

УДК 541.64:547(538.141+39):539.2

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ СО СТИРОЛОМ

*В. М. Гальперин, А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов,  
З. А. Роганова, А. Л. Смолянский*

Исследована молекулярная и композиционная неоднородность сополимеров метакриловой кислоты со стиролом, содержащих до 5 вес.% кислотного компонента. Показано, что фракционирование сополимеров в системе бензол — метанол происходит одновременно как по молекулярному весу, так и по химическому составу. Выяснено влияние степени конверсии на молекулярный вес и молекулярную и химическую неоднородность сополимеров. Установлена связь между степенью полимеризации и химическим составом макромолекул сополимеров.

Свойства растворов дифильных сополимеров, содержащих карбоксильные группы, обусловлены внутрицепочечными и межмолекулярными водородными связями [1—4]. Закономерности их образования своеобразны и отличаются от аналогичного процесса в низкомолекулярных системах [5]. Эффективность влияния водородных связей на поведение макромолекул в растворе, в частности на гидродинамические размеры, зависит не только от средней концентрации кислотного компонента в сополимере, но и от степени полимеризации [2]. Строгий анализ и учет этих факторов возможен лишь в том случае, если исследования проводятся с фракциями, однородными по молекулярному весу и химическому составу.

В этом аспекте представлялось интересным изучить молекулярную и композиционную неоднородность сополимеров метакриловой кислоты (МАК) со стиролом, полученных на различных глубинах превращения. Неоднородность макромолекул по молекулярному весу и составу заметно скрывается на физико-химических свойствах сополимеров [6], однако до сих пор не существует единых методов разделения макромолекул на однородные или хотя бы однородные по одному из признаков, поскольку в процессе фракционирования сополимера влияние молекулярного веса и химического состава накладывается друг на друга [7, 8]. Подход к решению этой задачи для сополимеров МАК — стирол мы старались найти с учетом способности карбоксильных групп селективно взаимодействовать с молекулами — донорами или акцепторами протона [3].

Сополимеризацию МАК (1,5 вес.%) со стиролом проводили в массе при 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,3%). Степень превращения  $\phi$  определяли гравиметрическим методом. При достижении заданной конверсии сополимер выделяли из реакционной смеси осаждением в метаноле, переосаждали из 5%-ного раствора в бензole в десятикратное количество метанола, а затем сушили в вакууме при 60°.

Фракционирование сополимеров проводили методом последовательного осаждения метанолом, который является конкурирующим агентом при образовании водородных связей, из 1%-ных растворов в бензole. Избирательное взаимодействие с карбоксильными группами сополимера проявлялось в изменении ИК-спектров в области валентных колебаний группы C=O и в поведении характеристической вязкости. Максимальное значение  $[\eta]$ , свидетельствующее о разрушении карбоксил-карбоксильных водородных связей между звеньями МАК [3, 4], достигалось при

~3%-ном содержании метанола в растворе (рис. 1). Порог осаждения сополимера соответствует концентрации метанола ~30% независимо от состава сополимера в пределах 0–5 вес.% МАК для образцов близкого молекулярного веса. Таким образом, выбранная система растворитель – осадитель не чувствительна к химическому составу сополимеров при малом содержании МАК.

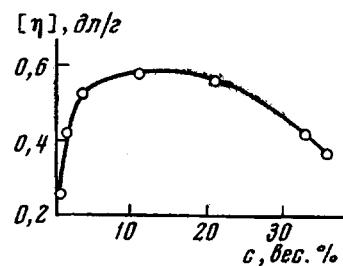


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  от концентрации метанола в растворе сополимера МАК – стирол в бензole при  $c=5,3\%$

При изменении  $\psi$  от 10 до 50% наблюдается увеличение полидисперсности сополимеров с одновременным возрастанием среднего молекулярного веса.

$\psi, \%$	10	15	20	25	30	40	50
$M_v \cdot 10^{-3}$	106	106	106	116	125	151	166
$\bar{c}_{\text{эксп.}}, \text{вес. \%}$	3,8	3,7	3,2	3,0	2,7	2,4	2,0

$\psi, \%$	10	15	20	25	30	40	50
$\bar{c}_{\text{теор.}}, \text{вес. \%}$	6,8	6,1	5,5	4,8	4,4	3,6	2,9

Подобные изменения  $\bar{M}_v$  могут быть связаны с явлением гель-эффекта в процессе сополимеризации, обусловленным понижением скорости обрыва с повышением вязкости системы и описанным для гомополимеризации стирола [10].

Концентрация МАК в нефракционированных образцах уменьшается с ростом  $\psi$ . Конверсионная зависимость среднего химического состава сополимеров объясняется более быстрым расходованием МАК в процессе сополимеризации по сравнению с стиролом, так как их активности существенно различаются [11].

Для построения интегральных кривых композиционной неоднородности по данным фракционирования фракции располагали в ряд в порядке уменьшения молекулярного веса или, что одно и то же, возрастания  $c_i$  — весовой

Таблица 1

Результаты фракционирования сополимера МАК – стирол при  $\psi=30\%$

$m_i, g$	$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$	$W_i$	$M_i \cdot 10^{-3}$	$c_i \cdot 10^2$	$c_i w_i \cdot 10^2$	$\Delta c_i^+ \cdot 10^2$	$\Delta c_i^+ w_i^+ \cdot 10^2$	$\Delta c_i^- \cdot 10^2$	$\Delta c_i^- w_i^- \cdot 10^2$
0,218	0,017	0,992	249	1,47	0,025	--	--	-1,048	0,018
0,864	0,067	0,949	219	1,53	0,102	--	--	-0,998	0,066
1,194	0,092	0,870	180	1,66	0,153	--	--	-0,858	0,079
1,231	0,095	0,776	154	1,82	0,173	--	--	-0,698	0,067
1,181	0,091	0,683	142	1,99	0,182	--	--	-0,528	0,048
1,159	0,090	0,592	133	2,17	0,195	--	--	-0,348	0,031
1,063	0,082	0,506	120	2,41	0,193	--	--	-0,108	0,008
1,027	0,079	0,426	113	2,58	0,203	0,062	0,005	--	--
0,848	0,066	0,353	106	2,81	0,184	0,292	0,019	--	--
1,595	0,124	0,259	89	3,09	0,381	0,572	0,070	--	--
1,751	0,136	0,129	78	3,55	0,481	1,032	0,140	--	--
0,521	0,040	0,041	45	3,85	0,155	1,332	0,054	--	--
0,272	0,021	0,011	21	3,99	0,084	1,472	0,031	--	--
$\Sigma: 12,925$	1,000				2,518		0,318		0,318

доли МАК (табл. 1), вычисляли весовую  $w_i$  и кумулятивную весовую долю  $i$ -ой фракции

$$W_i = \frac{1}{2} w_i + \sum_{k=i+1}^n w_k$$

и строили зависимости  $W_i$  от  $c_i$  (рис. 2, б). Также находили численные характеристики композиционной неоднородности [6, 8]  $U^\pm = \Sigma \Delta c_i^\pm w_i^\pm / \Sigma w_i^\pm$  (табл. 2), где  $w_i^\pm$  — весовая доля  $i$ -ой фракции с положительным (отрицательным) отклонением концентрации МАК от среднего значения  $\Delta c_i^\pm = c_i - \bar{c} \geq 0$ .

Из приведенных на рис. 2, б и в табл. 2 данных следует, что с увеличением глубины превращения возрастает неоднородность макромолекул по химическому составу. Это совершенно естественно, поскольку сомономеры

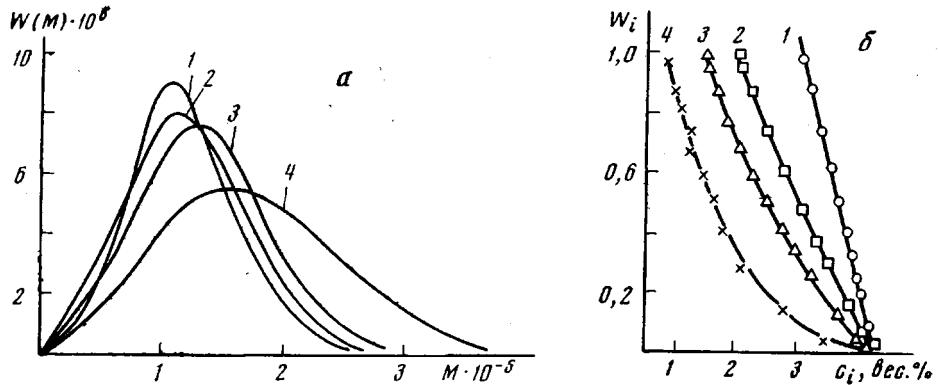


Рис. 2. Дифференциальные кривые МВР (а) и интегральные кривые распределения по составу (б) сополимеров МАК — стирол при степенях конверсии  $\psi = 10$  (1); 20 (2); 30 (3) и 50% (4)

обладают различной активностью. Кроме того, содержание МАК во фракциях сополимеров, полученных при фиксированных степенях конверсии, монотонно убывает с увеличением их молекулярного веса (табл. 1). Отмеченное явление указывает на относительное уменьшение скорости реакции обрыва цепи по мере расходования МАК, т. е. с уменьшением содержания МАК в субстрате.

Известно, что функции распределения по составу для систем, сополимеризующихся в соответствии с уравнением Майо — Льюиса, могут быть найдены с использованием констант сополимеризации. Представляло интерес сопоставить экспериментальные данные с расчетными. Интегральные весовые функции распределения по составу вычисляли по методу Мягченкова — Френкеля [12], а затем обычным способом находили средний состав  $\bar{c}_{\text{теор}}$  сополимеров при заданных значениях  $\psi$ . Константы сополимеризации МАК и стирола приняты равными  $r_1 = 0,7$  и  $r_2 = 0,15$  соответственно [11].

Из приведенных выше данных видно, что имеется различие между рассчитанными и экспериментальными значениями концентрации МАК в со-

Таблица 2  
Параметры композиционной неоднородности сополимеров МАК — стирол

$\psi, \%$	$U^+ \cdot 10^2$	$U^- \cdot 10^2$	$[U^+ + U^-] \cdot 10^2$	$U^+/U^-$	$\psi, \%$	$U^+ \cdot 10^2$	$U^- \cdot 10^2$	$[U^+ + U^-] \cdot 10^2$	$U^+/U^-$
10	0,26	0,32	0,58	0,81	30	0,68	0,60	1,28	1,15
20	0,52	0,62	1,14	0,83	50	0,82	0,45	1,28	1,80

полимерах. На наш взгляд, оно обусловлено «аномальностью» системы МАК — стирол, заключающейся в том, что активность сомономеров зависит от концентрации МАК в субстрате. Действительно, в неполярном стироле молекулы кислоты ассоциируются в димеры с двумя водородными связями  $C=O \dots HO$ .

Между тем хорошо известно [13, 14], что комплексообразование заметно влияет на активность непредельных кислот при их сополимеризации. С помощью ИК-спектров, аналогично [4], нами было определено относительное число свободных молекул МАК (степень диссоциации  $\alpha$ ) в зависимости от ее содержания в субстрате (рис. 3). Видно, что в условиях эксперимента, когда концентрация МАК была 1,5—0,5 %, доля свободных молекул МАК составляла 20—35 %. В случае же больших концентраций МАК в субстрате, при которых проводились кинетические измерения констант  $r_1$  и  $r_2$  [11], практически все молекулы МАК связаны в димеры ( $\alpha \rightarrow 0$ ). Поэтому использование этих активностей  $r_1$  и  $r_2$  для определения интегрального состава сополимеров в условиях, когда концентрация МАК  $< 5\%$ , неизбежно приводит к расхождению вычисленных концентраций с экспериментальными.

Авторы приносят глубокую благодарность А. Д. Литмановичу за полезные обсуждения работы.

Вологодский молочный институт  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Охтинское научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
14 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Панов, К. Е. Нордбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 47, 1964.
2. Н. Т. Куралова, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б11, 428, 1969.
3. В. М. Гальперин, Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., А14, 2684, 1972.
4. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., А16, 886, 1974.
5. А. Л. Смолянский, Сб. Карбоновые высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 57; Высокомолек. соед., Б9, 74, 1967.
6. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Наука», 1968, стр. 200.
7. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2247, 1968.
8. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантова, «Мир», 1971, стр. 335.
9. P. Outer, C. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830, 1950.
10. K. Horie, J. Mita, H. Kambe, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2663, 1968.
11. E. C. Chapin, G. E. Ham, C. L. Mills, J. Polymer Sci., 4, 597, 1949; 55, 36, 1961.
12. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 2348, 1969.
13. А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, Высокомолек. соед., А9, 2469, 1967.
14. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеев, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971.