

УДК 541(24+64):542.952

ОБ ОБЩНОСТИ ЭФФЕКТА ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРА ПРИ ГОМОГЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е.,
Булгакова С. А., Воскобойник Г. А., Шерстяных В. И.*

Изучена зависимость состава сополимера от ММ или характеристической вязкости при радикальной сополимеризации стирола с акрилонитрилом и метакриловой кислотой. Наблюдается зависимость состава сополимера от концентрации радикального инициатора или передатчика цепи (RSH , C_6H_5 , замещенные гидриды кремния), что доказано прямыми опытами по фракционированию сополимеров начальной конверсии, из которых следует, что последние являются существенно композиционно неоднородными. Общность эффекта доказана в опытах по влиянию концентрации радикального инициатора на состав сополимера и величины r_1 , r_2 . Зависимость обнаружена при гомогенной сополимеризации стирола с метакриловой кислотой, акрилонитрилом, виниладетатом, винилиденхлоридом; винилацетата с винилиденхлоридом и 2-метил-5-винилпиридином; метилметакрилата с винилиденхлоридом.

Ранее мы сообщали о необычном явлении, обнаруженном в области гомогенной радикальной сополимеризации и заключающемся в том, что для ряда систем состав сополимера начальной стадии превращения оказывался зависящим от его ММ [1, 2], которая регулировалась путем изменения концентрации радикального инициатора или введения в систему регуляторов ММ полимеров. Совершенно очевидно, что указанные факты выходят за рамки существующей теории радикальной сополимеризации и свидетельствуют о наличии неучитываемых до настоящего времени факторов, влияющих на формирование цепи сополимера. В плане оценки значения и интерпретации причин обнаруженного явления первоочередной задачей представлялось определение его общности. Этот вопрос рассматривается в настоящей статье.

Методика очистки мономеров, растворителей, инициаторов, полимеров и техника анализа состава сополимеров стирол — метакриловая кислота (МАК), акрилонитрил (АН) — стирол, 2-метил-5-винилпиридин (МВП) — винилацетат (ВА) описаны в работах [3—5]. Сополимеры стирол — ВА очищали переосаждением из бензола петролейным эфиром и анализировали методом ИК-спектроскопии [6]. Состав сополимера винилиденхлорида (ВДХ) со стиролом и ВА анализировали по содержанию хлора [7].

Полимеризацию проводили в массе при 313—353 К до 5—7% превращения. Инициирование осуществляли ДАК, перекисью бензоила (ПБ), дициклогексилпероксидикарбонатом (ДЦК). Фракционирование сополимера стирол — МАК проводили методом дробного осаждения из 1%-ного ацетоно-метанольного раствора смесью серного и петролейного эфиров при 293—295 К; сополимера АН — стирол — 1%-ного раствора метилэтилкетона метанолом [8]. Характеристическую вязкость сополимера стирол — МАК измеряли в диоксане при 303 К, сополимера АН — стирол и его фракций — в метилэтилкетоне при 303 К. Значения ММ сополимера АН — стирол и его фракций рассчитывали по формуле из работы [9]. Определение границ гомофазной и гетерофазной областей сополимеризации стирол — МАК проводили методом светорассеяния на приборе ФПС-3М и по светопропусканию на приборе ФЭКН-54.

Рассмотрим более детально сущность обнаруженного явления на примере сополимеризации стирола с МАК и АН. Как видно из рис. 1—3, увеличение концентрации радикального инициатора и передатчика цепи приводит к симбатному изменению состава и характеристической вязкости сополимеров [1]. Данные этих рисунков можно представить в виде зави-

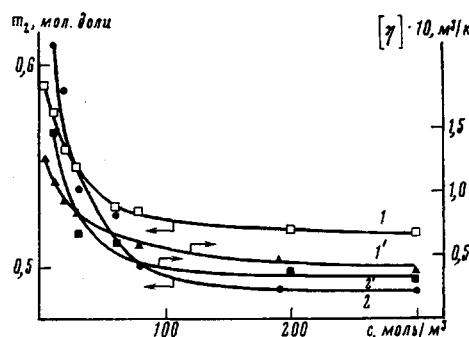


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость m_2 и $[\eta]$ сополимера стирол — МАК ($M_2=0,5$) от концентрации инициаторов ДАК (1, 1') и ПБ (2, 2') при 333 К, m_2 — содержание звеньев МАК в сополимере, 1', 2' — диоксан, 303 К

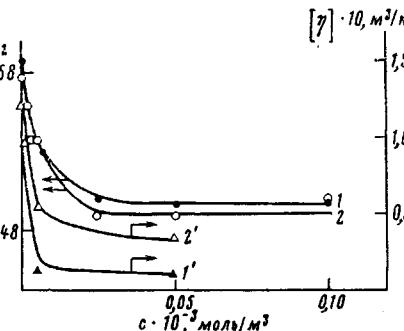


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость m_2 и $[\eta]$ сополимера стирол — МАК ($M_2=0,5$) от концентрации передатчика цепи СВг₄, (1, 1'), (C₆H₅)₃GeH (2, 2'); [ДАК] = 12 моль/м³, 333 К; 1', 2' — диоксан, 303 К

симости состава от $[\eta]$, которая свидетельствует о несомненной корреляции между этими характеристиками сополимера (рис. 4, 5). Существенно, что влияние на состав сополимера радикального инициатора или передатчика цепи не зависит от природы последних. Так, такие инициаторы, как ДАК и ПБ, примерно в равной (но неодинаковой) степени влияют на состав сополимеров стирол — МАК (рис. 1), ВП — ВА [2]; этот эффект обнаружен также для ДЦК для системы ВДХ — ММА [2] и стирол — АН (рис. 3). Аналогично, такие регуляторы ММ, как RSH, СВг₄, (C₆H₅)₃GeH, замещенные гидриды кремния, сходным образом влияют на состав сополимеров МАК [1—4], винилпиридинов [2, 5], АН (рис. 3) с виниловыми мономерами¹.

Для системы стирол — МАК и некоторых других в качестве величины, характеризующей ММ сополимера, дается значение $[\eta]$. Это обстоятельство приводит к некоторой неоднозначности, поскольку $[\eta]$ сополимера может зависеть не только от его ММ, но и от состава. Однако мы считаем, что наблюдаемый интервал изменения $[\eta]$ (от 0,15 до 0,05 м³/кг, рис. 1) не может быть обусловлен лишь изменением состава сополимера (от 61 до 50 мол. % МАК) и в основном связан с уменьшением его ММ вследствие увеличения содержания радикального инициатора или передатчика цепи при синтезе. Кроме этого, для сополимера стирол — АН оказалось возможным рассчитать непосредственно значения ММ [9].

Таким образом, нам представляется вполне корректной наиболее общая формулировка явления как зависимости состава сополимера от его ММ на начальной стадии гомогенной радикальной сополимеризации. Подобная формулировка приводит к важнейшему следствию. Поскольку для сополимеров, как и для молекул гомополимеров, характерно распределение по ММ, то вопреки существующим представлениям следует ожидать, что сополимеры начальной конверсии могут быть композиционно неоднородными. Для проверки этого предположения нами подвергнуты фракционированию сополимеры стирол — МАК и стирол — АН, полученные гомогенной радикальной сополимеризацией до 5%-ной конверсии. Оказалось, что оба сополимера являются существенно композиционно неоднородными (табл. 1—3), причем наблюдали совершенно определенную корреляцию между составом и ММ фракций, весьма близкую к той, что наблюдается при регулировании состава и ММ сополимеров путем изменения концентрации передатчиков и инициаторов (рис. 4, 5).

¹ Некоторые из этих регуляторов проявляют функции комплексообразователей, что также приводит к изменению состава сополимера. Подробнее об этом см. в работе [1].

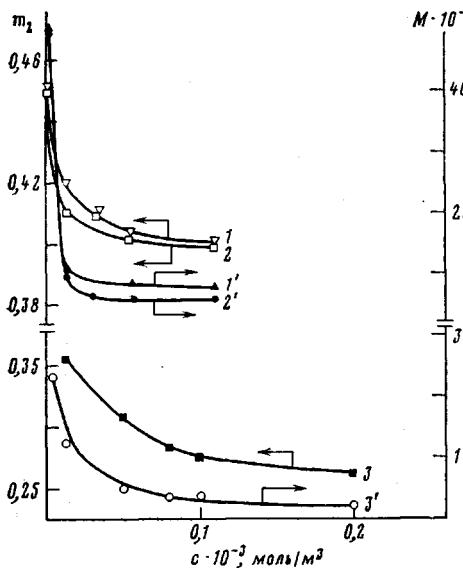


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость m_2 и ММ сополимера АН – стирол от концентрации передатчика цепи и инициатора ($C_6H_5)_3GeH$ (1, 1'), $СBr_4$ (2, 2'), 333 К. $M_2=0,5$, [ДАК] = 12 моль/м³; 3, 3' – ДЦК ($M_2=0,3$), 313 К; m_2 – содержание звеньев АН в сополимере; 1' – 3' – метилэтилкетон, 303 К

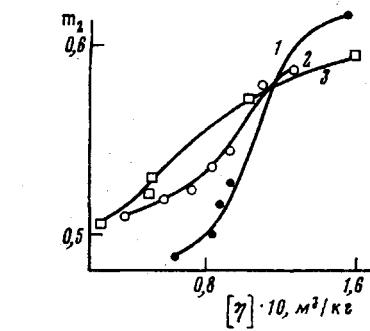


Рис. 4

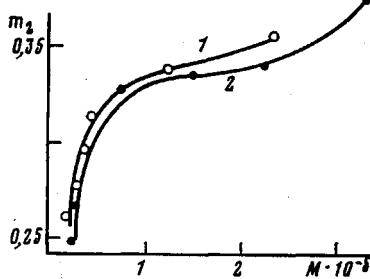


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость m_2 от $[\eta]$ образцов сополимера стирол – МАК, полученных при различных концентрациях ПВ (1), ДАК (2) и фракций этого сополимера, выделенных методом дробного осаждения (3); 3 – [ДАК] = 5 моль/м³, 333 К; $M_2=0,5$; диоксан, 303 К

Рис. 5. Зависимость m_2 от $[\eta]$ образцов сополимера АН – стирол ($M_2=0,3$) при различных концентрациях инициатора ДЦК (1) и фракций этого сополимера (2), выделенных методом дробного осаждения; 2 – [ДЦК] = 5 моль/м³, 313 К; метилэтилкетон, 303 К. M_2 , m_2 – содержание звеньев АН в мономерной смеси и сополимере соответственно

Помимо указанных композиционно неоднородным оказался сополимер МВП – ВА при начальной конверсии. Сополимер состава 0,86 МВП – 0,14 ВА фракционированием был разделен на 6 фракций с содержанием от 90 до 73 мол. % МВП.

Изложенные результаты находят косвенное подтверждение в литературных данных. Так, сообщалось [10], что распределение по составу сополимеров стирол – винилстеарат, винилхлорид – винилстеарат намного шире ожидаемого (на основании расчетов по данным r_1 , r_2), причем наблюдали совершенно однозначную корреляцию между ММ и составом сополимеров.

Следующий этап исследований состоял в установлении природы фазового состояния тех систем, для которых наблюдали описанные выше зависимости. В этом отношении были детально исследованы системы стирол – МАК и стирол – АН (рис. 6, 7). О границах между областями гетерофазной и гомогенной сополимеризации судили по светопропусканию и светорассеянию полимеризующихся смесей. Приведенные данные позволяют достоверно утверждать, что эффект зависимости состава сополимера от концентрации инициатора наблюдается как при гетерофазной, так и при истинно гомогенной сополимеризации. Существенно, что в области концентраций мономеров, отвечающих последней, коэффициент асимметрии (I_{45}/I_{135}) закономерно возрастает с увеличением содержания МАК в смеси. Это свидетельствует о возрастании анизотропии раствора, обусловленном уменьшением термодинамического средства образующегося

Таблица 1

Состав и характеристическая вязкость фракций сополимера стирол :
МАК=80:20 моль.% при 333 К

(Система растворитель – осадитель: ацетон + метанол – серный + петролейный эфиры)

сДАК моль/м ³	Фракция, №	Масса фракций		m ₂ , мол. %	[η]·10, м ³ /кг
		a·10 ⁴ , кг	%		
5	1	5,00	17,6	39,36	1,35
	2	10,00	32,1	38,49	1,05
	3	5,00	17,6	37,43	0,87
	4	3,60	12,0	36,80	0,79
	5	3,00	9,6	35,77	0,65
	6	1,50	4,8	33,45	0,49
	7	1,25	4,0	30,56	0,38
	Остаток				
	Всего	29,40	97,7	38,39	0,86
	Нефракционирован- ный образец				
200	1	8,30	20,74	39,34	0,51
	2	6,10	15,24	38,69	0,42
	3	6,27	16,69	36,95	—
	4	4,50	11,24	36,35	0,36
	5	4,65	11,62	33,80	0,32
	6	2,41	6,02	33,04	0,30
	7	1,70	4,25	34,48	0,28
	8	1,32	3,30	30,04	—
	9	1,75	4,37	29,70	0,24
	Остаток	1,80	4,65		
Нефракционирован- ный образец	Всего	38,80	97,0	37,2	0,30

сополимера и мономерной реакционной смеси, приводящей к агрегации полимерных клубков.

При установлении общности рассматриваемого явления мы изучили сополимеризацию девяти систем: стирола с МАК, ВА, АН, ВДХ, ММА; ВА с ВДХ и МВП, бутилакрилата (ВА) – МАК, ММА – ВДХ (рис. 6, 7, табл. 4). Во всех случаях процесс проводили в массе. Сополимеризация была гомогенной до весьма значительных концентраций полярного компонента в мономерной смеси (до 40–70 моль.% МАК, АН или ВДХ). В системах ВА – стирол, ВА – МВП сополимеризация гомогенна во всем интервале составов мономерных смесей. Для семи, т. е. подавляющего большинства систем, исключая системы ВА – МАК и ММА – стирол в области начальной стадии гомогенной сополимеризации обнаружена зависимость состава сополимера от концентрации радикального инициатора при варьировании последней от 5 до 200 моль/м³. Как следует из рис. 1, 3, наиболее существенные изменения в составе сополимера наблюдаются в интервале концентраций инициатора от 1 до 10 моль/м³, поэтому содержание инициатора ~100 моль/м³ вполне достаточно для выявления предельных изменений в составе сополимера. По данным кривых состава сополимеров были определены относительные активности мономеров (табл. 4). Некоторые из полученных кривых состава приведены на обсужденных выше рис. 6 и 7. Как видно из табл. 4, влияние концентрации инициатора на относительные активности мономеров весьма значительно и намного превышает возможные ошибки их определения.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что для системы стирол – ММА при полимеризации в массе эффект влияния ММ на состав сополимера отсутствует, но его можно вызвать ухудшением растворяющей способности реакционной среды. При добавлении уже небольшого количества осадителя – циклогексана, но при сохранении гомогенного характера сополимеризации мы также наблюдали согласованное изменение состава и [η] сополимера при изменении концентрации инициатора [11].

Таблица 3

Состав и характеристическая вязкость сополимера стирол : МАК = 50 : 50 мол. % при 333 К

(Система растворитель – осадитель: ацетон + метанол – серный + петролейный эфиры)

сДАК моль/м³	Фракция, №	Масса фракции		m_2 , мол. %	$[\eta] \cdot 10^3$, м³/кг
		$a \cdot 10^4$, кг	%		
5	1	4,20	21,0	58,96	1,58
	2	4,50	22,5	57,50	1,03
	3	4,20	21,0	57,20	—
	4	2,40	10,5	53,20	0,51
	5	2,10	10,5	52,40	0,50
	6	0,90	4,5	50,60	0,25
	Остаток	0,95	4,8		
	Всего	19,25	96,8	58,10	1,095
	Нефракционированный образец				
200	1	8,00	20,0	51,47	0,53
	2	13,50	33,0	48,65	0,41
	3	8,00	20,0	48,57	0,40
	4	3,50	8,7	47,56	0,23
	5	2,00	5,0	47,60	0,23
	6	3,00	7,5	46,17	0,20
	Остаток	1,00	2,8		
	Всего	38,00	97,0	49,5	0,46
	Нефракционированный образец				

Таблица 3

Состав и ММ фракций сополимера стирол : АН = 70 : 30 мол. % при $[\text{ДЦК}] = 5,0$ моль/м³ и 333 К

(Система растворитель – осадитель: метилэтилкетон – метанол)

Фракция, №	m_2 , мол. % МАК	$M \cdot 10^{-5}$	Масса фракции	
			$a \cdot 10^4$, кг	%
1	1	37,60	3,30	3,458
	2	34,00	2,25	1,463
	3	33,64	1,50	3,210
	4	32,78	0,73	1,637
	5	26,70	0,24	1,382
	6	24,80	0,21	0,900
	Всего			12,131
	Нефракционированный образец	33,00	1,30	97,10

Из изложенного можно заключить, что эффект зависимости состава сополимера от ММ, проявляющийся, в частности, в зависимости «мгновенного» состава или констант сополимеризации от концентрации радикального инициатора, характерен для значительного (если не преобладающего) числа систем гомогенной радикальной сополимеризации. Вопрос о природе этого явления остается открытым, и в настоящее время можно лишь сформулировать некоторые положения, относящиеся к области предварительных заключений.

Как мы уже указывали ранее, по-видимому, описываемое явление обусловлено причинами физического характера, из которых наиболее вероятной представляется избирательная сорбция мономеров полимерными клубками. Мономеры как компоненты смешанного растворителя имеют различное термодинамическое средство к сополимеру. Рассматривая клубки последнего как осмотическую ячейку, можно ожидать, что в ней будет в большем количестве накапливаться мономер, являющийся лучшим растворителем. Избирательная сорбция мономеров может привести к отли-

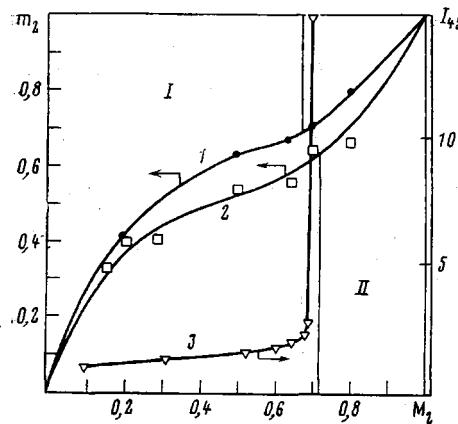


Рис. 6

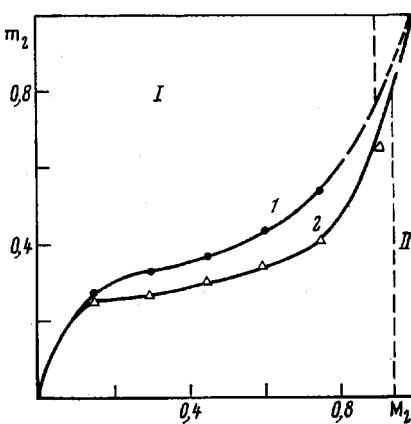


Рис. 7

Рис. 6. Кривые состава сополимера стирол – МАК, полученные в присутствии: $\{ПБ\}=5$ (1) и $200 \text{ моль}/\text{м}^3$ (2), а также зависимость коэффициента асимметрии (I_{45}/I_{135}) от состава мономерной смеси стирол – МАК (3), $ПБ=12 \text{ моль}/\text{м}^3$, полимеризация в массе, 333 K . M_2 , m_2 – содержание звеньев МАК в мономерной смеси и сополимере соответственно. Здесь и на рис. 7 I, II – области гомофазной и гетерофазной сополимеризации, определенные по светопропусканию

Рис. 7. Кривые состава сополимера АН – стирол, полученные в присутствии $\{ДЦК\}=5$ (1), $200 \text{ моль}/\text{м}^3$ (2), 313 K . M_2 , m_2 – содержание звеньев АН в мономерной смеси и сополимере соответственно

чию их эффективной концентрации в зоне реакции роста от заданной. Очевидно, этот эффект зависит от плотности звеньев в клубке, возрастаая с ее увеличением. В свою очередь, средняя плотность звеньев в клубке обратно пропорциональна квадратному корню из его ММ. Таким образом, мы приходим к возможному теоретическому обоснованию наблюдаемой зависимости между составом и ММ сополимеров.

Таблица 4
Значения относительных активностей мономеров

M_1	M_2	Инициатор	$c_{ин}, \text{моль}/\text{м}^3$	r_1	r_2	T, K	Характер процесса
Стирол	МАК	ДАК	12	$0,16 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,03$	333	Гетерогенный при $МАК > 0,7$
	МАК	ПБ	200	$0,13 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	333	То же
	ВА	ПБ	5	0,17	0,85	333	Гомогенный
	ВА	ПБ	200	0,23	0,35	353	
	АН	ЦПК	5	57,80	0,08	313	Гетерогенный при $АН > 0,9$
	ВДХ	ПБ	200	16,80	0,44	333	Гомогенный
ВА	ВДХ	ПБ	5	0,35	0,01	313	
	ВП	ПБ	200	0,48	0	333	Гетерогенный при $ВДХ > 0,4$
		ДАК	12	1,81	0,15	333	Гомогенный
		ДАК	200	2,17	0,13		

Следует заметить, что высказанные соображения позволяют объяснить роль осадителя при сополимеризации ММА – стирол [11]. Добавление осадителя вызывает сжатие полимерных клубков, в результате чего вклад эффекта избирательной сорбции в эффективную концентрацию мономеров становится заметным и приводит к возникновению зависимости состава от ММ сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Смирнова Л. А., Кондратьева Е. И. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1980, т. 1, с. 35.
2. Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Смирнова Л. А., Баженова Н. Н., Славницкая Н. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 483.
3. Семчиков Ю. Д., Рябов А. В., Смирнова Л. А., Егорочкин А. Н., Сухова Т. Е., Кузнецов В. А., Лаптев А. Ю. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 327.
4. Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Семчиков Ю. Д., Модева Ш. И., Егорочкин А. Н., Калинина Г. С., Люгин Е. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2137.
5. Князева Т. Е., Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Егорочкин А. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 3, с. 650.
6. Mirabella F. M., Ir., Barrall E. M., II. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 4, p. 959.
7. Анализ полимеризационных пластмасс/Под ред. Безуглого В. Д. М.-Л.: Химия, 1965, с. 152.
8. Glockner G., Francuskiewicz F., Reichardt H. U. Acta Polymerica, 1979, v. 30, № 9, p. 551.
9. Uhan H. U., Bhargava G. S. Polymer Letters, 1980, v. 18, № 7, p. 465.
10. Mirabella F. M., Ir., Barrall E. M., II, Jordan E. E., Ir., Johnson J. F. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 3, p. 581.
11. Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н., Князева Т. Е., Модева Ш. И., Булгакова С. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 5, с. 1170.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
15.VII.1982

ON GENERAL CHARACTER OF THE EFFECT OF INFLUENCE OF MOLECULAR MASS ON THE COMPOSITION OF COPOLYMER DURING HOMOGENEOUS RADICAL COPOLYMERIZATION

*Semchikov Yu. D., Smirnova L. A., Knyazeva T. Ye,
Bulgakova S. A., Voskoboinik G. A., Sherstyanykh V. I.*

Summary

The effect of dependence of composition of copolymer on MM or intrinsic viscosity during radical copolymerization of styrene with acrylonitrile and methacrylic acid has been studied in details. This effect is manifested in the form of dependence of the composition of copolymer on concentration of radical initiator or chain transfer agent (RSH , CBr_4 , substituted silicon hydrides) and is proved by direct experiments on fractionation of copolymers at the initial conversion. These experiments show the essential compositional inhomogeneity of copolymers. The general character of the effect is proved by studies of the influence of the radical initiator on the composition of copolymer and r_1 , r_2 values. The dependence is observed in homogeneous polymerization of styrene with methacrylic acid, acrylonitrile, vinyl acetate, vinylidene chloride; vinyl acetate with vinylidene chloride and 2-methyl-5-vinyl pyridine; methyl methacrylate with vinylidene chloride.