

УДК 541.64:539.2

## О КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ МАЛОЙ КОНВЕРСИИ

Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Смирнова Л. А., Рябов С. А.,  
Славницкая Н. И., Модева Ш. Й., Булгакова С. А.,  
Шерстяных В. И.

Предложен новый метод расчета степени композиционной неоднородности сополимеров, отличающийся от известных простотой и высокой чувствительностью при малых конверсиях. По данным фракционирования рассчитана степень композиционной неоднородности шести сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией до малых конверсий.

Согласно классической теории, при сополимеризации в гомогенных условиях до конверсий мономеров, не превышающих 3–5%, должны образовываться композиционно одномерные сополимеры. Однако, как следует из установленной нами зависимости между составом и ММ сополимера, большинство сополимеров в принципе не могут быть композиционно однородными, поскольку их полидисперсность по ММ может вызвать неоднородность по составу. Чтобы экспериментально подтвердить этот вывод, нами методом фракционирования изучен композиционный состав ряда сополимеров.

Полимеризацию свежеперегнанных мономеров проводили в массе при 313 и 333 К до 3–5% конверсии, в качестве инициаторов использовали дициклогексилпероксидкарбонат, перекись бензоила, ДАК. Методика очистки мономеров, растворителей, инициаторов, полимеров и техника анализа состава сополимеров стирол – метакриловая кислота (МАК), акрилонитрил (АН) – стирол, 2-метил-б-винилпирдин (МВП) – винилацетат (ВА) описаны в работах [1–3]. Фракционирование сополимера стирол – гептилакрилат (ГА) проводили методом дробного осаждения из 1%-ных растворов в МЭК смесью метанол – вода (50 : 50 об. %), сополимеров стирол – ММА, АН – ММА – из ацетоновых растворов петролейным эфиром; системы растворитель – осадитель для фракционирования сополимеров стирол – МАК, АН – стирол, МВП – ВА указаны в работе [4]. Состав сополимеров стирол – ГА и стирол – ММА определяли методом ИК-спектроскопии, а АН – ММА – анализом на азот по Кельдалью.

Поскольку существующие количественные характеристики композиционной неоднородности сополимеров в области малых конверсий малоочувствительны, нами предлагается новая.

Рассмотрим известные методы количественной оценки композиционной неоднородности на примере сополимера среднего состава  $\bar{x}$ , состоящего из фракций, характеризуемых составом  $x_i$  и количеством  $c_i$ .

Кантов и Фукс [5] в качестве меры композиционной неоднородности предложили величину, являющуюся средним отклонением состава фракций от среднего состава

$$U = \frac{\sum_i \Delta x_i^+ c_i^+}{\sum_i c_i^+} + \frac{\sum_i \Delta x_i^- c_i^-}{\sum_i c_i^-},$$

где

$$\Delta x_i^+ = x_i - \bar{x}, \quad \Delta x_i^- = \bar{x} - x_i.$$

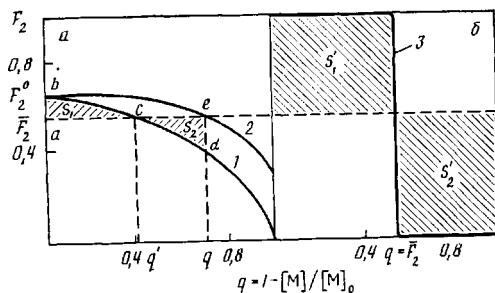


Рис. 1

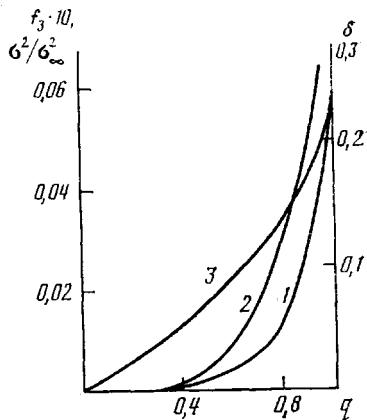


Рис. 2

Рис. 1. К определению степени композиционной неоднородности сополимера. *a* – сополимер; *b* – смесь гомополимеров; 1, 2 – зависимости мгновенного  $F_2$  и среднего  $\bar{F}_2$  состава сополимера от конверсии  $q$ , 3 – зависимость  $F_2$  от  $q$  для раздельной полимеризации мономеров. Пояснения в тексте

Рис. 2. Зависимости параметров композиционной неоднородности для модельной системы ( $r_1=0,5$ ,  $r_2=1,5$ ,  $f_2=0,5$ ) от степени конверсии  $q$ : 1 –  $\sigma^2/\sigma_\infty^2$ , 2 –  $f_3$ , 3 –  $\delta$

Мягченков и Френкель [6] характеризовали композиционную неоднородность сополимеров величиной, близкой по смыслу к количественной мере полидисперсности полимеров по ММ

$$f_3 = \left( \frac{\sum_i c_i x_i^2}{\sum_i c_i x_i} - \sum_i c_i x_i \right) \sum_i c_i x_i$$

Недостатком указанных методов является неопределенность пределов, в которых изменяется параметр композиционной неоднородности сополимера. Это обстоятельство затрудняет сравнение данных для различных сополимеров.

Изюмниковым и Вырским [7] в качестве меры композиционной неоднородности предложена дисперсия композиционного распределения

$$\sigma^2 = \sum_i c_i x_i^2 - \left( \sum_i c_i x_i \right)^2$$

Величину  $\sigma^2$  предложено относить к величине  $\sigma_\infty^2$  смеси гомополимеров. Отношение  $\sigma^2/\sigma_\infty^2$  ограничено пределами  $1 > \sigma^2/\sigma_\infty^2 > 0$ . Недостатком изложенного метода является малая чувствительность при низких конверсиях.

В качестве количественной характеристики композиционной неоднородности сополимера нами предлагается величина  $\delta$ , по своему смыслу являющаяся степенью композиционной неоднородности

$$\delta = \Delta \bar{F} / \Delta \bar{F}_\infty,$$

где  $\Delta \bar{F}$ ,  $\Delta \bar{F}_\infty$  – средние отклонения состава фракций от среднего состава сополимера и от среднего состава смеси гомополимеров. При теоретических расчетах величины  $\delta$  удобно пользоваться уравнениями Майера [8] или Крузе [9], по которым рассчитывается мгновенный состав мономерной смеси. Далее по дифференциальному уравнению Майо – Льюиса находится мгновенный состав сополимера (рис. 1, кривая 1) и по уравнению баланса для одного из мономеров – средний состав сополимера  $\bar{F}_2$ . Эти зависимости приведены на рис. 1, *a*.

Пусть нам необходимо рассчитать величину  $\delta$  для сополимера со средним составом  $\bar{F}_2$ , которому отвечает конверсия  $q$ . Для расчета необходима также конверсия  $q'$ , при которой мгновенный состав сополимера равен

среднему (точка  $c$  на кривой  $F_2(q)$ ). Очевидно, что

$$\Delta \bar{F}_2 = \frac{1}{q'} \left( \int_0^{q'} F_2(q) dq - \bar{F}_2 q' \right) + \frac{1}{q-q'} \left[ \bar{F}_2(q-q') - \int_{q'}^q F_2(q) dq \right]$$

или  $\Delta \bar{F}_2 = S_1 \frac{1}{q'} + S_2 \frac{1}{q-q'},$  где  $F_2(q)$  — зависимость  $F_2$  от  $q$ ;  $S_1, S_2$  — площади фигур  $(abc)$  и  $(ced)$  соответственно. Поскольку  $S_1 \frac{1}{q'} = S_2 \frac{1}{q-q'},$  то  $\Delta \bar{F}_2 = S_1 \frac{2}{q'}.$

Во многих случаях, особенно при относительно малых конверсиях  $q \leq 0,4-0,5$ , фигуру  $abc$  можно приближенно представить как треугольник; тогда  $S_1 = \frac{1}{2} (F_2^0 - \bar{F}_2) q'.$  На рис. 1, б представлена зависимость  $F_2(q)$  для раздельной последовательной полимеризации мономеров. Очевидно, что в данном случае

$$\Delta \bar{F}_{2\infty} = (1 - \bar{F}_2) q + \bar{F}_2 (1 - q)$$

Поскольку средний состав продукта раздельной полимеризации отвечает условию  $\bar{F}_2 = q$ , то  $\Delta \bar{F}_{2\infty} = 2\bar{F}_2(1-\bar{F}_2)$  или  $\Delta \bar{F}_{2\infty} = S_1' + S_2 = 2S_1'.$

В результате имеем два простых метода расчета: приближенный  $-\delta = (F_2^0 - \bar{F}_2)/2\bar{F}_2(1-\bar{F}_2)$  и точный  $-\delta = (S_1/S_1')(1/q')$ , где  $q'$  равно  $q$  при  $F_2 = \bar{F}_2.$  Площади фигур  $S_1, S_2$  рассчитываются путем графического или численного интегрирования. Очень удобен простой метод взвешивания фигур.

При расчетах по экспериментальным данным обычно имеется набор фракций с составом, выраженным в мольных долях (или вес. %) и количеством, выраженным массой  $p.$  Тогда

$$\bar{F}_2 = \frac{\sum_i F_{2i} p_i}{\sum_i p_i}, \quad \Delta \bar{F}_2 = \frac{\sum_i |F_{2i} - \bar{F}_2| p_i}{\sum_i p_i}$$

( $\Delta \bar{F}_{2\infty}$  вычисляется аналогично рассмотренному выше).

Если нужно сопоставить результаты теоретических расчетов с экспериментальными данными, необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что в первом случае количество сopolимера во фракциях выражалось в мольных долях, во втором — в граммах. Результаты расчетов от этого изменяются незначительно, в пределах 1–3%, однако при совершенном корректном сопоставлении необходимо массу фракций в граммах пересчитать в моли.

На рис. 2 представлены сравнительные расчетные данные по зависимости параметров  $\delta, f_3, \sigma^2/\sigma_\infty^2$  от конверсии для одной из модельных систем, описанных в работе [7]. Видно, что в области конверсий  $0,5 > q > 0$  параметр  $\delta$  неизмеримо более чувствителен к изменению композиционной неоднородности и, следовательно, более применим к описанию композиционной неоднородности сopolимера при малых конверсиях.

Фракционированию подвергались две группы сополимеров, полученных сополимеризацией до конверсий 3–5%.

Группа А: стирол — АН, стирол — МАК, ВА — МВП, стирол — ГА. При сополимеризации этих мономеров состав сopolимера, значения  $r_1$  и  $r_2$  зависят от количества инициатора или передатчика цепи [4], следовательно, в данном случае имеет место взаимосвязь между составом и массой макромолекул.

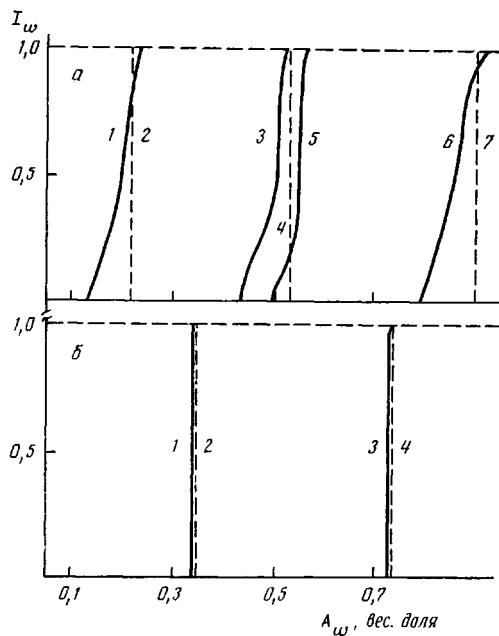


Рис. 3

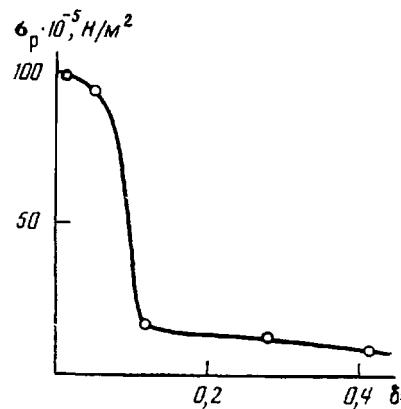


Рис. 4

Рис. 3. Теоретические (штриховые линии) и экспериментальные (сплошные) интегральные кривые распределения сополимеров по составу. а: 1, 2 – стирол – АН ( $f_2=0,30$ ; 313 К); 3, 4 – стирол – МАК ( $f_2=0,50$ ; 333 К); 5 – стирол – ГА ( $f_2=0,50$ ; 333 К); 6, 7 – ВА – МВП ( $f_2=0,50$ ; 333 К); б: 1, 2 – ММА – АН ( $f_2=0,75$ ; 333 К); 3, 4 – стирол – ММА ( $f_2=0,80$ ; 333 К).  $f_2$ ,  $A_w$  – содержание второго компонента в мономерной смеси (мол. доли) и сополимере (вес. доли) соответственно; концентрации инициаторов 5 моль/м<sup>3</sup>

Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения  $\sigma_p$  сополимера бутилакрилата и МАК ( $F_2=0,29$ ) от  $\delta$

Группа Б: АН – ММА, стирол – ММА. При сополимеризации этих мономеров состав сополимера не зависит от количества инициатора или передатчика цепи [10], следовательно, в этом случае остается в силе классическая схема сополимеризации Майо – Льюиса.

Как следует из рис. 3, где приведены интегральные кривые распределения по составу, и таблицы, сополимеры группы А являются существенно неоднородными. Для них характерно широкое распределение по составу и значительная разница в величинах параметров композиционной неоднородности, рассчитанных по теоретическим ( $f_{3t}$ ,  $\delta_t$ ) и экспериментальным данным. Сополимеры группы Б, при образовании которых справедлива классическая схема Майо – Льюиса, являются практически однородными.

Сравнение величин  $\delta$  для сополимеров начальной конверсии (таблица) с величинами  $\delta$  сополимеров с заведомо большой конверсионной неоднородностью (рис. 2) приводит к выводу, что степень композиционной не-

#### Параметры композиционной неоднородности сополимеров

Система	$F_2$ , мол. доли	$\sigma^2 \cdot 10^3$ [7]	$f_3 \cdot 10^3$ [6]	$f_{3t} \cdot 10^3$ [6]	$\delta$	$\delta_t$
Группа А						
Стирол – АН	0,33	2,02	2,15	0,0012	0,0780	0,00162
Стирол – МАК	0,58	3,10	3,12	0,0018	0,0468	0,00215
Стирол – ГА	0,41	7,76	7,76	0,0042	0,0715	0,00433
ВА – МВП	0,82	8,73	8,70	0,0065	0,1401	0,01740
Группа Б						
ММА – АН	0,51	0,022	0,022	0,0100	0,0100	0,01060
Стирол – ММА	0,80	0,0121	0,012	0,0100	0,0077	0,00417

Примечание. Рассчитанные по экспериментальным данным значения параметров  $\sigma^2$  и  $f_3$  совпадают, что следует из сравнения соответствующих формул.

однородности сополимера начальной конверсии, обусловленная неизвестным ранее явлением взаимосвязи между составом и ММ сополимера, может быть столь велика, как будто сополимер получался с конверсией не до 3–5 %, а до 50 % и при существенной разнице в активностях мономеров.

Так, для системы стирол – АН начальной конверсии величина  $\delta$  составляет 0,07 (таблица), что соответствует композиционной неоднородности образца при конверсии 50 % модельной системы (рис. 2).

В заключение рассмотрим одно обстоятельство, имеющее большое практическое значение. Ранее нами установлено, что композиционно однородные сополимеры имеют лучшие механические свойства по сравнению с композиционно неоднородными. На рис. 4 приведены данные работы [11] в виде зависимости механической прочности сополимера бутилакрилата и МАК от параметра  $\delta$ . Видно, что при  $\delta=0,05$  прочность сополимера резко падает. Поскольку сополимеры группы А имеют  $\delta>0,05$ , можно предположить, что оптимальный комплекс физико-механических свойств, определяемый природой сополимера, во многих случаях не реализуется из-за их композиционной неоднородности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков Ю. Д., Рябов А. В., Смирнова Л. А., Егорочкин А. Н., Сухова Т. Е., Кузнецова В. А., Лаптев А. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 327.
2. 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.
3. Князева Т. Е., Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Егорочкин А. Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 3. С. 650.
4. Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Смирнова Л. А., Баженова Н. Н. Славницкая Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 483.
5. Фракционирование полимеров/Под ред. Кантова Г. М., 1971. С. 335.
6. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 12. С. 2247.
7. Изюмников А. Л., Вырский Ю. П. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1996.
8. Meyer V. E., Loury G. G. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 8. P. 2843.
9. Kruse R. L. // J. Polymer Sci. B. 1967. V. 5. № 5. P. 437.
10. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А., Воскобойник Г. А., Шерстяных В. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
11. Рябов С. А., Славницкая Н. Н., Смирнова Л. А., Голубев А. А., Шерстяных В. И., Щуров А. Ф., Семчиков Ю. Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 755.

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

Поступила в редакцию  
26.VI.1986

#### ON COMPOSITIONAL INHOMOGENEITY OF LOW CONVERSION COPOLYMERS

Semchikov Yu. D., Knyazeva T. Ye., Smirnova L. A., Ryabov S. A.,  
Slavnitskaya N. N., Modeva Sh. I., Bulgakova S. A.,  
Sherstyanykh V. I.

#### Summary

The new method of calculation of the degree of compositional inhomogeneity of copolymers is proposed being rather simple and high-sensitive at low conversions. The degree of compositional inhomogeneity of six copolymers synthesized by radical copolymerization upto low conversions has been calculated from the data of fractionation.