

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 иницируемую 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) контролируемую радикальную полимеризацию бутилакрилата с обратимой передачей цепи* (агент обратимой передачи цепи – дибензилтретиокарбонат (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]: Здесь и далее: $R(i)$, $RAFT(i,0), \dots, \Pi(i,j,k,m,n,p)$ – компоненты полимерной системы [1]; i, j, k, m, n, p – среднечисленные степени полимеризации [1]; ΔV_i – ван-дер-ваальсовы объемы атомов, Å³ [3]; $ZR(i)$, $ZRAFT(i,0)$, $Z\Pi(i,j,k,m,n,p)$ – мольные доли компонентов полимерной системы [1]; i – атомные инкременты, К-1 [3]; j – инкременты, связанные с энергией сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи), Å³·К-1 [3]. 2. Коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии [3]: где – парциальные коэффициенты объемного теплового расширения, обусловленного слабым дисперсионным воздействием i -го атома с соседними атомами, К-1 [3]; – инкременты, характеризующие вклад каждого типа специфического межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи) в коэффициент теплового расширения, Å³·К-1 [3]. 3. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии по уравнению Симхи-Бойера [3]: 4. Диэлектрическая проницаемость [3]: где $NA = 6.023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро; $kg \approx 0.667$ – коэффициент молекулярной упаковки [3]; $(RD)_i$ – значения атомных рефракций, см³/моль [3]; $(\Delta RD)_j$ – поправки на ориентацию диполей, см³/моль [3]. Так как экспериментально диэлектрическая проницаемость

измерялась при температуре 298 К, то данное уравнение преобразуется к виду: 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 $\alpha_g \cdot 10^4$, 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 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 $\epsilon = |(\text{экспер. знач.} - \text{теор. знач.}) / \text{экспер. знач.}| \cdot 100, \%$. 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]: 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 по Симхи-Бойеру [3]: 4. Диэлектрическая проницаемость [3]: (1) где молярная поляризация При 298 К уравнение (1) преобразуется к виду: (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 $\alpha_g \cdot 10^4$, 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 217 218 2 4.6 2.3 100 9.8 7.5 31 2.58 2.67 3 0.0086 216 214 3 4.6 2.3 100 9.3 7.6 22 2.57 2.65 3 0.0307 214 210 6 4.1 2.4 71 8.9 7.6 17 2.56 2.58 1 0.085 213 197 8 4.1 2.4 71 8.8 7.7 14 2.55 2.52 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: 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]: 3. Коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии оценивался по уравнению Симхи-Бойера [3]: 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 , % теор. эксп. ϵ , % 0.0050 217 218 2 2.2 2.3 4 7.3 7.5 3 2.70 2.67 1.0 0.0086 216 214 3 2.2 2.3 4 7.4 7.6 4 2.66 2.65 3.0 0.0307 210 210 0 2.2 2.4 8 7.6 7.6 0 2.56 2.58 1.0 0.085 196 197 1 2.4 2.4 0 8.2 7.7 6 2.53 2.52 0.5 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. концен-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 2.70 0.100

196	196	2.4	2.4	8.2	8.2	2.53	2.53	0.100	0.001	218	217	2.2	2.2	7.3	7.4	2.70	2.70	0.100
196	196	2.4	2.4	8.2	8.2	2.53	2.53	3.5	0.001	0.001	217	217	2.2	2.2	7.4	7.4	2.70	2.70
0.100	173	173	2.7	2.7	9.2	9.2	2.53	2.53	0.100	0.001	217	216	2.2	2.2	7.4	7.4	2.70	2.70
0.100	173	173	2.7	2.7	9.2	9.2	2.53	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.