

УДК 541(64+127) : 547.538.141

Е. В. Самарин, В. А. Сидельникова, Е. Б. Широких, Д. Ш. Калинина,
Т. Р. Дебердеев, К. А. Терещенко, Н. В. Улитин

**СВЯЗЬ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ (ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ, КОЭФФИЦИЕНТЫ
ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ) ПОЛИМЕРА
С УСЛОВИЯМИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА,
КОНТРОЛИРУЕМОЙ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПЕЙ
ЗА СЧЕТ ДИБЕНЗИЛТРИТИОКАРБОНАТА**

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, контролируемая радикальная полимеризация, коэффициенты теплового расширения, модель, обратимая передача цепи, полибутилакрилат, температура стеклования.

На основе кинетической модели контролируемой радикальной полимеризации (обратимая передача цепи) и прогностической модели комплекса свойств (температура стеклования, коэффициенты теплового расширения, диэлектрическая проницаемость) проведен численный эксперимент по оценке влияния управляющих факторов на данные свойства полибутилакрилата.

Key words: controlled radical polymerization, dielectric permeability, glass-transition temperature, model, polybutilenacrylate, reversible transfer of chain, thermal expansion coefficients.

On the base of kinetic model of controlled radical RAFT-polymerization and predictive model of properties' complex (glass transition temperature, thermal expansion coefficients, dielectric permittivity) was made numerical experiment of controlling factors' influence on these polybutilenacrylate's properties estimation.

Введение

В настоящее время в сфере волноводной оптики возникла проблема нехватки полимерных матриц вследствие того, что номенклатура выпускаемых термопластов исчерпала свои возможности из-за повышения требований к снижению величины и повышению стабильности их диэлектрической проницаемости.

Для решения данной проблемы может быть применен один из видов контролируемой радикальной полимеризации в качестве метода синтеза матрицы [1]. Поэтому целью работы стало построение модели диэлектрической проницаемости и теплофизических свойств ее определяющих (температуры стеклования и коэффициентов теплового расширения) для одной из наиболее востребованных в сфере гибких оптических волноводов полимерной матрицы – полибутилакрилата (ПБА). Данная прогностическая модель опирается на кинетическую модель, описывающую в аспекте статистических моментов ММР полимера инициируемую 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) контролируемую радикальную полимеризацию бутилакрилата с обратимой передачей цепи* (агент обратимой передачи цепи – дибензилтритиокарбонат (ДБТК)) [1].

Экспериментальная часть

Эксперимент проводился на тех же образцах, которые использовались в работе [1]. Свойства образцов определялись на тех же приборах и по тем же методикам, что и в работе [2].

Прогностическая модель на основе инкрементального подхода

Изначально прогностическая модель создавалась с использованием инкрементального подхода. Рассмотрим четыре свойства: температура стеклования, коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии, коэффициент теплового расширения в высокоэластичном состоянии, диэлектрическая проницаемость.

Возможны два варианта расчета.

1 вариант

1. Температура стеклования [3]:

$$T_g = Z_{R(i)} \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{R(i)}}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{R(i)}} + Z_{RAFT(i,0)} \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{RAFT(i,0)}}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{RAFT(i,0)}} + \dots + Z_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)}}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)}}, \text{ К.}$$

Здесь и далее: $R(i)$, $RAFT(i,0)$, ..., $\Pi(i,j,k,m,n,p)$ – компоненты полимерной системы [1]; i, j, k, m, n, p – среднечисленные степени полимеризации [1]; ΔV_i – ван-дер-ваальсовы объемы атомов, $\text{\AA}^3$ [3]; $Z_{R(i)}$, $Z_{RAFT(i,0)}$, $Z_{\Pi(i,j,k,m,n,p)}$ – 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), $\text{\AA}^3 \cdot \text{К}^{-1}$ [3].

* Далее используется сокращение «ОПЦ-полимеризация».

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

$$\alpha_g = z_{R(i)} \frac{\left(\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j \right)_{R(i)}}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{R(i)}} + z_{RAFT(i,0)} \frac{\left(\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j \right)_{RAFT(i,0)}}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{RAFT(i,0)}} + \dots$$

$$+ z_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} \frac{\left(\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)}}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)}}, K^{-1},$$

где α_i – парциальные коэффициенты объемного теплового расширения, обусловленного слабым дисперсионным воздействием i -го атома с соседними атомами, K^{-1} [3]; β_j – инкременты, характеризующие вклад каждого типа специфического межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи) в коэффициент теплового расширения, $\text{\AA}^3 \cdot K^{-1}$ [3].

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

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

4. Диэлектрическая проницаемость [3]:

$$\epsilon_0 = \left(z_{R(i)} \left(10^{-24} \left[1 + (\alpha)_{R(i)} (T - (T_g)_{R(i)}) \right] N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{R(i)} + \right. \right.$$

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

$$\left. \times N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{R(i)} - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{R(i)} \right) +$$

$$+ \left(z_{RAFT(i,0)} \left(10^{-24} \left[1 + (\alpha)_{RAFT(i,0)} (T - (T_g)_{RAFT(i,0)}) \right] N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{RAFT(i,0)} + \right. \right.$$

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

$$\left. \times N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{RAFT(i,0)} - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{RAFT(i,0)} \right) + \dots +$$

$$+ \left(z_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} \left(10^{-24} \left[1 + (\alpha)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} (T - (T_g)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)}) \right] N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} + \right. \right.$$

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

$$\left. \times N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} \right).$$

$$(\alpha)_{R(i)}, (\alpha)_{RAFT(i,0)}, \dots, (\alpha)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} =$$

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

где $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ 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 данное уравнение преобразуется к виду:

$$\epsilon_0 = \left(z_{R(i)} \left(10^{-24} \left[1 + (\alpha_\infty)_{R(i)} (298 - (T_g)_{R(i)}) \right] N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{R(i)} + \right. \right.$$

$$+ 2k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{R(i)} \left. \right) / \left(10^{-24} \left[1 + (\alpha_\infty)_{R(i)} (298 - (T_g)_{R(i)}) \right] \times \right.$$

$$\left. \times N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{R(i)} - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{R(i)} \right) +$$

$$+ \left(z_{RAFT(i,0)} \left(10^{-24} \left[1 + (\alpha_\infty)_{RAFT(i,0)} (298 - (T_g)_{RAFT(i,0)}) \right] N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{RAFT(i,0)} + \right. \right.$$

$$+ 2k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{RAFT(i,0)} \left. \right) / \left(10^{-24} \left[1 + (\alpha_\infty)_{RAFT(i,0)} (298 - \right. \right.$$

$$\left. - (T_g)_{RAFT(i,0)}) \right] \times N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{RAFT(i,0)} - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{RAFT(i,0)} \left. \right) + \dots +$$

$$+ \left(z_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} \left(10^{-24} \left[1 + (\alpha_\infty)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} (298 - (T_g)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)}) \right] N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} + \right. \right.$$

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

$$\left. \times N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} \right).$$

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

Таблица 1 – Теоретические (рассчитанные по 1 варианту) и эмпирические значения температуры стеклования, коэффициентов теплового расширения и диэлектрической проницаемости для ПБА, синтезируемого методом ОПЦ-полимеризации в присутствии АИБН и ДБТК (начальная концентрация мономера $[M]_0 = 7.0$ 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.	эсп.	ϵ^* , %	теор.	эсп.	ϵ , %	теор.	эсп.	ϵ , %	теор.	эсп.	ϵ , %
0.0050	217	218	2	4.6	2.3	100	9.8	7.5	31	2.58	2.67	3
0.0086	217	214	5	4.6	2.3	100	9.8	7.6	29	2.57	2.65	3
0.0307	216	210	10	4.5	2.4	88	9.7	7.6	28	2.57	2.58	0
0.0850	216	197	12	4.5	2.4	88	9.7	7.7	26	2.57	2.52	2

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

$$\square = |(\text{экспер. знач.} - \text{теор. знач.}) / \text{экспер. знач.}| \cdot 100, \%$$

Как видно из таблицы 1, данный способ расчета зарекомендовал себя как наименее точный, поэтому для ПБА был использован другой способ расчета в рамках метода инкрементов, который заключается в представлении компонентов полимерного продукта в виде частей сополимера.

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

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

набор инкрементов

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

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

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

3. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии по Симхи-Бойеру [3]:

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

4. Диэлектрическая проницаемость [3]:

$$\epsilon_0 = \frac{10^{-24} [1 + \alpha (T - T_g)] N_A \sum_i \Delta V_i + 2k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)}{10^{-24} [1 + \alpha_\infty (T - T_g)] N_A \sum_i \Delta V_i - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)}, \quad (1)$$

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

где молярная поляризация

$$\left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right) = z_{R(i)} \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{R(i)} +$$

$$+ z_{RAFT(i,0)} \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{RAFT(i,0)} + \dots$$

$$+ z_{\Pi(i,j,k,m,n,p)} \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)_{\Pi(i,j,k,m,n,p)}$$

При 298 К уравнение (1) преобразуется к виду:

$$\epsilon_0 = \frac{10^{-24} [1 + \alpha_\infty (298 - T_g)] N_A \sum_i \Delta V_i + 2k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)}{10^{-24} [1 + \alpha_\infty (298 - T_g)] N_A \sum_i \Delta V_i - k_g \left(\sum_i (R_D)_i + \sum_j (\Delta R_D)_j \right)}, \quad (2)$$

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

Таблица 2 – Теоретические (рассчитанные по 2 варианту) и эмпирические значения температуры стеклования, коэффициентов теплового расширения и диэлектрической проницаемости для ПБА, синтезируемого методом ОПЦ-полимеризации в присутствии АИБН и ДБТК (начальная концентрация мономера $[M]_0=7.0$ 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.	эсп.	ϵ , %	теор.	эсп.	ϵ , %	теор.	эсп.	ϵ , %	теор.	эсп.	ϵ , %
0.0050	217	218	2	4.6	2.3	100	9.8	7.5	31	2.58	2.67	3
	216	214	3	4.6	2.3	100	9.3	7.6	22	2.57	2.65	3
0.0086	214	210	6	4.1	2.4	71	8.9	7.6	17	2.56	2.58	1
	213	197	8	4.1	2.4	71	8.8	7.7	14	2.55	2.52	1
0.0307	214	210	6	4.1	2.4	71	8.9	7.6	17	2.56	2.58	1
	213	197	8	4.1	2.4	71	8.8	7.7	14	2.55	2.52	1
0.085	213	197	8	4.1	2.4	71	8.8	7.7	14	2.55	2.52	1
	214	210	6	4.1	2.4	71	8.9	7.6	17	2.56	2.58	1

Как видно из таблиц 1-2, способ расчета в рамках метода инкрементов имеет довольно большую среднюю погрешность (до 28%) и передает изменение диэлектрической проницаемости и основной определяющей ее характеристики – температуры стеклования – с увеличением начальной концентрации ДБТК лишь качественно. Такие высокие погрешности обуславливаются, скорее всего, неполным учетом уровня межмолекулярного взаимодействия. В атомно-молекулярной структуре ПБА

присутствуют атомы кислорода, сложным образом меняющие картину физических взаимодействий. Поэтому для точной количественной оценки свойств был применен полуэмпирический подход.

Прогностическая модель на основе полуэмпирического подхода

1. Зависимость температуры стеклования от среднечисленной молекулярной массы полимера может быть восстановлена по имеющимся экспериментальным данным на основании уравнения Флори [4]. Аппроксимация экспериментальных значений температуры стеклования (см. рис. 1) дала следующую зависимость:

$$T_g = 218 - \frac{19.9}{M_n \times 10^{-4}}, \text{ К.}$$

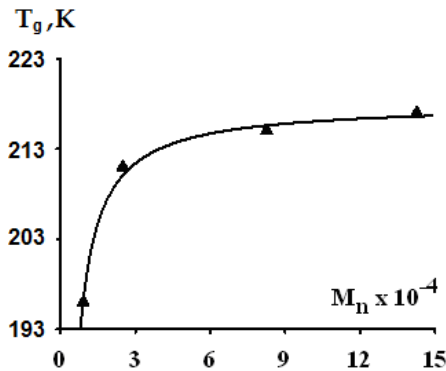


Рис. 1 - Зависимость температуры стеклования ПБА от среднечисленной молекулярной массы (точки – эксперимент, линия – аппроксимация уравнением Флори)

2. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии находился по уравнению Бойера-Спенсера для эластомеров [5]:

$$\alpha_{\infty} = \frac{0.16}{T_g}, \text{ К}^{-1}.$$

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

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

4. Рассчитывали диэлектрическую проницаемость также, как во 2 варианте (см. раздел “Прогностическая модель на основе инкрементального подхода”), поскольку уравнение (2) качественно передает динамику диэлектрической проницаемости с изменением величины управляющего фактора.

Результаты расчетов в рамках полуэмпирического подхода и их сопоставление с экспериментальными данными представлены в таблице 3.

Полученные по полуэмпирическому подходу значения дали низкое суммарное расхождение с экспериментальными данными (около 2.5%). То есть этот подход полностью адекватен эксперименту по рассматриваемым свойствам.

Таблица 3 – Теоретические (рассчитанные с использованием полуэмпирического подхода) и эмпирические значения температуры стеклования, коэффициентов теплового расширения и диэлектрической проницаемости для ПБА, синтезируемого методом ОПЦ-полимеризации в присутствии АИБН и ДБТК (начальная концентрация мономера $[M]_0=7.0$ 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			$\alpha_g \cdot 10^4$, К ⁻¹		$\alpha_{\infty} \cdot 10^4$, К ⁻¹		ϵ_0 при 298 К	
	теор.	эксп.	ϵ , %	теор.	эксп.	ϵ , %	теор.	эксп.	ϵ , %
0.0050	217	218	2	2.2	2.3	4	7.3	7.5	3
	216	214	3	2.2	2.3	4	7.4	7.6	4
	210	210	0	2.2	2.4	8	7.6	7.6	0
0.0086	216	214	3	2.2	2.3	4	7.4	7.6	4
	216	214	3	2.2	2.3	4	7.4	7.6	4
	210	210	0	2.2	2.4	8	7.6	7.6	0
0.0307	210	210	0	2.2	2.4	8	7.6	7.6	0
	210	210	0	2.2	2.4	8	7.6	7.6	0
	210	210	0	2.2	2.4	8	7.6	7.6	0
0.085	196	197	1	2.4	2.4	0	8.2	7.7	6
	196	197	1	2.4	2.4	0	8.2	7.7	6
	196	197	1	2.4	2.4	0	8.2	7.7	6

Проведение численного эксперимента

После подтверждения адекватности разработанной прогностической модели был проведен численный эксперимент с целью выявления влияния управляющих факторов на диэлектрические характеристики ПБА. Данные, полученные в ходе этого эксперимента, приведены в таблице 4.

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

Нач. кон-цен-трации, моль/л			T _g , К		$\alpha_g \cdot 10^4$, К ⁻¹		$\alpha_{\infty} \cdot 10^4$, К ⁻¹		ϵ_0 при 298 К	
1			2		3		4		5	
[M] ₀	[I] ₀	[RAFT(0,0)] ₀								
			333*	363	333	363	333	363	333	363

Окончание табл.4

1		2		3		4		5	
7.0	0.001	0.001	218	218	2.2	2.2	7.3	7.3	2.70
		0.100	196	196	2.4	2.4	8.2	8.2	2.53
	0.100	0.001	218	217	2.2	2.2	7.3	7.4	2.70
		0.100	196	196	2.4	2.4	8.2	8.2	2.53
3.5	0.001	0.001	217	217	2.2	2.2	7.4	7.4	2.70
		0.100	173	173	2.7	2.7	9.2	9.2	2.53
	0.100	0.001	217	216	2.2	2.2	7.4	7.4	2.70
		0.100	173	173	2.7	2.7	9.2	9.2	2.53

* температура полимеризации, К.

Результаты и их обсуждение

Из данных, приведенных в таблице 4, следует, что при прочих равных условиях увеличение начальной концентрации инициатора с 0.001 до 0.1 моль/л, уменьшение начальной концентрации мономера с 7 до 3.5 моль/л, увеличение начальной концентрации третиокарбоната с 0.001 до 0.1 моль/л приводит к уменьшению температуры стеклования (до 44%), повышению коэффициентов теплового расширения (до 23%), уменьшению диэлектрической проницаемости ПБА (до 6.3%), а изменение

концентрации мономера и инициатора не оказывает влияния на диэлектрическую проницаемость ПБА. Следует отметить, что регулирование диэлектрической проницаемости ПБА возможно, в основном, лишь за счет изменения начальной концентрации агента обратимой передачи цепи (ДБТК).

Заключение

Построенная прогностическая модель позволяет регулировать комплекс свойств (температура стеклования, коэффициенты теплового расширения, диэлектрическая проницаемость) ПБА. Таким образом, реализуется практическая возможность получения полибутилакрилатной матрицы для гибких оптических волноводов с предельно пониженной величиной диэлектрической проницаемости.

Исследования поддержаны фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, проект №11486р/20967

Литература

1. Улитин Н.В. Кинетическая модель процесса радикальной полимеризации бутилакрилата в присутствии третиокарбонатов / Улитин Н.В., Д.Ш. Калинина, В.А. Сидельникова, Т.Р. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №21. – С. 67-70.
2. Опаркин А.В. Зависимость теплофизических и диэлектрических свойств полистирола от концентрационных и тепловых воздействий на радикально полимеризующуюся с обратимой передачей цепей (тип «присоединение-фрагментация») реакционную систему / А.В. Опаркин, И.И. Насыров, В.А. Сидельникова, Н.В. Улитин, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. № 7. С. 121-126.
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.

© Е. В. Самарин – асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, SamarinEV@yandex.ru; В. А. Сидельникова – студ. КНИТУ; Е. Б. Широких – студ. КНИТУ; Д. Ш. Калинина – магистр КНИТУ; Т. Р. Дебердеев – д.т.н., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; К. А. Терещенко – асп. той же кафедры; Н. В. Улитин – д.х.н., проф. той же кафедры.