

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980.
 2. Bostick E. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1969. V. 10. № 22. P. 877.
 3. Bostick E. E. Pat. USA 3337497. 1967 // Chem. Abstrs. 1967. 82684w.
 4. Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Казан Е. Г., Суворова М. В. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 2006.
 5. Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Свойства кислородсодержащих соединений кремния. М., 1974. С. 24.
 6. Gebhardt T., Lengejel B., Torok F. // Magyar kémikusok egyesülete tudományos folyóirata. 1961. V. 67. P. 450.
 7. Лайта З., Елинек М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 4. С. 1739.
 8. Курлова Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
 9. Hyde J. F., Johnson O. K., Dault W. H., Fleming R. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 5615.
 10. Сидорович Е. А., Марей А. И. // Физические свойства эластомеров. Л., 1975. С. 97.
- Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
20.IX.1986

УДК 541.64:547.39

РОЛЬ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ В ФОРМИРОВАНИИ ЦЕПЕЙ-СУСПЕНЗИОННЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Шапиро Ю. Е., Буданов Н. А., Курьжова Л. В.,
Куфирин А. Б., Куликова А. Е.

Суспензионная сополимеризация метакриловой кислоты (МАК) и ММА в настоящее время используется для получения акриловых щелочерастворимых сополимеров различного назначения [1]. При этом важную роль играют диспергаторы и высаливающие агенты. В литературе мало сведений о влиянии дисперсионной среды на состав, микроструктуру и свойства получающихся суспензионных сополимеров [2, 3].

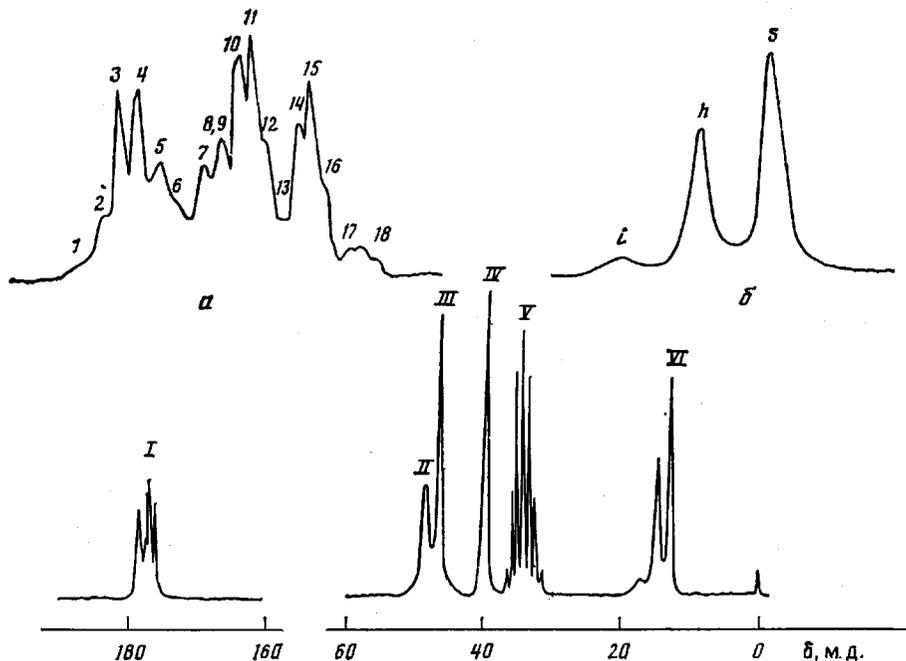
Вместе с тем спектроскопией ПМР одним из нас было замечено, что при эмульсионной сополимеризации структура слоя ПАВ на поверхности полимерно-мономерных частиц может влиять на характер формирования цепи сополимера [4–6]. В связи с этим интересно проверить возможное влияние дисперсионной среды на микроструктуру суспензионных сополимеров.

Цель настоящей работы — изучение микротактичности цепей суспензионных сополимеров ММА и МАК и характера чередования в них мономерных звеньев при проведении процесса сополимеризации в разных дисперсионных средах. В качестве метода анализа применена наиболее информативная для решения задач определения микроструктуры спектроскопия ЯМР ^{13}C [6–11].

Сополимеры получали суспензионной сополимеризацией 0,86 моля ММА и 1 моля МАК в стеклянной круглодонной колбе емкостью 1 л, снабженной пропеллерной мешалкой, холодильником, термометром. Для синтеза использовали свежеперегнанные мономеры ММА (ГОСТ 20370-74), МАК (ОСТ 226-74), инициатор полимеризации — перекристаллизованный пероксид бензоила, высаливающий агент — сернистый натрий (ГОСТ 4166–76). Диспергаторами служили водные растворы гидролизованного полиакрилонитрила (гипан, ТУ 6-01-166-74), поливинилового спирта марки 16/1 (ГОСТ 10779-78), полимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (I) со средневязкостной $\bar{M}_\eta = 1,41 \cdot 10^5$ и аммонийной соли поли- α -фторакриловой кислоты (ПФАА) с характеристической вязкостью в 0,05 н. растворе хлористого калия 2,0 дл/г. Синтез осуществляли при соотношении мономерная смесь: дисперсионная среда = 1:4 и температуре $80 \pm 2^\circ$. Суспензионные сополимеры промывали водой и дважды переосаждали из водно-ацетоновых растворов водой.

Спектры ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре «Tesla BS-567A» при рабочей частоте 25,142 МГц в режиме фурье-преобразования при широкополосной шумовой развязке от ядер ^1H (ширина полосы 1 кГц). Ширину импульса для оптимальной релаксации ядер выбирали равной 7 мкс, время прослушивания отклика 1,069 с,

время задержки между импульсами 4 с, число проходов 10–12 тыс. Стабилизацию проводили на ядрах D ДМСО- d_6 . В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Температуру в датчике спектрометра поддерживали равной 90°. Для получения количественной информации о микротаكتичности и характере чередования мономерных звеньев в цепи сополимеров, кроме оптимизации ширины импульса, в растворы добавляли соли марганца [7, 8]. Добавление парамагнитных центров в раствор способствует также частичному снятию ядерного эффекта Оверхаузера. Для учета остаточного эффекта при расчете интенсивностей сигналов содержание МАК в сополимерах определяли независимо методом титрования и затем проводили нормировку. Относительная погрешность при определении триад не превышала 5%.



Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 20%-ного (по массе) раствора суспензионного сополимера ММА с МАК в ДМСО- d_6 при 90°. Отнесение сигналов: I – CO, II – CH_2 , III – OCH_3 , IV – четвертичный C, V – ДМСО- d_6 , VI – CCH_3 . а – сигналы от ^{13}CO (1–18), отнесение дано в тексте; б – сигналы от C^{13}CH_3 .

На рис. 1 приведен спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ одного из сополимеров ММА с МАК, полученного в присутствии поливинилового спирта (табл. 1, образец 1). Отнесение сигналов выполнено на основании данных работ [9–11] и показано на спектре. Количественные результаты о микротаكتичности цепи сополимера и характере чередования в ней мономерных звеньев получены при анализе многокомпонентных сигналов от ядер C^{13}CH_3 , четвертичного ^{13}C и особенно богатая информация заключена в области сигналов от карбонильных углеродов $^{13}\text{C}=\text{O}$ (рис. 1, а).

Сигналы от ядер C^{13}CH_3 (рис. 1, б) и четвертичного ^{13}C имеют три компоненты, соответствующие в направлении увеличения поля *изо*-(i), *гетеро*-(h) и *синдио*-(s)-тактическим конфигурационным триадам. Поскольку хим. сдвиги сигналов от i-, h-, s-последовательностей ММА и МАК совпадают, можно определить микротаكتичность цепи сополимера в целом. Интегральные интенсивности трех указанных сигналов дают информацию о триадном составе (табл. 2). Эти данные позволили по известным уравнениям [6] найти значения параметра соизотактичности P_m (табл. 2), положенные в основу расчета содержания триад композиционных последовательностей мономерных звеньев.

Восемнадцатикомпонентный сигнал от карбонильных групп $^{13}\text{C}=\text{O}$ представляет собой суперпозицию пентадно-триадных последовательностей

Влияние дисперсионной среды на содержание связанной МАК в сополимере

Образец, №	Дисперсионная среда			Содержание связанной МАК, мол. доли
	диспергатор	высаливающий агент	pH	
1	ПВС	—	7	0,489
2	Гидролизированный полиакрилонитрил (гипан)	—	2	0,501
3	То же	Na ₂ SO ₄	2	0,473
4	ПФАА	—	7	0,473
5	Поли-2-акриламидо-2-метилпропан-сульфоукислота	—	7	0,481
6	То же	Na ₂ SO ₄	2	0,505

Таблица 2

Микротаكتичность суспензионных сополимеров ММА с МАК, полученных в различных дисперсионных средах (Содержание триад дано в мол. долях)

Параметр	Значение параметра для сополимеров					
	1	2	3	4	5	6
mm (i)	0,055	0,063	0,073	0,062	0,059	0,056
mr+rm (h)	0,387	0,454	0,404	0,338	0,414	0,409
rr (s)	0,558	0,483	0,523	0,600	0,527	0,535
P _m	0,258	0,327	0,279	0,220	0,283	0,278
ρ	0,97	0,91	0,99	1,05	0,94	0,94
Be	0,82	0,59	0,94	1,30	0,73	0,72

Примечание. Номера образцов сополимеров соответствуют номерам образцов табл. 1.

[9–11]. Полное отнесение карбонильных сигналов дано в табл. 1 работы [10] и показано на рис. 1, а. В работе [11] описана методика вычисления содержания всех возможных 512 конфигурационных пентад и композиционных триад, основанная на постулировании модели Маркова I порядка и независимо определенных значениях констант сополимеризации. Поскольку в нашем случае константы сополимеризации и статистическая модель априорно были неизвестны, мы применили иную методику, основанную на микротаكتичности цепи, найденной по сигналам C ¹³CH₃ и чет-вертичного ¹³C (табл. 2).

Основной задачей нашей работы являлось определение содержания композиционных триад. Содержание десяти конфигурационных пентад было вычислено на основании значений P_m по уравнениям, приведенным в работе [6]. Поэтому решение задачи сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений, коэффициентами которых являются алгебраические суммы содержания конфигурационных пентад, а свободными членами — интегральные интенсивности I_i (i=1–18) компонент сигнала от карбонила

$$\begin{aligned}
 I_1 &= [mrrm][BBB] \\
 I_2 &= [mrrr][BBB] + [mrrm][ABB] \\
 I_3 &= [rrrr][BBB] + [mrrr][ABB] + [mrrm][ABA] \\
 I_4 &= [rrrr][ABB] + [mrrr][ABA] \\
 I_5 &= [mmrm+rmrm+mmrr+rmrr][BBB] + [rrrr][ABA] \\
 I_6 &= [mmrm+rmrm+rrmm+rmrr][ABB] \\
 I_7 &= [mmmm+mmmr+rmrr][BBB] + [mmrr+rmrr][ABB] + \\
 &+ [mmrm+rmrm][ABA]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_8 &= [mmrr + rmrr] [ABA] \\
I_9 &= [mmmm + mmmr + rmmr] [ABB] + [mrrm] [BAB] \\
I_{10} &= [mrrm] [AAB] + [mrrr] [BAB] \\
I_{11} &= [mrrm] [AAA] + [mrrr] [AAB] + [rrrr] [BAB] + \\
&+ [mmmm + mmmr + rmmr] [ABA] \\
I_{12} &= [mrrr] [AAA] + [rrrr] [AAB] \\
I_{13} &= [rrrr] [AAA] + [mrrm + rmmr] [BAB] \\
I_{14} &= [mrrm + rmmr] [AAB] + [mmrr + rmrr] [BAB] \\
I_{15} &= [mrrm + rmmr] [AAA] + [mmrr + rmrr] [AAB] \\
I_{16} &= [mrrr + rmrr] [AAA] + [mmmm + mmmr + rmmr] [BAB] \\
I_{17} &= [mmmm + mmmr + rmmr] [AAB] \\
I_{18} &= [mmmm + mmmr + rmmr] [AAA],
\end{aligned}$$

где m , r — мезо- и рацемические диады, А-ММА, В-МАК. Интегральные интенсивности I_i найдены планиметрированием разделенных компонент карбонильного сигнала с относительной погрешностью 3%.

Совместное решение линейных уравнений алгебраической системы для образцов суспензионных сополимеров ММА с МАК (табл. 1), синтезированных в различных дисперсионных средах, позволило найти содержание всех композиционных триад, которое приведено в табл. 3. Статистическая обработка данных по триадному составу по известным уравнениям [6] дает возможность определить значения средних длин последовательностей ММА $\langle n_A \rangle$ и МАК $\langle n_B \rangle$, условные вероятности присоединения мономерных звеньев в предположении концевой $P_{i/j}$ и предконцевой $P_{i/jk}$ моделей ($i, j, k \equiv A, B$). Значения условных вероятностей и коэффициента микрогетерогенности K_m представлены в табл. 3. Там же даны рассчитанные на основании значений условных вероятностей $P_{A/B}$ и $P_{B/A}$ величины констант сополимеризации r_A и r_B .

Анализ данных по микротаكتичности (табл. 2) показал, что характер распределения конфигурационных последовательностей почти всех суспензионных сополимеров ММА с МАК соответствует статистике Бернулли. На это указывают близкие к единице значения констант устойчивости роста цепи $\rho = 2[m][r]/[mr]$ и более чувствительного критерия Бернулли $Be = 4[mm][rr]/[mr]^2$. Несколько отлична от статистики Бернулли, но близка к ней микротаكتичность сополимера 2, полученного с гипаном в качестве диспергатора. Этот же сополимер имеет наибольшую вероятность соизотактичности $P_m = 0,33$. Минимальное значение $P_m = 0,22$ наблюдается у сополимера, полученного с ПФАА в качестве диспергатора. Остальные сополимеры имеют промежуточные значения $P_m = 0,26 - 0,28$. В целом все суспензионные сополимеры являются синдиотактичными, причем синдиотактичность увеличивается в ряду образцов $2 < 3 \approx 5 < 6 < 1 < 4$ (табл. 1).

Статистический анализ содержания композиционных триад свидетельствует о том, что все сополимеры, кроме второго, имеют слабую тенденцию к альтернированию, поскольку $K_m > 1$ (табл. 3). Однако мономерные звенья как ММА (А), так и МАК (В) имеют явно выраженную склонность к парному присоединению ($\langle n_A \rangle \approx \langle n_B \rangle \approx 2$). Сополимер 2 (гипан, рН 2) проявляет некоторую склонность к блочному распределению мономерных звеньев.

Альтернантность сополимеров увеличивается в ряду образцов $2 < 4 < 5 < 6 < 3 < 1$, который определяется в основном содержанием триад ВАВ. Количество триад АВА изменяется несущественно. Ряд альтернантности суспензионных сополимеров ММА и МАК коррелирует с рядом увеличения степени ионогенности или полярности диспергаторов: гипан < ПФАА < полимер I (исключение составляет неионогенный ПВС). При увеличении ионогенности диспергаторов наблюдается рост альтернантности по неионогенному мономеру ММА и уменьшение по ионогенной МАК. Это может объясняться селективной ассоциацией молекул мономера при суспензионной сополимеризации в зависимости от полярности мономера и диспергатора.

Содержание композиционных триад (в мол. долях), значения условных вероятностей присоединения мономерных звеньев, средних длин блочных участков, критерия Колемана, коэффициентов микрогетерогенности цепей и относительной активности мономеров суспензионных сополимеров ММА (А) с МАК (В), полученных в различных дисперсионных системах

Параметр	Значение параметра для сополимеров					
	1	2	3	4	5	6
[A]	0,511	0,499	0,527	0,527	0,519	0,495
AAA	0,09	0,12	0,10	0,12	0,13	0,13
AAV	0,18	0,28	0,21	0,29	0,28	0,18
VAV	0,24	0,10	0,22	0,12	0,11	0,19
AVA	0,15	0,16	0,13	0,16	0,17	0,13
AVV	0,19	0,19	0,20	0,17	0,19	0,23
VVV	0,15	0,15	0,14	0,14	0,12	0,14
$P_{A/B}$	0,61	0,48	0,57	0,49	0,49	0,55
$P_{B/A}$	0,54	0,49	0,53	0,53	0,54	0,51
$P_{A/A}$	0,39	0,52	0,43	0,51	0,51	0,45
$P_{B/B}$	0,46	0,51	0,47	0,47	0,46	0,49
K_m	1,24	0,97	1,11	1,02	1,03	1,06
Ω	1,39	0,89	1,23	0,91	0,93	1,36
$\langle n_A \rangle$	1,80	2,05	1,91	2,07	2,03	1,88
$\langle n_B \rangle$	1,72	2,06	1,71	1,86	1,88	1,92
$P_{AA/A}$	0,50	0,47	0,48	0,45	0,48	0,60
$P_{AA/B}$	0,50	0,53	0,52	0,55	0,52	0,40
$P_{AB/A}$	0,53	0,65	0,47	0,63	0,66	0,51
$P_{AB/B}$	0,33	0,40	0,37	0,34	0,37	0,44
$P_{VA/A}$	0,32	0,58	0,39	0,57	0,55	0,33
$P_{VA/B}$	0,83	0,35	0,78	0,47	0,44	0,72
$P_{VB/A}$	0,38	0,39	0,42	0,38	0,43	0,45
$P_{VB/B}$	0,62	0,61	0,58	0,62	0,57	0,55
r_A	0,75	1,26	0,87	1,21	1,22	0,97
r_B	0,75	0,88	0,75	0,77	0,74	0,83

Присутствие низкомолекулярных электролитов в растворах диспергаторов, например высаливающего агента (Na_2SO_4), изменяет степень их диссоциации и одновременно вызывает экранирование электростатических зарядов, дегидратацию ионогенных групп, разрыв водородных связей [12]. Введение высаливающего агента в систему при использовании диспергатора невысокой полярности (гипан) приводит к тем же эффектам в микроструктуре, что и применение более ионогенного диспергатора — альтернантность сополимера повышается и соответственно снижается степень блочности, особенно по неполярному ММА. Для более ионогенного полимера I эффект высаливающего агента выражен слабо.

Таким образом, зависимость характера чередования мономерных звеньев в суспензионных сополимерах ММА и МАК от степени ионогенности диспергатора обусловлена комплексобразованием в системе. На возможность комплексобразования указывает также тенденция к парному присоединению мономерных звеньев, которая, как можно судить по средним длинам блочных участков $\langle n_A \rangle$ и $\langle n_B \rangle$, увеличивается с ростом ионогенных свойств диспергатора.

Сравнение условных вероятностей ($P_{VV/B} \neq P_{AV/B}$, $P_{VA/B} \neq P_{AA/B}$) и отличие критерия Колемана Ω от единицы выявили неадекватность модели Маркова первого порядка для изученных суспензионных сополимеров. Поскольку наблюдаются соотношения $P_{VV/B} + P_{VV/A} = 1$ и $P_{AA/B} + P_{AA/A} = 1$, характер формирования цепей может соответствовать либо статистикам Маркова высших порядков, либо определяться комплексно-радикальным механизмом [13], что при парном присоединении мономерных звеньев более вероятно.

Несмотря на нетерминальный характер формирования цепи суспензионных сополимеров ММА с МАК, были оценены константы сополимеризации r_A и r_B по значениям условных вероятностей $P_{A/B}$ и $P_{B/A}$. Полученные величины констант сополимеризации (табл. 3) близки к литературным для сополимеров ММА (А) с МАК (В), синтезированных при проведении процесса в полярных растворителях: диоксане ($r_A=r_B=0,98$) [9], диметилформамиде ($r_A=0,98$, $r_B=0,68$) [14] или при сополимеризации этилметакрилата (ЭМА) с МАК в бензоле ($r_{ЭМА}=0,71$, $r_{МАК}=0,57$) [15]. В связи с этим неоправдано использование в работе [11] при обработке спектров ЯМР ^{13}C эмульсионных сополимеров ММА и МАК значений констант сополимеризации, найденных при проведении процесса в массе $r_A=0,55$, $r_B=1,55$ [14]. Хорошее совпадение определенных по нашей методике констант суспензионной сополимеризации ММА и МАК с литературными значениями для проведения процесса в полярном растворителе еще раз свидетельствует о правильности отнесения и разделения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C .

Значения констант сополимеризации r_A и r_B увеличиваются в том же ряду роста ионогенности диспергаторов, что и степень альтернантности. Это также указывает на комплексно-радикальный механизм процесса, характер протекания которого зависит от полярности диспергатора.

Таким образом, данные спектроскопии ЯМР ^{13}C указывают на зависимость чередования мономерных звеньев в цепи суспензионных сополимеров ММА с МАК от полярности диспергатора, которая, по-видимому, обусловлена эффектами комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курьжова Л. В., Куликова А. Е., Киселева Р. Л. // Пласт. массы. 1985. № 6. С. 10.
2. Рябов А. В., Смирнова Л. А., Панова Г. Д., Царева Л. В. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький, 1967 (1968). Вып. 2(18). С. 221.
3. Безуглый В. Д., Алексеева Т. А., Воскресенская И. Б., Гернер М. М. Синтез и физикохимия полимеров: Респ. межвед. сб. Вып. 13. 1974. С. 43.
4. Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Дозорова Н. П., Ершов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 5. С. 328.
5. Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Миронова Н. М., Балыбердина Т. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1374.
6. Shapiro Yu. E. // Bull. Magn. Resonance. 1985. V. 7. № 1. P. 27.
7. Шапиро Ю. Е., Шкуренко С. И., Швецов О. К., Хачатуров А. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 803.
8. Шапиро Ю. Е., Мусабекоев Ю. Ю., Ерофеев В. Ю., Миронова Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1737.
9. Klesper E., Johnsen A., Gronski W., Wahrli T. W. // Makromolek. Chem. 1975. B. 176. № 4. S. 1071.
10. Johnsen A., Klesper E., Wirthlin T. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 9. S. 2397.
11. Llauro M.-F., Spitz R., Pichot C., Nichida S. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1983. V. 19. № 6. P. 881.
12. Андор А. И., Юрженко А. И. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 4. С. 492.
13. Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1305.
14. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. К. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 553.
15. Kihira J., Jamamura H. // Kinki Diagaku Kogakubu Kenbyu Hokoku. 1983. V. 17. P. 1.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
23.IX.1986

Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В. А. Каргина