

На рис. 5, а представлена двумерная функция межатомных расстояний волокна полимера II. На проекции этой функции на ось волокна (рис. 5, б) имеется два максимума при 125 и 250 Å. Известно, что в жесткоцепенных полимерах, как правило, наблюдается максимально вытянутая конформация [4–6], которая в полимере II может реализоваться только в том случае, когда звенья D, вносящие излом в цепочку, разделены лишь одним мономером A. Учитывая то, что расчетная длина «блока», состоящего из 10 мономеров A, восьми C и двух D, составляет 258 Å, можно предложить модель макромолекулы, представленную на рис. 4, б.

Квадрат Фурье-трансформанты такой модели представлен на рис. 3 (кривая 2). На этом же рисунке приведен $F^2(Z)$ статистической модели полимера II (кривая 3). Из рисунка видно, что результаты расчета для «блочной» модели лучше согласуются с экспериментальными данными.

Область корреляции в направлении, перпендикулярном оси молекулы полимера II, составляет ≈ 6 Å. Из этого следует, что упаковка молекул друг относительно друга является произвольной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайнштейн В. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М., 1963. 372 с.
2. Матвеева Г. Н., Григорьев А. И. Пакеты прикладных программ. Математическое моделирование. (Алгоритмы и алгоритмические языки). М., 1989. С. 123.
3. Blackwell J., Gutierrez G. // Polymer. 1982. V. 23. № 5. P. 671.
4. Gutierrez G., Chivers R., Blackwell J., Stamatoff I., Yoon H. // Polymer. 1983. V. 24. № 8. P. 937.
5. Biswas A., Blackwell J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 12. P. 2997.
6. Blackwell J., Biswas A. // Developments in Oriented Polymers - 2/Edition. by Ward J. M. London; New York, 1987. P. 153.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук.
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
10.12.91

УДК 541.64 : 547.391

© 1992 г. В. Н. Бугрова, И. В. Котлянский,
Н. А. Лисовцева, Г. Н. Чернякова

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Показано, что радикальная полимеризация метакриловой кислоты в бензole в присутствии поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата приводит к образованию нерастворимого интерполимерного комплекса. Предложен механизм матричной полимеризации, согласно которому растущий олигомерный радикал полиметакриловой кислоты, достигая критической длины цепи, ассоциирует с матричной макромолекулой и далее растет в контакте с ней. Определены кинетические параметры исследуемой полимеризационной системы.

Одним из нетрадиционных способов синтеза полимеров является матричная полимеризация. Под матричными понимают полимеризационные системы, в которых рост полимерных цепей происходит в контакте с заранее введенными макромолекулярными матрицами. Необходимым условием осуществления матричной полимеризации является комплек-

тарность (взаимное средство) мономера и дочерней цепи по отношению к матрице. Для матричных полимеризационных систем характерны динамический (изменение скорости полимеризации) и структурный (изменение степени полимеризации и стереорегулярность дочернего полимера) матричные эффекты. В подавляющем большинстве случаев продуктами полимеризационных матричных систем являются интерполимерные комплексы, образованные за счет кооперативной системы межмолекулярных связей — ван-дер-ваальсовых, водородных связей, электростатических взаимодействий и т. д. Следует отметить, что для одних и тех же пар комплементарных макромолекул тип взаимодействия может быть различным в зависимости от условий реакции. Например, в системе полиямин — поликислота в зависимости от полярности среды в принципе возможны как электростатические взаимодействия, так и водородные связи. Ранее было показано, что взаимодействие между полиметакриловой кислотой (ПМАК) и полидиметиламиноэтилметакрилатом (ПДМАЭМ) в водных растворах осуществляется за счет электростатических сил [1]. Цель настоящей работы — исследование комплексообразования в процессе полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в присутствии ПДМАЭМ в неполярной среде — бензole.

МАК очищали двукратной перегонкой в вакууме (12 мм рт. ст.). Использовали фракцию, кипящую при 60–61°. N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ) очищали двукратной перегонкой в вакууме (10 мм рт. ст.). Использовали фракцию, кипящую при 68–69°.

ПДМАЭМ получали полимеризацией ДМАЭМ в 50%-ном растворе бензола под действием ДАК (0,75% от ДМАЭМ) при 60° в течение 16 ч в атмосфере аргона. Гомополимер выделяли и очищали трехкратным осаждением бензольного раствора ПДМАЭМ в гексан и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Характеристическая вязкость ПДМАЭМ в бензole при 25° составляет 0,45. ДАК очищали перекристаллизацией из метанола.

Полимеризацию МАК проводили в стеклянном реакторе с термостатирующей рубашкой, мешалкой, термометром и обратным холодильником в атмосфере аргона. Концентрацию МАК в периодически отбираемых пробах реакционной массы определяли бромид–броматным методом в среде метанола [2]. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре IR-75.

В процессе полимеризации МАК в бензole под действием ДАК в присутствии ПДМАЭМ образуется гелеобразный продукт. При этом ИК-спектроскопические исследования свидетельствуют о том, что продукт полимеризации представляет интерполимерный комплекс ПМАК·ПДМАЭМ, образованный системой межмолекулярных водородных и ионных связей, причем доля последних по сравнению с водородными связями невелика.

Количественный состав поликомплекса был определен из результатов элементного анализа:

Конверсия МАК, %	52	7,3	95
ПМАК : ПДМАЭМ, осново-моль/осново-моль	1,2	1,1	1,3

Условия полимеризации: $[МАК] = [ПДМАЭМ] = 0,2$ моль/л, $[ДАК] = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 60°.

Из приведенных данных следует, что поликомплекс имеет состав, близкий к эквимолярному, причем состав поликомплекса практически не меняется в ходе полимеризации. Это обстоятельство указывает на матричный характер исследуемой полимеризационной системы; цепи ПМАК растут в контакте с макромолекулами ПДМАЭМ. Дополнительным свидетельством матричного характера полимеризации является и

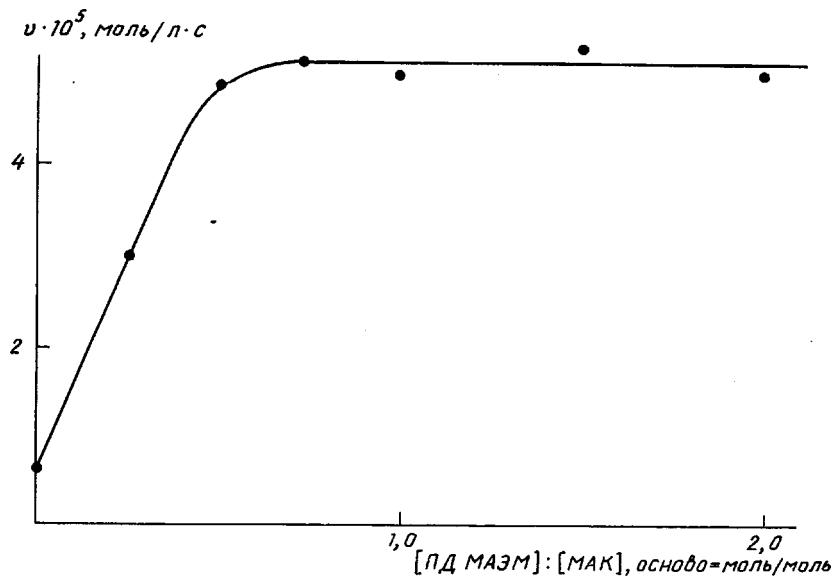
тот факт, что при перемешивании суспензии ПМАК в бензольном растворе ПДМАЭМ выделенный нерастворимый продукт имеет молярный состав ПДМАЭМ : ПМАК = 1 : 10,3, т. е. содержит очень незначительное количество ПДМАЭМ по сравнению с полимеризационным комплексом. Если бы полимеризация МАК в бензоле в присутствии ПДМАЭМ не являлась матричной, т. е. макромолекулы ПМАК росли и обрывались без контакта с ПДМАЭМ и лишь после этого ассоциировали с макромолекулами ПДМАЭМ, состав продуктов, полученных в результате полимеризации МАК или смешения ПМАК с раствором ПДМАЭМ, был бы одинаковым. Вероятно, при смешении суспензии ПМАК в бензоле с ПДМАЭМ происходит сорбция макромолекул ПДМАЭМ только на поверхности нерастворимых в бензоле частичек ПМАК, вследствие чего содержание ПДМАЭМ в продукте смешения существенно меньше эквимолярного.

С целью установления матричного механизма была исследована кинетика полимеризации МАК в бензоле под действием ДАК в присутствии ПДМАЭМ. На рисунке представлена зависимость начальной скорости полимеризации МАК от осново-мольного отношения ПДМАЭМ : МАК. Значение скорости $0,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с соответствует полимеризации МАК без ПДМАЭМ. Как видно из рисунка, по мере увеличения концентрации ПДМАЭМ при фиксированной концентрации мономера скорость полимеризации возрастает, достигая предельного значения $5,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с при ПДМАЭМ : МАК $\approx 0,7$, т. е. в присутствии ПДМАЭМ наблюдается увеличение скорости почти на порядок.

Характер зависимости скорости полимеризации МАК от концентрации ПДМАЭМ позволяет судить о механизме матричной полимеризации. В принципе в рассматриваемой полимеризационной системе возможны два матричных механизма: механизм I, предусматривающий предварительную адсорбцию МАК на матрице и присоединение молекул мономера по типу застежки молнии, и механизм II, когда рост цепи начинается в свободном объеме, и при достижении критической длины цепи растущий макрорадикал ассоциирует с матрицей и далее возрастает в контакте с ней путем присоединения мономера из окружающего раствора. Если бы исследуемая полимеризация протекала по механизму I, то на зависимости скорости полимеризации от концентрации матрицы наблюдался бы максимум при отношении ПДМАЭМ : МАК = 1 [3]. По-видимому, адсорбция МАК на ПДМАЭМ незначительна и в данной системе реализуется матричный механизм II.

Полимеризация МАК в бензоле протекает гетерофазно, т. е. первоначально растущий в растворе олигомерный радикал ПМАК, достигая некоторой степени полимеризации, утрачивает растворимость и далее растет и обрывается в твердой фазе. Если критическая длина цепи макрорадикала ПМАК, необходимая для образования поликомплекса с ПДМАЭМ, сравнима со степенью полимеризации, при которой макрорадикал ПМАК утрачивает растворимость, то в присутствии ПДМАЭМ для части растущих цепей ПМАК появляется возможность ассоциации с матрицей – ПДМАЭМ, и дальнейший их рост будет осуществляться в контакте с матрицей.

При комплексообразовании растущего олигомерного радикала с макромолекулой ПДМАЭМ растворимость образующегося при этом ассоциата улучшается по сравнению с ПМАК, поскольку в его состав входит хорошо растворимый в бензоле ПДМАЭМ, и, кроме того, при ассоциации ПМАК с ПДМАЭМ блокируются карбоксильные группы ПМАК. Улучшение растворимости поликомплекса (ПМАК-ПДМАЭМ) приводит к уменьшению диффузионного контроля роста цепи, вследствие чего можно ожидать увеличения скорости роста по сравнению с таковой в отсутствие



Зависимость начальной скорости полимеризации МАК (v) от концентрации ПДМАЭМ. Условия полимеризации: $[МАК]=0,2$ моль/л, $[ДАК]=3,72 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 60°

матрицы. Другой причиной повышения скорости полимеризации МАК в присутствии ПДМАЭМ может быть адсорбция некоторой части МАК на макромолекулах ПДМАЭМ, в результате чего увеличивается локальная концентрация мономера вблизи реакционного центра.

Относительно скорости обрыва цепи затруднительно делать однозначный прогноз, так как, с одной стороны, улучшение растворимости поликомплекса по сравнению с ПМАК должно приводить к увеличению скорости бимолекулярного обрыва, а с другой, стерическая доступность реакционного центра в поликомплексе уменьшается, что может вызвать уменьшение скорости обрыва.

Повышение скорости полимеризации МАК с ростом концентрации ПДМАЭМ объясняется увеличением доли цепей ПМАК, растущих в контакте с матрицей. При соотношении ПДМАЭМ : МАК $\approx 0,7$ практически все цепи ПМАК растут в контакте с матрицей, соответственно достигается предельная скорость полимеризации. Необходимо отметить, что характеристическая вязкость ПДМАЭМ в бензole при 60° равна 0,36 дл/г, следовательно, концентрация c^* , при которой макромолекулярные клубки ПДМАЭМ начинают перекрываться с образованием непрерывной матричной среды, составляет $1/[\eta]=2,8$ г/дл. На рисунке c^* соответствует отношению ПДМАЭМ : МАК = 0,9, что близко к значению ПДМАЭМ : МАК = 0,7, при котором достигается предельная скорость полимеризации.

Зависимость скорости полимеризации МАК от концентрации инициатора ДАК исследовали при фиксированных концентрациях МАК и ПДМАЭМ, равных 0,2 моль/л, и температуре 60° . Порядок по инициатору, определенный в интервале концентраций $(1,81-5,55) \cdot 10^{-4}$ моль/л, равен $0,53 \pm 0,06$, т. е. является типичным для полимеризационных систем с бимолекулярным обрывом цепи.

Зависимость скорости полимеризации МАК от концентрации мономера исследовали при фиксированных концентрациях инициатора $[ДАК]=2,36 \cdot 10^{-4}$ моль/л, матрицы $[ПДМАЭМ]=c^*$ и температуре 60° . Порядок

по мономеру, определенный в интервале концентраций 0,1–0,5 моль/л, составляет $0,75 \pm 0,05$, что несколько меньше традиционного первого порядка. Уменьшение порядка по мономеру, по-видимому, связано с адсорбцией некоторой части мономера на матрице, в результате чего локальная концентрация МАК у реакционного центра изменяется не прямо пропорционально общей концентрации мономера.

Эффективная энергия активации полимеризации МАК, определенная в интервале 50–70° при $[МАК] = [ПДМАЭМ] = 0,2$ моль/л и $[ДАК] = 2,36 \cdot 10^{-4}$ моль/л, составляет $117,5 \pm 15,5$ кДж/моль. Полученное значение выше величины 84 кДж/моль, обычно наблюдавшейся при реакциях радикальной полимеризации, инициируемых в результате термического распада инициатора. Причиной повышенной энергии активации, вероятно, является диффузионный контроль реакции роста цепи, в результате чего к энергии активации роста, протекающего в кинетической области, добавляется величина энергии активации диффузии. Повышенные значения эффективной энергии активации гетерофазной полимеризации МАК отмечались ранее, например 143 [4], 134 [5] и 165 кДж/моль [6].

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что в процессе радикальной полимеризации МАК в бензоле в присутствии ПДМАЭМ растущие макрорадикалы ПМАК связываются с макромолекулами ПДМАЭМ и далее растут в контакте с ними, образуя интерполимерный комплекс эквимолярного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луценко В. В., Зезин А. Б., Калюжная Р. И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 2411.
2. Сиггна С., Хаппа Д. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983. С. 300.
3. Challa G., Tan Y. Y. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. № 5. P. 627.
4. Котлярский И. В., Барановский В. Ю., Эгаус В. С., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 632.
5. Погорелко В. З., Рябов А. В., Чекушин А. В. // Тр. по химии и хим. технологий. Горький, 1970. Вып. 1. С. 156.
6. Погорелко В. З., Рябов А. В., Гарева А. С. // Тр. по химии и хим. технологий. Горький, 1970. Вып. 1. С. 135.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров
им. акад. В. А. Каргина,
Дзержинск

Поступила в редакцию
27.12.1994