

© 1990 г. Л. А. Смирнова, Ю. Д. Семчиков, Г. А. Егорочкин,  
Т. Г. Свешникова, Т. Н. Конкина

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Изучено влияние концентрации инициатора (передатчика цепи) на состав сополимера стирола с метил- и бутилметакрилатом при разных температурах. Сополимеризация стирола с метилметакрилатом подчиняется уравнению Майо – Льюиса в широком температурном интервале. Для системы с бутилметакрилатом обнаружено сильное влияние ММ на состав сополимера при низких температурах (303 К). Показана возможность использования  $\Delta G^{изб}$  смешения мономеров при различных температурах в качестве критерия, позволяющего прогнозировать отклонение процесса от классической схемы радикальной сополимеризации.

Из теории радикальной сополимеризации следует, что влияние температуры на состав сополимера невелико. В отсутствие ярко выраженного влияния стерического фактора [1]  $r_1 \rightarrow 1$ ,  $r_2 \rightarrow 1$  при  $T \rightarrow \infty$ . Существенного влияния температуры на величины  $r_1$ ,  $r_2$  следует ожидать лишь при  $r_1 \gg 1$ ,  $r_2 \ll 1$  [2].

Значительные изменения в изложенные выше общепринятые представления может внести изучение систем, при сополимеризации которых имеет место зависимость состава сополимера от ММ, обусловленная избирательной сорбцией мономеров.

В литературе приводится большое количество данных об избирательной сорбции в тройных системах растворитель-1 – растворитель-2 – полимер (они могут рассматриваться как модельные по отношению к системам мономер-1 – мономер-2 – сополимер) [3]. Рядом авторов отмечена корреляция: явление избирательной сорбции в тройных системах имеет место, если для низкомолекулярных компонентов  $\Delta G^{изб} > 0$  [3]. ( $\Delta G^{изб}$  – избыточная энергия Гиббса смешения компонентов, в данном случае мономеров, характеризующая отклонение системы от идеальности:  $\Delta G^{изб} = 0$  – идеальный раствор,  $\Delta G^{изб} > 0$  и  $\Delta G^{изб} < 0$  – положительное и отрицательное отклонение от закона Рауля соответственно.) В случае, когда  $\Delta G^{изб} < 0$ , избирательная сорбция не наблюдается.

Можно было ожидать, что изменение знака  $\Delta G^{изб}$  с изменением температуры явится указанием на возможное изменение величины избирательной сорбции и, следовательно, состава сополимера в соответствующем температурном интервале.

Величины  $\Delta G^{изб}$  рассчитывали по данным равновесия жидкость – пар мономеров, которые изучали в широком интервале температур (298–343 К). Методика эксперимента и расчета аналогична описанным в работах [4] и [5]. Проверка термодинамической достоверности полученных данных по уравнению Редлиха – Кистера [6] дала положительный результат.

Объектами исследования служили две системы: стирол – метилметакрилат (стирол – ММА) (I) и стирол – бутилметакрилат (стирол – БМА) (II). Обе системы характеризуются значениями относительных активностей меньше единицы и в соответствии с работой [1] влияние температуры на сополимеризацию обеих должно быть незначительным. Сополимеризацию проводили в массе до конверсии 5% при 303 и 343 К. Иницирование осуществляли ДАК и дидцклогексилпероксидкарбонатом (ДЦК). Сополимеры очищали трехкратным переосаждением из ацетона метанолом и сушили до постоянного веса под вакуумом. Состав сополимера определяли по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Изучено изменение  $\Delta G^{изб}$  смесей мономеров в широком интервале температур (табл. 1). Данные по  $\Delta G^{изб}$  позволяют предположить различное

Таблица 1

Температурная зависимость  $\Delta G^{изб}$  в системах I и II  
(Состав смеси 50 : 50 мол.%)

Т, К	$\Delta G^{изб}$ , Дж/моль		Т, К	$\Delta G^{изб}$ , Дж/моль	
	I	II		I	II
298	-49	353	323	-99	-140
303	-64	251	328	-100	-230
308	-76	148	333	-100	-309
313	-87	47	338	-97	-386
318	-94	-51	343	-91	-456

Таблица 2

Значения эффективных относительных активностей при  
сополимеризации стирола ( $M_1$ ) и БМА ( $M_2$ )  
( $[I]=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Т, К	Инициатор	Концентрация передатчика цепи, моль/л	$r_1^{эф}$	$r_2^{эф}$
343	ДАК	—	0,67	0,34
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,67	0,34
303	ДЦК	—	0,74	0,22
		$2 \cdot 10^{-2}$	0,28	0,40

кинетическое поведение систем при изменении температуры. Для системы I  $\Delta G^{изб} < 0$  при любых температурах. Из этого следует, что избирательная сорбция не должна иметь места, и сополимеризация стирола с ММА будет протекать в соответствии с классической схемой. Для системы II с понижением температуры наблюдается инверсия знака  $\Delta G^{изб}$  ( $\Delta G^{изб} = 0$  при  $\sim 300$  К), т. е. существует температурная область, где реализуются термодинамические условия появления избирательной сорбции. Поэтому в данной области можно ожидать температурных эффектов по отношению к составу сополимера или величинам  $r_1$  и  $r_2$ . Прогноз получил полное подтверждение. При сополимеризации стирола с ММА в широком температурном интервале (от 273 до 413 К) не выявлено заметных отклонений в относительных активностях [7]. Наши результаты (рис. 1) находятся в полном соответствии с данными работы [7].

При сополимеризации стирола с БМА при 343 К ( $\Delta G^{изб} < 0$ ), как и в системе стирол — ММА, состав сополимера не зависит от концентрации инициатора и передатчика цепи (рис. 1, 2). Однако в противоположность первой системе снижение температуры синтеза до 303 К ( $\Delta G^{изб} > 0$ ) весьма существенно влияет на состав сополимера (рис. 2). Более того, в области низких температур наблюдается и зависимость состава сополимера от концентрации инициатора и передатчика цепи (рис. 1, 2) и связанное с этим скачкообразное изменение величин относительных активностей мономеров (табл. 2).

Из совокупности приведенных результатов следует, что параметр  $\Delta G^{изб}$  смеси мономеров может быть использован как критерий, позволяющий прогнозировать отклонение процесса от классической схемы радикальной сополимеризации, обусловленное избирательной сорбцией мономеров.

Наблюдаемые изменения состава сополимера (относительных активностей) с температурой невозможно объяснить с позиций существующей теории. При малом содержании инициатора или передатчика цепи и, следовательно, большей ММ, понижение температуры приводит к уменьшению содержания в сополимере БМА, при больших концентрациях — наоборот.

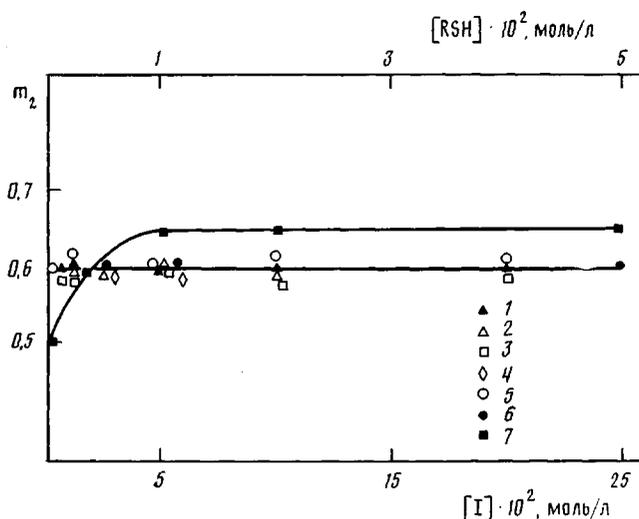


Рис. 1

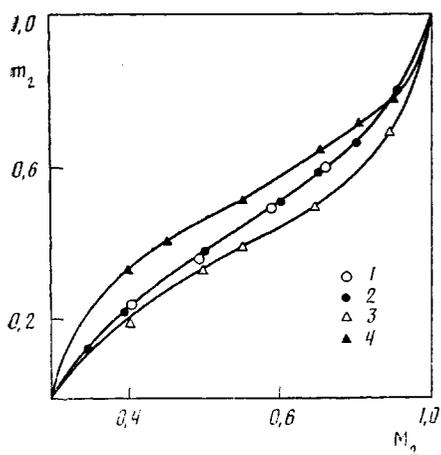


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания звеньев ММА (1-4) и БМА (5-7) в сополимерах со стиролом ( $M_1$ ) от концентрации инициатора ДАК (1, 5), ДЦК (3) и передатчика цепи  $C_{10}H_{21}SH$  (2, 4, 6, 7);  $[M_2]=0,7$  моль/л,  $T=343$  (1, 2, 5, 6) и 303 К (3, 4, 7)  
 Рис. 2. Кривые состава сополимера стирола с БМА. 1 -  $[ДАК]=5 \cdot 10^{-3}$ ; 2 -  $[ДАК]=5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[C_{10}H_{21}SH]=2 \cdot 10^{-2}$ ; 3 -  $[ДЦК]=5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 -  $[ДЦК]=5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[C_{10}H_{21}SH]=2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Полимеризация в массе,  $T=343$  (1, 2) и 303 К (3, 4)

Однако эти результаты находят логическое объяснение с позиции влияния температуры на термодинамическое качество растворов сополимеров разной ММ в сомономерях. Зависимость состава сополимера (и соответственно относительных активностей) от ММ или концентрации инициатора и передатчика цепи объясняется следующим. С ростом ММ снижается термодинамическое сродство сополимера с сомономерами, поэтому макромолекулы сополимера начинают все в большей степени поглощать мономер — лучший растворитель. Рассматривая с этой точки зрения изложенные выше результаты, следует предположить, что в изученном интервале температур совместимость сополимера с мономерами не изменяется в системе I и должна изменяться при комнатной температуре в системе II. Действительно в интервале температур 280–200 К фазовое разделение имеет место лишь для раствора сополимера стирол — БМА в смеси этих мономеров при 276 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шенелева А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 10. С. 731.
2. O'Driscoll K. F. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1969. V. 3. № 3. P. 307.
3. Gargallo L., Radic D. // Advances Colloid and Interface Sci. 1984. V. 21. P. 1.

4. Зорин А. Д., Кутьин А. М. // Получение и анализ чистых веществ: Межвуз. сб. Горький, 1980. С. 46.
5. Зорин А. Д., Кутьин А. М., Кузнецова Т. В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 3104.
6. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. Т. 1. М.; Л., 1966. С. 85.
7. Johnson A. F., Khaligh B., Ramsay J., O'Driscoll K. // Polymer Communs. 1983. V. 24. № 2. P. 35.

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

Поступила в редакцию  
27.12.89

УДК 541.64:539.2:547.458.82

© 1990 г. В. А. Силаев, И. Л. Журавлева, В. Ф. Сопин

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАБОТОК В ЖИДКИХ СРЕДАХ НА АМОРФНУЮ СТРУКТУРУ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

Методом ЭПР спиновых зондов изучено влияние природы растворителя, температуры и времени обработки на структуру аморфных областей НЦ. Зависимости времен корреляции вращения зондов в аррениусовских координатах в исследованных образцах представляют собой два отрезка прямых с различными углами наклона. Температура перегиба  $50 \pm 10^\circ$  соответствует  $\beta$ -переходу в НЦ. Обработка в этиловом спирте приводит к уплотнению аморфной структуры полимера. Повышение температуры до  $76^\circ$  вызывает качественные изменения и способствует увеличению пористости НЦ. При обработке водой изменений подвижности зондов не наблюдали.

Комплекс практически ценных свойств НЦ во многом определяется физической структурой аморфных областей. Последняя в свою очередь формируется в условиях многократной переработки полимера, в частности, в жидких средах.

В настоящей работе с целью исследования влияния температурных обработок в жидких средах на аморфную структуру НЦ был применен метод спинового зонда. Как известно, радикалы-зонды локализуются в дефектных, аморфных областях полимера, и их вращательная подвижность чувствительна к структурным изменениям, происходящим в нем [1].

В качестве объекта исследований использовали НЦ, полученные из древесной целлюлозы в форме бумажного листа. Содержание азота по данным ферросульфатного потенциометрического титрования [2] равно (в зависимости от состава смеси) 13,4–13,8%.

Спиновый зонд 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил вводили в образцы НЦ из паров или из растворов в этиловом спирте и воде ( $10^{-3}$  моль/л). Сушку НЦ проводили при  $40^\circ$  до достижения постоянного веса. Остаточное содержание растворителя после его удаления, по данным ЯМР, составляло  $< 1$  вес. %.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Bruker ER-200» со стандартным температурным вариометром BVT-1000. Времена корреляции вращения зондов  $\tau$  определяли по методам, изложенным в работе [1]. Для радикалов в области «быстрых» вращений ( $\tau \leq 10^{-9}$  с) использовали формулу

$$\tau = 6,65 \cdot \Delta H_{+1} (\sqrt{I_{+1}/I_{-1}} - 1) \cdot 10^{-10} \text{ (с)}$$

Здесь  $\Delta H_{+1}$  — ширина компоненты спектра в слабом поле (в Гауссах);  $I_{+1}$  и  $I_{-1}$  — интенсивности компонент спектра в слабом и сильном полях со-