

Для гомополимеризующейся системы (MMA без добавок ПБМА) наблюдается монотонное нарастание вязкости массы с глубиной конверсии (рис. 1, кривая 1). В присутствии ПБМА эта зависимость приобретает сложный вид. В гомофазной области полимеризации вязкость системы монотонно возрастает. Переход системы из гомофазного состояния в гетерофазное вызывает замедление темпа роста вязкости или снижение ее до минимального значения. При этом чем выше ММ и содержание ПБМА в исходной системе, тем ярче выражен минимум вязкости. Далее при последующем превращении MMA в ПММА вязкость полимеризующейся массы снова возрастает. Очевидно, в начальной гомофазной области полимеризации преобладает взаимодействие макромолекул ПБМА друг

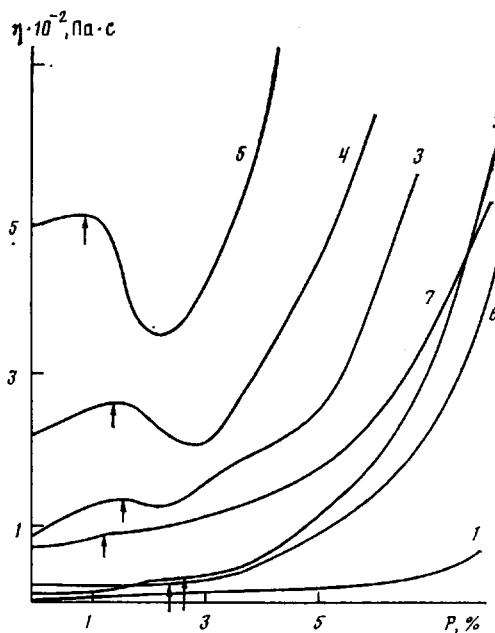


Рис. 1. Изменение вязкости η полимеризующегося ММА с глубиной конверсии P в присутствии ПБМА. Содержание ПБМА в исходной смеси 0 (1); 0,5 (2); 1,5 (3); 2,0 (4) и 2,5 вес.% (5-7). $M_{\text{ПБМА}} \cdot 10^{-6} = 6,0$ (5); 0,5 (6) и 2,9 (7).

Пояснения в тексте

с другом. А незначительное повышение вязкости системы обусловлено повышением концентрации раствора вследствие превращения ММА в ПММА. В области перехода системы из гомофазного состояния в гетерофазное происходит образование капель эмульсии ПБМА, согласно теории Ван-Оуэна [5]. Снижение вязкости системы до минимального значения связано, очевидно, с тем, что взаимодействие в межфазном слое между макромолекулами ПБМА и ПММА понижено из-за малой совместимости полимеров [6]. При дальнейшем увеличении содержания ПММА в системе преобладает взаимодействие макромолекул ПММА друг с другом, поэтому происходит резкий рост вязкости полимеризующейся массы.

Уменьшение ММ и содержания ПБМА в исходной системе приводит к исчезновению минимума вязкости на зависимости $\eta(P)$. С уменьшением молекулярной массы ПБМА улучшается диффузия растворителя к более короткой макромолекуле полимера [7], а также с уменьшением содержания ПБМА в исходной смеси, для которого ММА является плохим растворителем (коэффициент набухания α^3 , оценивающий качество растворителя [8], в ММА для ПБМА равен 0,669, а для ПММА – 7,93), растворяющая способность среды к смеси полимеров улучшается. Поэтому, очевидно, и происходит смещение в область больших величин, т. е. в область, когда преобладает взаимодействие между макромолекулами ПММА. И это, вероятно, является причиной отсутствия минимума вязкости на кривой зависимости $\eta(P)$ для систем, содержащих ПБМА с меньшей ММ и малой концентрацией его в исходном растворе.

Интересным также является вопрос об изменении скорости радикальной полимеризации при переходе системы из гомофазного состояния в гетерофазное, так как кинетические закономерности тесно связаны со структурными превращениями. Для полимеризующихся систем в области конверсий до гель-эффекта характерно постоянство скорости радикальной

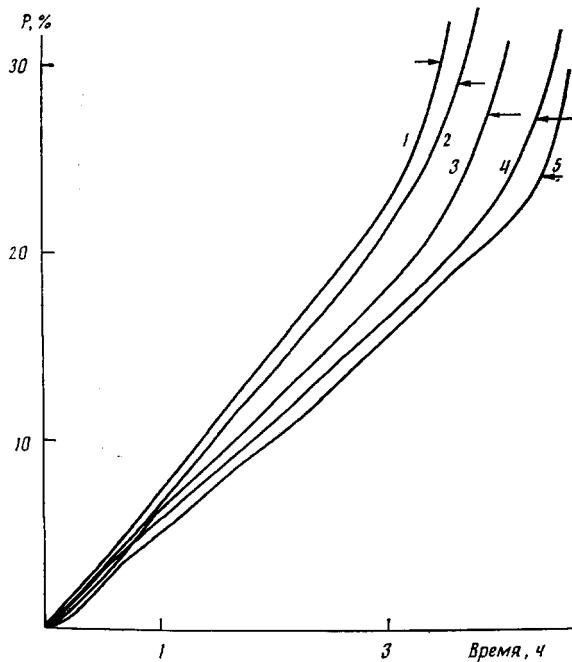


Рис. 2. Кинетика полимеризации ММА в присутствии ПБМА. Содержание ПБМА в исходной смеси 0 (1); 2,0 (2, 3, 5) и 0,5 вес.-% (4). $M_{\text{ПБМА}} \cdot 10^{-6} = 0,5$ (2); 2,9 (3) и 6,0 (4, 5). Пояснения в тексте

полимеризации [9]. Как видно из рис. 2, такая закономерность сохраняется и для исследуемых сред независимо от фазового состояния системы. Однако чем выше ММ и содержание ПБМА в исходной системе, тем меньше скорость полимеризации и при меньших глубинах конверсии MMA P_g наступает гель-эффект (начало гель-эффекта на рис. 2 обозна-

Влияние содержания и молекулярной массы ПБМА на конверсию P_g и состав смеси, отвечающих переходу системы из гомофазной в гетерофазную

$M_{\text{ПБМА}} \cdot 10^{-6}$	с ПБМА в исходном растворе, вес.-%	P_g , %	Соотношение полимеров в смеси ПММА : ПБМА при фазовом переходе вес.-%
6,0	0,5	2,6	84 : 16
	1,0	1,7	63 : 37
	1,5	1,5	50 : 50
	2,0	1,3	40 : 60
	2,5	0,8	24 : 76
2,9	1,0	2,3	70 : 30
	2,0	1,7	46 : 54
	2,5	1,2	32 : 68
1,4	1,0	2,8	74 : 26
	2,5	1,6	39 : 61
0,5	1,0	3,5	78 : 22
	2,0	2,5	56 : 44
	2,5	2,4	49 : 51
	4,0	1,2	23 : 77
	6,0	0,6	10 : 90

ченено стрелками). Для гомополимеризующегося ММА $P_r=30\%$, для систем, содержащих 2 вес.% ПБМА с $M=(0,5; 2,9; 6,0) \cdot 10^6$, P_r соответственно равно 29, 27, 24%, а для системы, содержащей 0,5 вес.% ПБМА с $M=6,0 \cdot 10^6$, $P_r=27\%$. Это связано с ограничением трансляционной подвижности мономера и макрорадикалов ПММА, так как вязкость исходного раствора увеличивается с ростом указанных характеристик ПБМА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгополов В. И. Светотехнические материалы. М., 1972. С. 356.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., испр. и доп. М., 1978. С. 534.
3. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., 1972. С. 254.
4. Камский Р. А., Емельянов Д. Н., Сметанина И. Е. // Завод. лаб. 1981. № 6. С. 75.
5. Цебренко М. В., Резанова Н. П., Сипливец И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 544.
6. Кулезнев В. И. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 5. С. 881.
7. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967. С. 398.
8. Будогов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 1. С. 15.
9. Емельянов Д. Н., Сметанина И. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 11. С. 824.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
28.VI.1988

УДК 541.64 : 532.77

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИ-С-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Кижняев В. Н., Круглова В. А., Анненков В. В.,
Верещагин Л. И.

В литературе приведены результаты исследования гидродинамических свойств растворов неионизующегося поли-2-метил-5-винилтетразола [1]. Сведений о свойствах полимеров на основе незамещенного 5-винилтетразола нет. Наличие кислого протона в звеньях поли-5-винилтетразола (ПВТ) и поли-5-изопропенилтетразола (ПИПТ) придает им свойства слабых поликислот и обуславливает проявление особенностей их структуры и физико-химических свойств.

В настоящей работе приведены результаты исследования поведения ионизующихся полимеров – ПВТ и ПИПТ в водных средах.

ПВТ и ПИПТ получали радикальной полимеризацией винилтетразолов под действием ДАК (0,4% от веса мономера) при 333 К за 1 сут в ацетонитриле и этаноле соответственно. Выход полимеров составил 95,0 и 35,9% соответственно. Средневесовая ММ полимеров, определенная методом светорассеяния на приборе КМХ-16, составляла $5 \cdot 10^5$ (ПВТ) и $7 \cdot 10^4$ (ПИПТ). Теплоты растворения ПВТ определяли с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-А. Для потенциометрического титрования использовали растворы полимеров с концентрацией 0,01 осново-моль/л. Измерения pH проводили на потенциометре pH-340. Электропроводности водных растворов измеряли на кондуктометре «Radelkis OK-302». Вязкости определяли на вискозиметре Уббелоде при 293 К.

Для ПВТ существует ограниченный набор растворителей, в которых он растворим – это высокополярные органические растворители ДМФА и ДМСО. В то же время ПВТ растворяется в бинарных смесях растворителей различного состава (вода – ацетон (ацетонитрил, этанол)), ни один из которых в чистом виде не является растворителем для ПВТ. Максимальная растворяющая способность смесей растворителей лежит при определенном соотношении органического и неорганического компонентов и зависит от природы органического растворителя. Калориметрические исследования выявили, что зависимость теплоты растворения ПВТ от соотношения вода : ацетонитрил носит экстремальный характер (рис. 1).