

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 дибензилтретиокарбоната (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 ТМА 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 E7-11 на частоте 106 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. 1 вариант 1. Температура стеклования [3]: Здесь и далее: $R(i)$, $RAFT(i,0), \dots$, $P(i,j,k,m)$ – компоненты полимерной системы [1]; i, j, k, m – среднечисленные степени полимеризации [1]; ΔV_i – ван-дер-ваальсовы объемы атомов, Å³ [3]; $ZR(i)$, $ZRAFT(i,0)$, $ZP(i,j,k,m)$ – мольные доли компонентов полимерной системы [1]; i – атомные инкременты, К-1 [3]; j – инкременты, связанные с энергией сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи),

$\Delta\alpha \cdot K^{-1}$ [3]. 2. Коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии [3]: В последнем уравнении: – парциальные коэффициенты объемного теплового расширения, обусловленного слабым дисперсионным воздействием i -го атома с соседними атомами, K^{-1} [3]; – инкременты, характеризующие вклад каждого типа специфического межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи) в коэффициент теплового расширения, $\Delta\alpha \cdot K^{-1}$ [3]. 3. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии рассчитывался по уравнению Симхи-Бойера [3]: 4. Диэлектрическая проницаемость [3]: (1) где $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ – число Авогадро; $k_B \approx 0.667$ – коэффициент молекулярной упаковки [3]; $(RD)_i$ – значения атомных рефракций, см 3 /моль [3]; $(\Delta RD)_j$ – поправки на ориентацию диполей, см 3 /моль [3]. Так как экспериментально диэлектрическая проницаемость измерялась при температуре 298 К, то уравнение (1) преобразуется к виду: (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) Начальная 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 , % 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 (3) 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 (4) $\epsilon = |(\text{экспер. знач-е} - \text{теор. знач-е}) / \text{экспер. знач-е}| \cdot 100$, %. 2 вариант 1. Температура стеклования [3]: где ван-дер-ваальсовый объем набор инкрементов 2. Коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии [3]: где набор инкрементов 3. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии, согласно уравнению Симхи-Бойера [3]: 4. Диэлектрическая проницаемость [3]: где молярная поляризация Для 298 К уравнение (3) преобразуется к виду: 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-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 , % 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: 2. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии для стеклообразных полимеров может быть определен по уравнению Бойера-Спенсера [5]: 3. Коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии оценивался по уравнению Симхи-Бойера [3]: 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 $\alpha_g \cdot 10^4$, К-1 $\alpha_\infty \cdot 10^4$, К-1 ϵ_0 при 298 К 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 | 333 | 363 | 393 | 333 |
| 8.70 | 0.001 | 0.001 | 375 | 375 | 375 | 2.3 | 2.3 |
| 2.3 | 2.3 | 2.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 2.69 | 2.69 |
| 2.69 | 2.69 | 2.69 | 0.100 | 328 | 345 | 345 | 2.7 |
| 2.5 | 2.5 | 2.5 | 6.1 | 5.8 | 5.8 | 2.59 | 2.59 |
| 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 | 4.35 | 0.001 | 0.001 | 375 | 375 |
| 375 | 375 | 375 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 5.3 | 5.3 |
| 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 | 2.61 | 0.100 | 312 | 305 | 299 | 2.8 | 2.9 |
| 2.9 | 2.9 | 6.4 | 6.6 | 6.7 | 2.57 | 2.57 | 2.57 |

* 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. 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. [*]
Далее используется сокращение “ОПЦ”