

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Mougeau, C. Dufraisse, Chem. Rev., 3, 413, 1927.
2. H. Bäckström, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1460, 1927.
3. А. А. Берлин, С. И. Басс, Б. М. Коварская, Г. В. Королев, Б. И. Литонский, Д. М. Яновский, Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 5.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
5. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Е. А. Торсунова, Докл. АН СССР, 136, 647, 1961.
6. C. E. Boozeg, G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3861, 1954.
7. A. F. Bickel, E. C. Koouman, J. Chem. Soc., 1957, 2415.
8. J. R. Shelton, E. T. McDonel, J. Grano, J. Polymer Sci., 42, 289, 1960.
9. Я. П. Капачаускене, Р. П. Юревичене, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 8, 212, 1967.

УДК 678.01:53:678,56

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ В ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ ШЕРСТИ МЕТОДОМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

*С. Ф. Садова, А. Ф. Смирнов, А. А. Конкин,
В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель*

Известно, что на свойства привитых сополимеров оказывает влияние не только количество привитого сополимера, но и молекулярный вес привитых цепей. Определение молекулярновесового распределения (МВР) привитых цепей представляет существенный интерес для более детальной характеристики продуктов привитой сополимеризации и для получения информации о механизме привитой сополимеризации.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись продукты привитой сополимеризации полиметилметакрилата (ПММА) на шерсти. Синтез привитых сополимеров осуществляли с использованием соединений пятвалентного ванадия как окислителя [1] в кислом растворе мономера (1 вес.% ММА) при 50°, модуле 50 в течение 1 часа. Привитые цепи ПММА выделяли путем гидролиза белковой части в 3%-ном растворе щелочи. Установлено, что при этих условиях не происходит изменения молекулярного веса и элементарного состава ПММА. Характеристика полученных образцов приведена в табл. 1 (образцы 1–6). Для сравнения проводили реакцию полимеризации MMA на системах модельная аминокислота — HVO₃. Оказалось, что только цистеин и триптофан могут в указанных условиях вызвать полимеризацию MMA. Поэтому МВР ПММА, полученного на триптофане (образец 7) и цистеине (образец 8), сравнивались с МВР ПММА, привитого на шерсть. Количество триптофана брали эквивалентным содержанию его в шерсти.

МВР определяли скоростной седиментацией в ультрацентрифуге Г-110, снабженной оптической системой Фильпота — Свенсона с фазо-контрастной пластинкой. Опыты проводили в 0-системе метилэтилкетон — изопропиловый спирт (7 : 1 вес. ч.) при 20° и концентрации полимера 0,3%. Скорость ротора — 35 000–50 000 об/мин, колебания температуры во время опытов не превышали 0,2°.

Седиментационные диаграммы $q_w(X)$ преобразовывали в функцию распределения $q_w(S)$ по приближенному методу [2], диффузию исключали экстраполяцией к бесконечному времени по методу Гостицкого [2]. Переход к $q_w(M)$ от распределений $q_w(S)$, найденных при конечных концентрациях, осуществляли методом линейных

Таблица 1

Характеристика образцов привитых сополимеров

| Образец, № | Условия привитой сополимеризации | | | | Конверсия мономера, % | Количество, ПММА, % от веса шерсти |
|---------------|---|--|-----------------|----------------|--------------------------|--|
| | концентрация HVO ₃ , моль/л | концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л | температура, °C | время, мин. | | |
| 1 | 0,001 | 0,2 | 50 | 60 | 78,0 | 39,0 |
| 2 | 0,006 | 0,2 | 50 | 60 | 83,2 | 41,6 |
| 3 | 0,008 | 0,2 | 50 | 60 | 82,8 | 41,4 |
| 4 | 0,006 | 0,05 | 50 | 60 | 65,0 | 32,5 |
| 5 | 0,006 | 0,1 | 50 | 60 | 77,6 | 38,8 |
| 6 | 0,006 | 0,8 | 50 | 60 | 82,0 | 41,0 |
| 7 | 0,006 | 0,2 | 60 | 120 | 13,0 | — |
| 8 | 0,006 | 0,2 | 60 | 120 | 100 | — |

приближений по соотношению $S = K_s M^{1-b}$, в котором S , K_s и $(1-b)$ определены при той же концентрации (0,3%) на образцах ПММА известного молекулярного веса. Ввиду отсутствия значительных концентрационных эффектов вблизи θ -точки это не вносит погрешностей в окончательный результат.

Обсуждение результатов

Дифференциальные кривые МВР исследованных образцов приведены на рис. 1 и 2. Очевидная их унимодальность может быть объяснена тем, что, ввиду растворимости ПММА в собственном мономере, реакции роста и обрыва растущей цепи протекают в одной фазе, т. е. реакция прививки по типу полимеризационного процесса является гомофазной, хотя сам

Таблица 2

Средние молекулярные веса и параметры неоднородности Шульца $U = M_w/M_n - 1$ привитых цепей ПММА

| Образец | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $M_n \cdot 10^{-5}$ | 3,91 | 2,59 | 1,83 | 1,79 | 1,61 | 1,75 | 1,97 | 1,20 |
| $M_w \cdot 10^{-5}$ | 6,31 | 4,32 | 3,69 | 3,04 | 3,39 | 3,25 | 4,75 | 2,52 |
| $M_z \cdot 10^{-5}$ | 8,41 | 5,94 | 5,51 | 4,08 | 5,04 | 4,40 | 7,47 | 3,84 |
| $U(\pm, 0,05)$ | 0,61 | 0,67 | 1,02 | 0,70 | 1,10 | 0,86 | 1,41 | — |

процесс проводится в гетерогенных условиях. Средние молекулярные веса [3], рассчитанные непосредственно из кривых МВР, приведены в табл. 2.

Обсуждению подлежат:

- 1) отличие МВР свободно заполимеризованного (в присутствии триптофана или цистеина) и привитого ПММА; 2) влияние концентрации HVO₃ на средние МВ и МВР; 3) влияние концентрации H₂SO₄.

Рассмотрим каждую группу результатов в отдельности.

- 1) При свободной полимеризации MMA в водной фазе на системе аминоокислота — HVO₃ (кривые 7, 8 рис. 1) должны сказываться эффекты гетерофазности [3], обусловленные частичной растворимостью MMA в воде. В подобного рода системах (частично растворимый мономер при нерастворимом полимере) инициирование может происходить как в водной фазе, так и в набухших в своем мономере полимерных частицах, а обрыв цепи происходит в результате внутри- и межфазных реакций. Наличие точек перегиба на кривой 7 и большая ширина ($U > 1,4$) как раз и типичны для гетерофазной полимеризации. Точки перегиба хорошо различимы и

на кривой 8, где оценка статистической ширины по U вообще лишена смысла, как для любого мультиомодального МВР.

Переход к привитой полимеризации изменяет топологию и энергетику процесса. Прежде всего, резко ограничивается подвижность растущих цепей: теперь они привязаны к субстрату (шерсти), и кинетический бимолекулярный обрыв посредством соударения двух активных концов становится

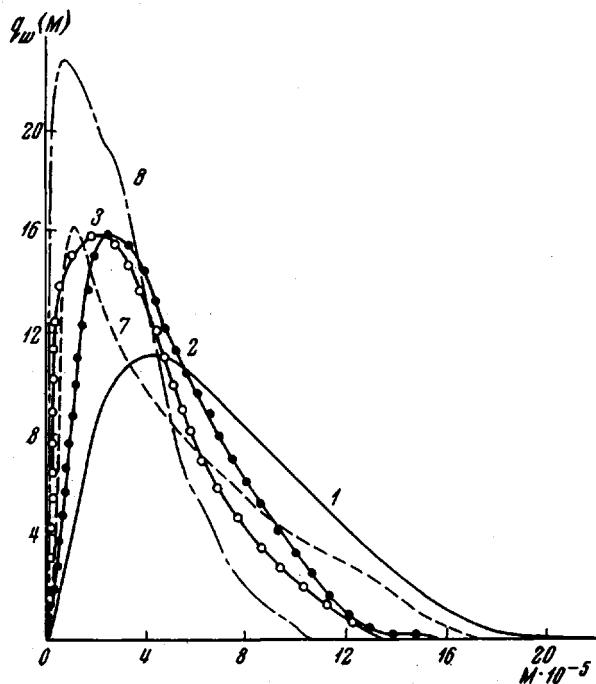


Рис. 1. Дифференциальные кривые МВР: привитого ПММА (образцы 1, 2, 3) и гомополиметилметакрилата, полученного на модельной аминокислоте (образцы 7, 8)

Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

ся маловероятен. Соответственно падает значение константы скорости обрыва цепи по сравнению со свободной полимеризацией; непосредственным результатом этого является повышение M_n и прочих средних молекулярных весов (напомним, что все q — средние молекулярные веса обратно пропорциональны отношению k_o / k_p , где k_o — константа скорости обрыва, а k_p — константа скорости роста цепи).

Что касается выравнивания МВР, которое становится существенно унимодальным (без точек перегиба), то этот эффект объясняется устранением гетерофазного характера полимеризации: теперь инициирование происходит только на определенных участках белковых молекул, а отсутствие свободных (в коллоидном смысле слова) макрорадикалов устраивает межфазные реакции обрыва цепи, порождающие «лишние» максимумы (или точки перегиба) при гетерофазной полимеризации.

2) Затрудненность бимолекулярного обрыва цепей заставляет искать отличный от диспропорционирования механизм. Сравнение кривых 1—3 рис. 1 показывает, что в обрыве участвует HVO_3 с увеличением концентрации HVO_3 средние молекулярные веса убывают, а статистическая ширина МВР растет, достигая, в пределах точности измерений, для образца 3 «нормальной» для квазимономолекулярного обрыва величины ($U = 1$). Напротив, при меньших концентрациях HVO_3 ($U < 1$). Как следует из общей статистической теории полимеризации [3] тенденция, выражаемая последним неравенством, означает зависимость k_o / k_p от молекулярного

веса растущей цепи. А именно $d / dM(k_o / k_p) > 0$, т. е. вероятность отклонения от среднего в сторону очень длинных цепей в таких процессах убывает по сравнению с обычным, где ни k_o , ни k_p от M не зависят.

Такое сужение МВР по сравнению со свободной полимеризацией объясняется, как уже отмечалось, нарушением «обычной» энергетики, а значит и нарушением нормальной кинетики. Мы полагаем, что эти отклонения

от нормы ($U = 1$) связаны с топологическими особенностями процесса прививки. Дело в том, что относительно малополярный ПММА и очень полярный кератин — основной белок шерсти — несовместимы как любая пара разнородных полимеров. Такая несовместимость хребта и ветвей порождает специфическую ситуацию, делающую энергетически невыгодным рост слишком длинных ветвей. Возрастающая с их удлинением тенденция к микрорасслоению (предельным вариантом такого микрорасслоения был бы просто отрыв ветви) должна понижать энергетический барьер обрыва цепи или, что статистически эквивалентно — повышать энергетический барьер роста цепи. Не исключено, что оба фактора действуют одновременно, затрудняя рост более длинных цепей и одновременно повышая вероятность их кинетического обрыва.

При значительном увеличении концентрации HVO_3 как обрыватель

Рис. 2. Влияние концентрации H_2SO_4 на МВР привитого ПММА
Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

ля цепей возрастает вероятность чисто статистического обрыва (энергетические факторы как бы не успевают проявиться), и МВР возвращается к наиболее вероятной форме с $U \approx 1$.

Мы склонны полагать, что предлагаемый энергетический механизм выравнивания МВР ветвей в результате их несовместимости с хребтом является общим для большинства привитых полимеризаций. Во всяком случае, качественно сходные результаты были получены при прививке MMA и акрилонитрила на целлюлозу [4].

3) Известно, что активность редоксисистем в реакциях полимеризации виниловых мономеров зависит от pH среды, а это оказывает влияние на кинетику полимеризации и свойства полимера. Из табл. 1 видно (образцы 4—6), что при повышении концентрации H_2SO_4 с 0,05 до 0,8 моль/л происходит увеличение конверсии MMA с 65 до 82%, причем степень полимеризации максимальна при концентрации 0,1 моль/л. На рис. 2 и табл. 2 представлены кривые МВР и средние молекулярные веса этих образцов (кривые 4—6). Кривые распределения этих образцов примерно одинаковы, однако параметр неоднородности максимальный ($U \approx 1$) для образца 5 (концентрация H_2SO_4 0,1 моль/л); как и в случае повышенных концентраций HVO_3 , обычный статистический механизм обрыва начинает экранировать топологические эффекты.

Выводы

1. Методом седиментации в ультрацентрифуге исследовано молекулярновесовое распределение (МВР) привитых цепей полиметилметакрилата (ПММА) в продуктах привитой сополимеризации метилметакрилата на шерсти. Установлено, что МВР привитых ветвей ПММА унимодально и существенно уже, чем при свободной гомополимеризации, например, на модельной аминокислоте (триптофане и цистеине).

2. Приводятся объяснения отклонений от «простой» кинетики полимеризации специфической топологией процесса и тенденцией к микрорасслоению хребта и ветвей, усиливающейся с ростом длины цепи или числа ветвей.

Московский текстильный институт
Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Садова, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., **Б10**, 542, 1968.
2. С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, **24**, 2169, 1954.
3. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
4. А. А. Гулина, В. Г. Алдошин, А. Ф. Смирнов, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **А10**, 390, 1968.

УДК 66.095.26:678(744+746)-13

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ МОНОЭФИРАМИ В СРЕДЕ ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА

А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин

Ранее [1] нами было показано, что электронодонорные растворители (основания Льюиса) существенно влияют на параметры сополимеризации стирола с метакриловой кислотой. В связи с этим представляло интерес выяснить влияние аналогичных растворителей на константы сополимеризации стирола (M_1) с малениновой кислотой (МК) и ееmonoэфирами, не склонными к гомополимеризации ($r_2 = 0$) и отличающимися повышенной полярностью.

Нами изучалась сополимеризация стирола с МК, а также с монооктилмалеинатом (МОМ) и монодецилмалеинатом (МДМ) в среде диоксана (ДО) и диметилсульфоксида (ДМСО).

Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Файнемана и Росса [2], приведены в таблице (графа 1).

Из таблицы видно, что для всех трех систем активность карбоксилсодержащих соединений существенно ниже (значения r_1 выше) в среде ДМСО, чем в ДО, что согласуется с результатами работы [1].

На рис. 1 нанесены кривые сополимеризации МК и ее моноэфиров со стиролом в ДО и ДМСО. Видно, что сополимеры, полученные в присутствии