

О ПРИМЕНИМОСТИ СХЕМЫ МАЙО — ЛЬЮИСА ПРИ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ МОНОМЕРОВ

Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Шерстяных В. И.

Относительные активности мономеров являются основными параметрами радикальной сополимеризации, так как они определяют состав и микроструктуру сополимера и в значительной мере скорость и степень полимеризации. Практически с начала существования количественной теории сополимеризации ведутся работы по совершенствованию методов расчета констант сополимеризации r_1 , r_2 [1—6]. В работах [3—5] проведен анализ существующих способов определения r_1 и r_2 , сделан вывод [4] о том, что методы Келена — Тюдоша и Езиелева дают наилучшее приближение к прямому машинному расчету по исходному уравнению нелинейным методом наименьших квадратов. Считают [4], что источники ошибок в расчетах r_1 и r_2 по линеаризованным формам уравнения Майо в основном связаны с произвольной нумерацией мономеров (1,2 или 2,1), различной точностью определения угловых коэффициентов и отсекаемого отрезка, отклонением интервала составов мономерных смесей при построении кривых состава сополимера от оптимального.

Полагаем, что имеется принципиальная причина неадекватности в определении r_1 и r_2 , неучитываемая до настоящего времени. Нами показано, что во многих случаях гомогенной радикальной сополимеризации на состав сополимера начальной конверсии существенное влияние оказывает избирательная сорбция мономеров [7, 8]. Так, при сополимеризации сти-

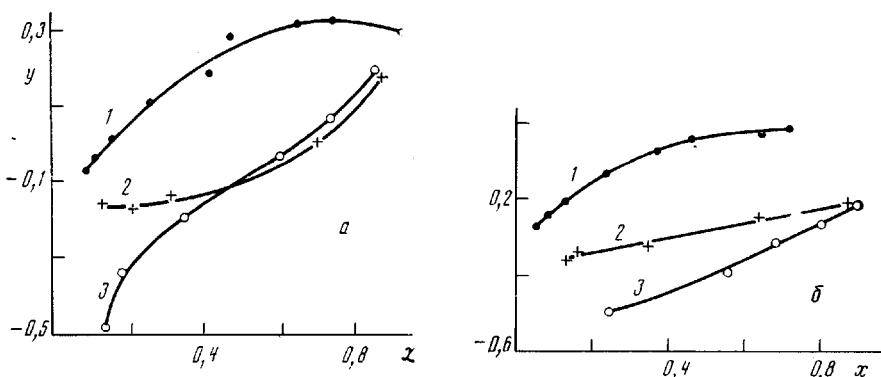


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси в координатах уравнения Келена — Тюдоша при $[ДАК]=5 \cdot 10^{-3}$ (а) и $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л (б): 1 — стирол — АН, 40°; 2 — ВП — ВА, 70°; 3 — стирол — МАК, 60°; конверсия 5%

Рис. 2. Зависимость состава сополимеров от состава мономерных смесей в координатах уравнения Келена — Тюдоша. 1 — стирол — ММА; 2 — АН — ММА; 3 — БМА — стирол. Во всех случаях $[ДАК]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°, конверсия 5%

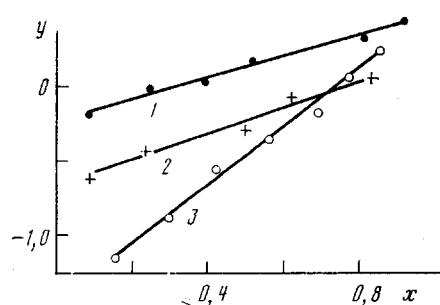


Рис. 2

рола с акрилонитрилом (АН), стирола с метакриловой кислотой (МАК), винилцирролиона (ВП) с винилацетатом (ВА) наблюдается изменение состава сополимера с ММ, объясняемое избирательное сорбцией одного из мономеров полимерными цепями и ее зависимостью от ММ. Для этих систем наблюдается большее или меньшее отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости в координатах уравнения Келена – Тюдоша [7] (рис. 1), а следовательно, применение уравнения Майо без соответствующих поправок на избирательную сорбцию мономеров не корректно. Напротив, в системах, где нет зависимости избирательной сорбции от ММ (ММА – стирол, бутилметакрилат (БМА) – стирол), состав сополимера описывается уравнением Майо, а его линеаризованная форма Келена – Тюдоша применима во всем интервале соотношений мономеров (рис. 2). Из рис. 1 видно, что отклонения зависимостей от линейных уменьшаются при снижении ММ сополимеров. Ранее было показано, что при этом наблюдается инверсия на зависимостях коэффициентов избирательной сорбции от ММ сополимера [8].

Следовательно, в системах с выраженной зависимостью состава от ММ сополимера расчет r_1 и r_2 целесообразно проводить для сополимеров с такой ММ, при которой избирательная сорбция близка к нулю. Так, в системе стирол – МАК эта область соответствует диапазону $M \approx (2-3) \cdot 10^5$ [8], и снижение при синтезе ММ до указанных значений приводит к адекватному описанию экспериментальных данных по составу уравнением Майо. При этом зависимость в координатах уравнения Келена – Тюдоша становится линейной (рис. 1, б).

Уравнение Келена – Тюдоша (одна из линеаризованных форм уравнения Майо) имеет вид

$$y = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) x - \frac{r_2}{\alpha},$$

где $y = \frac{G}{\alpha + F}$, $x = \frac{F}{\alpha + F}$, $\alpha = (F_{\max} F_{\min})^{0.5}$, $F = (M_1/M_2)^2 (m_1/m_2)^{-1}$,
 $G = \frac{M_1/M_2}{m_1/m_2} \left(\frac{m_1}{m_2} - 1 \right)$; M_1 , M_2 , m_1 и m_2 – мольные доли мономеров в мономерной смеси и их звеньев в сополимере соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goshi R. M. // J. Macromolec. Sci. A. 1973. V. 7. № 6. P. 1231.
2. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromolec. Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
3. Kelen T. // J. Macromolec. Sci. A. 1981. V. 16. № 1. P. 1283.
4. McFarlane R. C., Reilly P. M., O'Driscoll K. F. // J. Polymer Sci. C. 1980. V. 18. № 1. P. 251.
5. D'Driscoll K. F. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. № 3. P. 617.
6. Chee K. K., Ng S. C. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 11. P. 2779.
7. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А., Шерстяных В. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
8. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Булгакова С. А., Шерстяных В. И., Князева Т. Е., Славницкая Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 220.

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

Поступила в редакцию
29.III.1988