УДК 541(64+127) : 547.538.141

А. В. Опаркин, И. И. Насыров, В. А. Сидельникова,
Н. В. Улитин, Р. Я. Дебердеев

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛА ОТ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ И ТЕПЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА РАДИКАЛЬНО ПОЛИМЕРИЗУЮЩУЮСЯ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПЕЙ (ТИП «ПРИСОЕДИНЕНИЕ-ФРАГМЕНТАЦИЯ») РЕАКЦИОННУЮ СИСТЕМУ

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, контролируемая радикальная полимеризация, тип "присоединение-фрагментация", модель, полистирол, теплофизические свойства.

Для регулирования диэлектрической проницаемости и определяющих ее теплофизических свойств (температура стеклования, коэффициенты теплового расширения) полистирола, получаемого контролируемой радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепей (тип "присоединение-фрагментация") в присутствии 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила как инициатора и дибензилтритиокарбоната как контролирующего агента, на основе инкрементального и полуэмпирического подходов разработана прогностическая модель. Адекватность модели показана сопоставлением теоретических и экспериментальных значений рассматриваемых свойств полистирола. С применением модели проведен численный эксперимент по оценке динамики диэлектрической проницаемости и влияющих на нее теплофизических свойств полистирола в аспекте варьирования условий полимеризации.

Key words: "addition-fragmentation" type, controlled radical polymerization, dielectric permittivity, model, polystyrene, thermophysical properties.

Predictive model was developed on the base of incremental and semi-empirical methods for regulation of dielectric permittivity and defining of it thermo-physical properties (glass transition temperature, thermal expansion coefficients) of polystyrene, obtained by RAFT-polymerization (type "addition-fragmentation") in 2,2'-azo-bis-isobutironitrile's (as initiator) and dibenzyltrithiocarbonate's (as RAFT-agent) presence. Model's adequacy was showed by comparison of theoretical and experimental values of considered polystyrene's properties. With the use of the model was made numerical experiment by estimation of dielectric permittivity and influencing on it thermo-physical properties of polystyrene in the network of polymerization conditions.

Введение

Полистирол (ПС), благодаря своей низкой диэлектрической проницаемости, перспективен в качестве матричного материала для промежуточных слоев многослойных радиопрозрачных стеклопластиков. Однако это свойство ПС сложно регулировать в рамках метода радикальной полимеризации, но достаточно просто – в рамках контролируемой радикальной полимеризации. Поэтому цель данного исследования – изучение динамики диэлектрической проницаемости и влияющих на нее теплофизических свойств ПС, получаемого методом контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачи цепи[*] (тип – "присоединение-фрагментация" в присутствии 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила (АИБН) как инициатора и дибензилтритиокарбоната (ДБТК) как ОПЦ-агента. В качестве метода исследования применялся метод численного эксперимента, опирающийся на представленную здесь прогностическую модель и кинетическую модель, которая описана в работах [1, 2].

Экспериментальная часть

Для проверки адекватности разработанной прогностической модели использовались те же экспериментальные объекты, что и в работе [1].

Температура стеклования и коэффициенты теплового расширения экспериментальных объектов определялись методом термомеханического анализа на установке TMA 402 F1 (фирма «Netzsch») в режиме дилатометра (без нагружения) с постоянной скоростью 3°С/мин. Для каждого образца (цилиндр с размерами: диаметр основания – 3 мм, высота – 4 мм) измерения проводились 5 раз, полученные значения температур стеклования и коэффициенты теплового расширения усреднялись, относительная погрешность не превышает 1 %.

Диэлектрическая проницаемость экспериментальных объектов (образец – пленка толщиной 0.3 мм) определялась емкостным методом при помощи универсального емкостного моста Е7-11 на частоте 10^6 Гц (значения усреднялись по 10 независимым измерениям, относительная погрешность не превышает 1.5 %).

Прогностическая модель, опирающаяся на метод инкрементов

Поскольку до сих пор для подобных полимерных систем прогностическая модель разработана не была, изначально полагалось, что она может быть создана с использованием метода инкрементов (метод инкрементов был выбран как наиболее проработанный из всех существующих). Будем рассматривать 4 свойства: диэлектрическую проницаемость и характеристики, определяющие ее величину в стеклообразном и высокоэластическом физических состояниях, – температура стеклования и коэффициенты теплового расширения.

Возможны два варианта расчета.

[*] Далее используется сокращение "ОПЦ"

1 вариант

1. Температура стеклования [3]:

$$T_g = z_{R(i)}\frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{R(i)}}{\left(\sum_i a_i\Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{R(i)}} + z_{RAFT(i,0)}\frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{RAFT(i,0)}}{\left(\sum_i a_i\Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{RAFT(i,0)}} + \ldots + z_{\Pi(i,j,k,m)}\frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{\Pi(i,j,k,m)}}{\left(\sum_i a_i\Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{\Pi(i,j,k,m)}},\ K.$$

Здесь и далее: R(i), RAFT(i,0),…, Π(i,j,k,m) – компоненты полимерной системы [1]; i, j, k, m – среднечисленные степени полимеризации [1]; ΔV_i – ван-дер-ваальсовые объемы атомов, Å^3 [3]; $Z_{R(i)}$, $Z_{RAFT(i,0)}$, $Z_{\Pi(i,j,k,m)}$ – мольные доли компонентов полимерной системы [1]; a_i – атомные инкременты, К$^{-1}$ [3]; b_j – инкременты, связанные с энергией сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи), Å^3·К$^{-1}$ [3].

2. Коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии [3]:

$$\alpha_g = z_{R(i)}\frac{\left(\sum_i \alpha_i\Delta V_i + \sum_j \beta_j\right)_{R(i)}}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{R(i)}} + z_{RAFT(i,0)}\frac{\left(\sum_i \alpha_i\Delta V_i + \sum_j \beta_j\right)_{RAFT(i,0)}}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{RAFT(i,0)}} + \ldots + z_{\Pi(i,j,k,m)}\frac{\left(\sum_i \alpha_i\Delta V_i + \sum_j \beta_j\right)_{\Pi(i,j,k,m)}}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{\Pi(i,j,k,m)}},\ K^{-1}.$$

В последнем уравнении: α_i – парциальные коэффициенты объемного теплового расширения, обусловленного слабым дисперсионным воздействием *i*-го атома с соседними атомами, К$^{-1}$ [3]; β_j – инкременты, характеризующие вклад каждого типа специфического межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи) в коэффициент теплового расширения, Å^3·К$^{-1}$ [3].

3. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии рассчитывался по уравнению Симхи-Бойера [3]:

$$\alpha_\infty = \frac{0.113}{T_g} + \alpha_g,\ K^{-1}.$$

4. Диэлектрическая проницаемость [3]:

$$\varepsilon_0 = \left(z_{R(i)}\left(10^{-24}\left[1+(\alpha)_{R(i)}\left(T-(T_g)_{R(i)}\right)\right]N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{R(i)} + 2k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{R(i)}\right) / \left(10^{-24}\left[1+(\alpha)_{R(i)}(T-(T_g)_{R(i)})\right]\times N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{R(i)} - k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{R(i)}\right)\right) +$$

$$+\left(z_{RAFT(i,0)}\left(10^{-24}\left[1+(\alpha)_{RAFT(i,0)}\left(T-(T_g)_{RAFT(i,0)}\right)\right]N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{RAFT(i,0)} + 2k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{RAFT(i,0)}\right) / \left(10^{-24}\left[1+(\alpha)_{RAFT(i,0)}(T-(T_g)_{RAFT(i,0)})\right]\times N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{RAFT(i,0)} - k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{RAFT(i,0)}\right)\right) + \ldots$$

$$+\left(z_{\Pi(i,j,k,m)}\left(10^{-24}\left[1+(\alpha)_{\Pi(i,j,k,m)}\left(T-(T_g)_{\Pi(i,j,k,m)}\right)\right]N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{\Pi(i,j,k,m)} + 2k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{\Pi(i,j,k,m)} 10^{-24}\left[1+(\alpha)_{\Pi(i,j,k,m)}\left(T-(T_g)_{\Pi(i,j,k,m)}\right)\right]\times N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{\Pi(i,j,k,m)} + 2k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)\right)_{\Pi(i,j,k,m)} / \left(10^{-24}\times\left[1+(\alpha)_{\Pi(i,j,k,m)}\left(T-(T_g)_{\Pi(i,j,k,m)}\right)\right]N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{\Pi(i,j,k,m)} - k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{\Pi(i,j,k,m)}\right)\right). \quad (1)$$

$$(\alpha)_{R(i)},(\alpha)_{RAFT(i,0)},\ldots,(\alpha)_{\Pi(i,j,k,m)} = \begin{cases}(\alpha_g)_{R(i)},(\alpha_g)_{RAFT(i,0)},\ldots,(\alpha_g)_{\Pi(i,j,k,m)}, T < T_g,\\ (\alpha_\infty)_{R(i)},(\alpha_\infty)_{RAFT(i,0)},\ldots,(\alpha_\infty)_{\Pi(i,j,k,m)}, T > T_g,\end{cases}$$

где $N_A = 6.023\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$ – число Авогадро; $k_g \approx 0.667$– коэффициент молекулярной упаковки [3]; $(R_D)_i$ – значения атомных рефракций, см^3/моль [3]; $(\Delta R_D)_j$ – поправки на ориентацию диполей, см^3/моль [3].

Так как экспериментально диэлектрическая проницаемость измерялась при температуре 298 К, то уравнение (1) преобразуется к виду:

$$\varepsilon_0 = \left(z_{R(i)}\cdot10^{-24}\left[1+(\alpha_g)_{R(i)}\left(298-(T_g)_{R(i)}\right)\right]N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{R(i)} + 2k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{R(i)} / \left(10^{-24}\left[1+(\alpha_g)_{R(i)}\left(298-(T_g)_{R(i)}\right)\right]\times N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{R(i)} - k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{R(i)}\right)\right) +$$

$$+\left(z_{RAFT(i,0)}10^{-24}\left[1+(\alpha_g)_{RAFT(i,0)}\left(298-(T_g)_{RAFT(i,0)}\right)\right]N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{RAFT(i,0)} + 2k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{RAFT(i,0)}\right) / \left(10^{-24}\left[1+(\alpha_g)_{RAFT(i,0)}(298-(T_g)_{RAFT(i,0)})\right]\times N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{RAFT(i,0)} - k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{RAFT(i,0)}\right)\right) + \ldots$$

$$+\left(z_{\Pi(i,j,k,m)}10^{-24}\left[1+(\alpha_g)_{\Pi(i,j,k,m)}\left(298-(T_g)_{\Pi(i,j,k,m)}\right)\right]\times N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{\Pi(i,j,k,m)} + 2k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{\Pi(i,j,k,m)}\right) / \left(10^{-24}[1+(\alpha_g)_{\Pi(i,j,k,m)}\left(298-(T_g)_{\Pi(i,j,k,m)}\right)]\times N_A\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{\Pi(i,j,k,m)} - k_g\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{\Pi(i,j,k,m)}\right)\right). \quad (2)$$

Результаты расчетов и их сопоставление с экспериментальными данными представлены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, данная расчетная схема описывает эксперимент лишь приблизительно. Поэтому был рассмотрен 2 вариант расчета с использованием инкрементального подхода, в основу которого заложена гипотеза, что свойства такой

сложной полимерной системы могут быть оценены, если ее компоненты считать частями сополимера.

Таблица 1 – Теоретические (рассчитанные по 1 варианту) и эмпирические значения температуры стеклования, коэффициентов теплового расширения и диэлектрической проницаемости для ПС, синтезируемого методом ОПЦ-полимеризации в присутствии АИБН и ДБТК (начальная концентрация мономера $[M]_0$=8.7 моль/л, начальная концентрация инициатора $[I]_0$=0.01 моль/л, температура 333 К)

Нач. конц–ция ОПЦ-агента $[RAFT(0,0)]_0$,		T_g, К			$\alpha_g \cdot 10^4$, K^{-1}			$\alpha_\infty \cdot 10^4$, K^{-1}			ε_0 при 298 К		
		теор.	эксп.	ε*, %	теор.	эксп.	ε, %	теор.	эксп.	ε, %	теор.	эксп.	ε, %
	0.005	373	374	1	2.6	2.2	18	5.6	5.3	6	2.60	2.70	4.0
	0.007	373	373	0	2.6	2.3	13	5.6	5.4	4	2.60	2.66	2.0
	0.0087	373	371	2	2.6	2.4	8	5.6	5.5	2	2.60	2.65	2.0
	0.0174	372	369	4	2.6	2.4	8	5.6	5.7	2	2.60	2.63	1.0
	0.0870	371	346	34	2.6	2.6	0	5.6	5.9	5	2.59	2.60	0.5

* Относительное расхождение теоретического значения по сравнению с экспериментальным здесь и далее рассчитывалось по формуле

□ = |(экспер. знач-е – теор. знач-е) / экспер. знач-е| · 100, %.

2 вариант

1. Температура стеклования [3]:

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j}, \text{ K},$$

где ван-дер-ваальсовый объем

$$\sum_i \Delta V_i = z_{R(i)} \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{R(i)} + z_{RAFT(i,0)} \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{RAFT(i,0)} + \ldots + z_{\Pi(i,j,k,m)} \left(\sum_i \Delta V_i\right)_{\Pi(i,j,k,m)}, \text{ Å}^3;$$

набор инкрементов

$$\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j = z_{R(i)} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{R(i)} + z_{RAFT(i,0)} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{RAFT(i,0)} + \ldots + z_{\Pi(i,j,k,m)} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j\right)_{\Pi(i,j,k,m)}, \text{ Å}^3 / \text{K}.$$

2. Коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии [3]:

$$\alpha_g = \frac{\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j}{\sum_i \Delta V_i}, \text{ K}^{-1},$$

где набор инкрементов

$$\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j = z_{R(i)} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j\right)_{R(i)} + z_{RAFT(i,0)} \left(\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j\right)_{RAFT(i,0)} + \ldots + z_{\Pi(i,j,k,m)} \left(\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j\right)_{\Pi(i,j,k,m)}, \text{ Å}^3 \cdot \text{K}^{-1}.$$

3. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии, согласно уравнению Симхи-Бойера [3]:

$$\alpha_\infty = \frac{0.113}{T_g} + \alpha_g, \text{ K}^{-1}.$$

4. Диэлектрическая проницаемость [3]:

$$\varepsilon_0 = \frac{10^{-24}\left[1 + \alpha\ (T - T_g)\right] N_A \sum_i \Delta V_i + 2k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)}{10^{-24}\left[1 + \alpha\ (T - T_g)\right] N_A \sum_i \Delta V_i - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)},$$

$$\alpha = \begin{cases} \alpha_g, T < T_g \\ \alpha_\infty, T > T_g \end{cases},$$

где молярная поляризация

$$\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right) = z_{R(i)} \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{R(i)} + z_{RAFT(i,0)} \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{RAFT(i,0)} + \ldots + z_{\Pi(i,j,k,m)} \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)_{\Pi(i,j,k,m)}. \quad (3)$$

Для 298 К уравнение (3) преобразуется к виду:

$$\varepsilon_0 = \left(10^{-24}\left[1 + \alpha_g (298 - T_g)\right] N_A \sum_i \Delta V_i + 2k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)\right) / \left(10^{-24}\left[1 + \alpha_g (298 - T_g)\right] N_A \sum_i \Delta V_i - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j\right)\right). \quad (4)$$

Результаты расчетов по 2 варианту и их сопоставление с экспериментальными данными представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 следует, что 2 вариант расчета в рамках инкрементального подхода также неудовлетворительно описывает экспериментальные значения (по T_g расхождение теории с экспериментом достигает 30 %, по α_g – 18 %). Однако он более точно передает характер изменения температуры стеклования. Это говорит о том, что в принципе данная расчетная схема по сравнению с первой более адекватна, но для повышения точности ей не хватает дополнительных инкрементов, связанных, по-видимому, с межмолекулярным взаимодействием. То есть необходимо проведение дальнейших исследований в этом направлении. Поскольку в нашем случае цель – разработка точной количественной

прогностической модели, пришлось обратиться к полуэмпирическому подходу.

Таблица 2 – Теоретические (рассчитанные по 2 варианту) и эмпирические значения температуры стеклования, коэффициентов теплового расширения и диэлектрической проницаемости для ПС, синтезируемого методом ОПЦ-полимеризации в присутствии АИБН и ДБТК (начальная концентрация мономера $[M]_0$=8.7 моль/л, начальная концентрация инициатора $[I]_0$=0.01 моль/л, температура 333 К)

Нач. конц. для ОПЦ-агента [RAFT(0,0)]$_0$, моль/л	T_g, К			$\alpha_g \cdot 10^4$, K^{-1}			$\alpha_\infty \cdot 10^4$, K^{-1}			ε_0 при 298 К		
	теор.	эксп.	ε, %	теор.	эксп.	ε, %	теор.	эксп.	ε, %	теор.	эксп.	ε, %
0.0050	373	374	1	2.6	2.2	18	5.6	5.3	6	2.61	2.70	3.0
0.0070	372	373	1	2.6	2.3	13	5.6	5.4	4	2.61	2.66	2.0
0.0087	371	371	0	2.6	2.4	8	5.6	5.5	2	2.61	2.65	2.0
0.0174	369	369	0	2.6	2.4	8	5.6	5.7	2	2.60	2.63	1.0
0.0870	368	346	30	2.6	2.6	0	5.6	5.9	5	2.59	2.60	0.5

Прогностическая модель, опирающаяся на полуэмпирический подход

1. Зависимость температуры стеклования от среднечисленной молекулярной массы полимера может быть восстановлена по имеющимся экспериментальным данным на основании уравнения Флори [4].

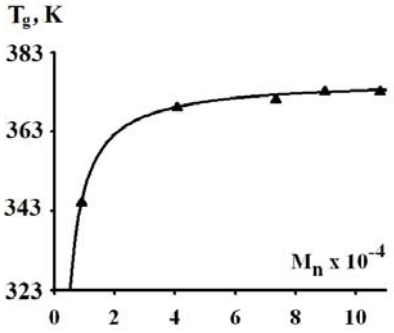

Рис. 1 – Зависимость температуры стеклования ПС от среднечисленной молекулярной массы (точки – эксперимент, линия – аппроксимация уравнением Флори)

Аппроксимация экспериментальных значений температуры стеклования (см. рис. 1) дала следующий вид этого уравнения:

$$T_g = 376 - \frac{27.4}{M_n \times 10^{-4}}, K^{-1}.$$

2. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии для стеклообразных полимеров может быть определен по уравнению Бойера-Спенсера [5]:

$$\alpha_\infty = \frac{0.2}{T_g}, K^{-1}.$$

3. Коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии оценивался по уравнению Симхи-Бойера [3]:

$$\alpha_g = \alpha_\infty - \frac{0.113}{T_g}, K^{-1}.$$

4. Вариант расчета свойств данной полимерной системы как сополимера с использованием метода инкрементов качественно передал зависимость рассматриваемых свойств от молекулярной массы полимера. Однако в рамках инкрементальной расчетной схемы (2 вариант) температура стеклования менялась незначительно, поэтому диэлектрическая проницаемость полимерной системы рассчитывалась недостаточно точно. Но сам расчетный принцип может быть использован, поэтому диэлектрическую проницаемость при 298 К оценивали по уравнению (4).

Результаты расчетов и их сопоставление с экспериментальными данными приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Теоретические (рассчитанные с использованием полуэмпирического подхода) и эмпирические значения температуры стеклования, коэффициентов теплового расширения и диэлектрической проницаемости для ПС, синтезируемого методом ОПЦ-полимеризации в присутствии АИБН и ДБТК (начальная концентрация мономера $[M]_0$=8.7 моль/л, начальная концентрация инициатора $[I]_0$=0.01 моль/л, температура 333 К)

Нач. конц–ция ОПЦ-агента [RAFT(0,0)]$_0$, моль/л	T_g, К			$\alpha_g \cdot 10^4$, K^{-1}			$\alpha_\infty \cdot 10^4$, K^{-1}			ε_0 при 298 К		
	теор.	эксп.	ε, %	теор.	эксп.	ε, %	теор.	эксп.	ε, %	теор.	эксп.	ε, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0.0050	374	374	0	2.3	2.2	4.5	5.4	5.3	2	2.68	2.70	1.0
0.0070	373	373	0	2.3	2.3	0.0	5.4	5.4	0	2.67	2.66	0.5

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0.0087	372	371	1	2.3	2.4	4.0	5.4	5.5	2	2.65	2.65	0.0
0.0174	269	269	0	2.4	2.4	0	5.4	5.7	5	2.62	2.63	0.5
0.0870	346	346	0	2.5	2.6	4.0	5.8	5.9	2	2.61	2.60	0.5

Из данных, представленных в таблицах 1-3, видно, что наименьшую среднюю погрешность дает полуэмпирический подход. Важно то, что данный подход продемонстрировал главное – изменение концентрации ДБТК меняет среднечисленную молекулярную массу [1, 2], вследствие чего меняются температура стеклования и диэлектрическая проницаемость полимерной системы. Поскольку этот подход наиболее адекватен из всех представленных, количественную оценку влияния начальных концентраций инициатора, мономера и ОПЦ-агента, а также температуры полимеризации на температуру стеклования, коэффициенты теплового расширения и диэлектрическую проницаемость ПС проведем в рамках этого подхода.

Численный эксперимент

Исследование влияния управляющих факторов на свойства ПС, синтезируемого ОПЦ-полимеризацией в присутствии АИБН и ДБТК, проводилось в интервале начальных концентраций инициатора 0-0.1 моль/л, мономера 4.35-8.7 моль/л, ДБТК 0.001-0.1 моль/л, температур 333-393 К. Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Температура стеклования, коэффициенты теплового расширения и диэлектрическая проницаемость ПС, синтезируемого методом ОПЦ-полимеризации в присутствии АИБН и ДБТК

Нач. конц-ции, моль/л			T_g, К			$\alpha_g \cdot 10^4$, $К^{-1}$			$\alpha_\infty \cdot 10^4$, $К^{-1}$			ε_0 при 298 К		
$[M]_0$	$[I]_0$	$[RAFT(0,0)]_0$	333*	363	393	333	363	393	333	363	393	333	363	393
8.70	0.001	0.001	375	375	375	2.3	2.3	2.3	5.3	5.3	5.3	2.69	2.69	2.69
		0.100	328	345	345	2.7	2.5	2.5	6.1	5.8	5.8	2.59	2.59	2.59
	0.100	0.001	370	359	345	2.4	2.4	2.5	5.4	5.6	5.8	2.63	2.61	2.61
		0.100	312	305	299	2.8	2.9	2.9	6.4	6.6	6.7	2.57	2.57	2.57
4.35	0.001	0.001	375	375	375	2.3	2.3	2.3	5.3	5.3	5.3	2.69	2.69	2.69
		0.100	284	314	314	3.1	2.8	2.8	7.0	6.4	6.4	2.57	2.57	2.57
	0.100	0.001	370	359	345	2.4	2.4	2.5	5.4	5.6	5.8	2.63	2.61	2.61
		0.100	312	305	299	2.8	2.9	2.9	6.4	6.6	6.7	2.57	2.57	2.57
	0.100	0.001	373	367	360	2.3	2.4	2.4	5.4	5.5	5.6	2.68	2.62	2.61
		0.100	344	341	338	2.5	2.6	2.6	5.8	5.9	5.9	2.59	2.59	2.59

* Температура полимеризации, К.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным таблицы 4, при прочих равных условиях повышение концентрации инициатора, уменьшение концентрации мономера, увеличение концентрации ДБТК и повышение температуры полимеризации приводит к уменьшению температуры стеклования, повышению коэффициента теплового расширения в высокоэластическом состоянии, уменьшению диэлектрической проницаемости.

Зависимость коэффициента теплового расширения в стеклообразном состоянии от величины управляющих факторов не имеет ярко выраженной тенденции и в каждом конкретном случае, в соответствии с уравнением Симхи-Бойера, определяется температурой стеклования и коэффициентом теплового расширения в высокоэластическом состоянии.

Заключение

Таким образом, продемонстрированные в данной работе принципы регулирования диэлектрической проницаемости ПС в рамках метода ОПЦ-полимеризации позволят применять его в качестве матричного материала промежуточных слоев многослойных радиопрозрачных стеклопластиков.

Исследования поддержаны РФФИ, проект № 12-03-97050-р_Поволжье_а.

Литература

1. *Улитин Н.В.* Изучение влияния управляющих факторов на молекулярно-массовые характеристики полистирола, получаемого псевдоживой радикальной полимеризацией / Н.В. Улитин, А.В. Опаркин, Р.Р. Набиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 22. – С. 80-84.
2. *Опаркин А.В.* Исследование «поведения» молекулярно-массовых характеристик полистирола, получаемого ме-

тодом «живой» радикальной полимеризации, в зависимости от химических и физических воздействий на реакционную систему / А.В. Опаркин, Е.Б. Широких, Ю.В. Перухин, Т.Р. Дебердеев, Н.В. Улитин // Вестник Казанского технологического университета, Казань. – 2013. № 7. С. 115-116.
3. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge. Cambridge International Science Publish, 2003. 650 p.
4. *Fox, T.G*. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight / T.G. Fox, P.J. Flory // J. Appl. Phys. – 1950. – V. 21, No. 6. – P. 581-592
5. *Van Krevelen D.W*. Properties of polymers. Amsterdam. Elsevier, 1990. 875 p

.

© **А. В. Опаркин** – магистр КНИТУ, laexzzz@gmail.com; **И. И. Насыров** – студ. КНИТУ; **В. А. Сидельникова** – студ. КНИТУ; **Н. В. Улитин** – д.х.н., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **Р. Я. Дебердеев** – д.т.н., проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ.