

А. И. Левинский, С. Н. Менсов, А. И. Дьячков,  
В. П. Зубов

## САМООРГАНИЗАЦИЯ В БЛОЧНО-ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕМСЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Методом малоуглового светорассеяния исследовано формирование концентрационной неоднородности полимера при полимеризации метилметакрилата, инициируемой дициклогексилпероксидикарбонатом и дифенилпероксидикарбонатом. Показано, что функция автокорреляции неоднородностей имеет осцилляторно затухающий вид, что свидетельствует о некоторой пространственной периодичности распределения концентраций компонентов, т. е. об определенной упорядоченности, самопроизвольно возникающей на стадии автоускорения.

Ранее нами было показано, что при радикальной полимеризации ММА в массе образуется система ММА – ПММА, далекая от термодинамического равновесия, и что в этой системе на стадии автоускорения развиваются макроскопические пространственные неоднородности конверсии (концентрации ПММА) [1, 2]. В работе [2] определен характерный пространственный масштаб этих неоднородностей (50 мкм и более), а в работах [2] и [3] обоснован механизм их образования – усиление случайных возмущений однородного распределения концентраций компонентов положительной обратной связью, роль которой играет гель-эффект. Из указанной модели следует, что пространственный масштаб неоднородностей должен быть антибатно связан с интенсивностью автоускорения.

Для проверки этого положения модели необходимо сопоставить размеры неоднородностей в системах с различной интенсивностью автоускорения. С такой целью в дополнение к системе ММА – дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК), изученной в работе [2], была исследована система ММА – дифенилпероксидикарбонат (БПК), интенсивность гель-эффекта в которой ниже (отношение максимальной скорости к начальной 12 и 8 соответственно). Для исследования использовали ту же методику, что и в работе [2]. Концентрация БПК (4 вес. %) была выбрана таким образом, чтобы начальная скорость полимеризации была такой же, как и в системе ММА – ЦПК.

Результаты (спектральная плотность мощности  $\Phi(\theta)$ ) неоднородностей для конверсий 35, 50 и 65% показаны на рис. 1 (кривые 4–6). Их сопоставление с соответствующими результатами для системы ММА – ЦПК (рис. 1, кривые 1–3) показывает, что в обеих системах в ходе полимеризации фиксируется возникновение пространственных неоднородностей. В то же время наблюдаются определенные различия, состоящие в том, что, как и предполагалось в соответствии с предложенной в работах [2, 3] моделью, минимальный размер неоднородностей в системе с низкой интенсивностью автоускорения больше и составляет 65–80 мкм (для системы ММА – ЦПК ~50 мкм).

По спектральным плотностям мощности  $\Phi(\theta)$  для обеих систем были рассчитаны радиусы корреляции неоднородностей  $r = \Phi_{\max}/K(r)$  (где  $K(r)$  – функция корреляции), который для системы ММА – ЦПК изменяется от ~100 мкм при 35%-ной конверсии до ~70 мкм при 65%-ной конверсии, а для системы ММА – БПК – от ~180 до ~120 мкм соответственно.

Функцию корреляции  $K(r)$  вычисляли по формуле

$$K(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\theta) \cos(\theta r) d\theta$$

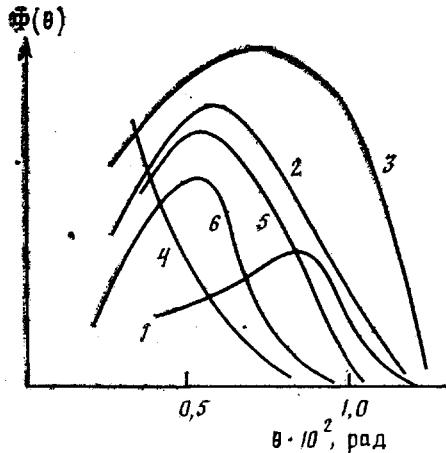


Рис. 1

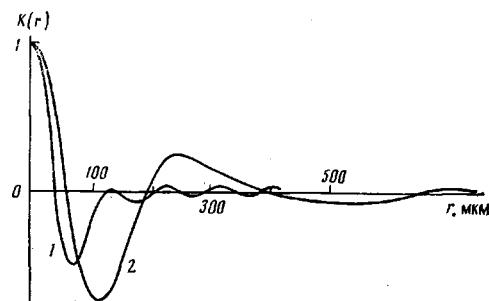


Рис. 2

Рис. 1. Спектральные плотности мощности неоднородностей в системах MMA – ЦПК (1–3) и MMA – БПК (4–6). Конверсия, %: 1,4 – 35; 2,5 – 50; 3,6 – 65

Рис. 2. Автокорреляционные функции неоднородностей систем MMA – ЦПК (1) и MMA – БПК (2) при 65%-ной конверсии.

(теорема Винера – Хинчина). Вид данных функций для обеих систем показан на рис. 2. Осцилляторно затухающий вид функций корреляции свидетельствует о некоторой пространственной периодичности в распределении концентраций компонентов в системе, т. е. об определенной ее упорядоченности. Это еще раз подтверждает правильность представлений [2, 3] о формировании неоднородности концентрации в системе, полимеризующейся с автоускорением, как о процессе самоорганизации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левинский А. И., Дьячков А. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 700.
2. Левинский А. И., Менсов С. Н., Дьячков А. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1917.
3. Кучанов С. И., Дьячков А. И., Левинский А. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 653.

Поступила в редакцию  
19.12.88