

УДК 541.64:542.952

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИСТИННЫХ ВЕЛИЧИН ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ МОНОМЕРОВ В РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 1993 г. Ю. Д. Семчиков, В. В. Изволенский, Л. А. Смирнова,
Н. А. Копылова, Т. Г. Свешникова

Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5

Поступила в редакцию 10.09.92 г.

Рассмотрена возможность определения относительных активностей мономеров при сополимеризации в условиях избирательной сорбции мономеров. Показано, что явление зависимости состава сополимера от ММ и эффект "самонастройки", обнаруженный Харвудом, имеют общую физическую причину: избирательную сорбцию и ее зависимость от ММ.

При анализе экспериментальных данных на основе классической схемы радикальной сополимеризации принято считать, что относительные концентрации мономеров в зоне реакции роста равны средним по объему, аналитически определяемым, а при небольших конверсиях мономеров – заданным.

В последнее время двумя группами исследователей установлено, что этот постулат теории сополимеризации во многих случаях не выполняется: вследствие избирательной сорбции полимерными клубками состав мономерной смеси в зоне реакции роста может значительно отличаться от заданного или аналитически определяемого.

Первая группа исследователей оперировала данными по составу сополимеров [1 - 3]. Было показано, что более чем в половине из изученных систем (≈ 30) проявляется зависимость состава сополимера от ММ при гомогенной сополимеризации до малых (5 - 7%) конверсий. Экспериментально подтверждено, что эффект обусловлен наличием избирательной сорбции и зависимостью последней от ММ.

Исследователи другой группы изучали микроструктуру сополимеров, полученных в различных растворителях: стирол–метакриловая кислота (МАК) в диоксане и CCl_4 ; стирол–акриловая кислота в бензоле и в ДМФА; стирол–акриламид в бензоле, бензонитриле, диоксане, этаноле и ДМСО; винилиденхлорид–метакрилонитрил в гексане и циклогексаноне [4, 5]. Практически для всех изученных систем наблюдали существенное влияние растворителя на эффективные активности мономеров. В то же время оказалось, что микроструктура сополимеров, полученных в различных растворителях и имеющих одинаковый состав, идентична. Распределение звеньев в цепи зависит как от состава исходной мономерной сме-

си, так и от относительных активностей мономеров. Если при изменении последних картина распределения звеньев не изменяется, то это может означать лишь одно – относительная концентрация мономеров внутри клубков отличается от средней, заданной. Именно такой вывод был сделан Харвудом [4], который назвал данный процесс "самонастройкой". При этом имелось в виду, что макрорадикал сам формирует свое окружение.

В связи с изложенным возникает ряд вопросов в плане теории и практики сополимеризации, два из которых являются предметом обсуждения в настоящей статье. Во-первых, можно ли в условиях избирательной сорбции определить истинные значения r_1 и r_2 ? Во-вторых, есть ли общая физическая причина явлений, описанных в работах [1 - 3] и [4, 5]?

В первом случае проблема состоит в том, что практически всегда при определении r_1 и r_2 используют данные о среднем составе мономерной смеси [6, 7], который может не совпадать с локальной эффективной концентрацией мономеров в зоне реакции роста. В связи с этим проблему можно переформулировать следующим образом: можно ли определить истинные значения активностей, пользуясь только данными о сополимере, т.е. составом и распределением композиционных последовательностей (диад, триад и т.д.)?

Все изученные в настоящей работе сополимеры синтезированы в условиях гомогенной сополимеризации. Данные о распределении звеньев в сополимерах стирол–МАК, полученных в различных растворителях, взяты из работы [5]; для случая сополимеризации в массе получены нами. ЯМР-спектры фракций сополимера стирол–МАК в дейтериопиридине записаны на спектро-

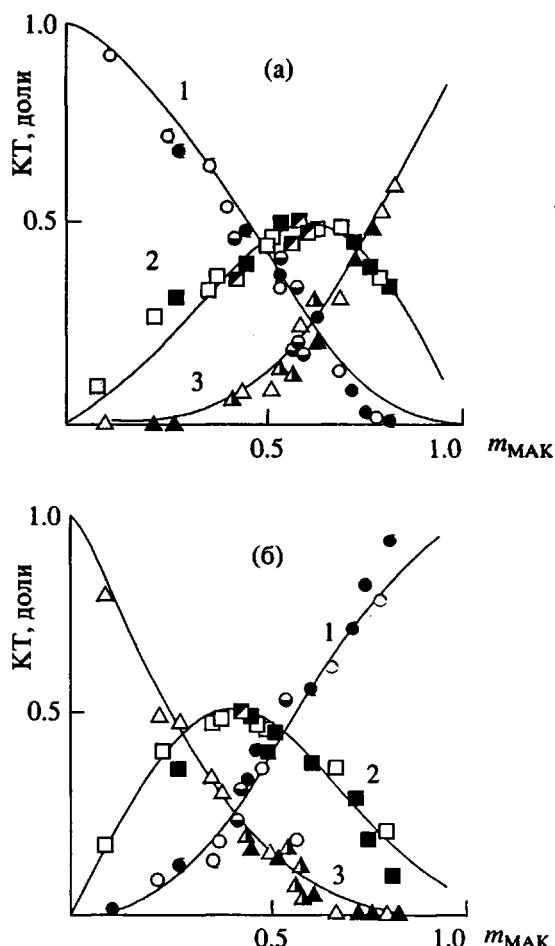


Рис. 1. Зависимость распределения композиционных триад (КТ) от состава сополимеров стирол (M_2)–МАК (M_1), полученных радикальной сополимеризацией в диоксане [7] (светлые точки); в CCl_4 [7] (тёмные точки) и в массе (двухцветные точки). (а): 1 – $M_2M_1M_2$, 2 – $M_1M_1M_2$, 3 – $M_1M_2M_1$; (б): 1 – $M_1M_2M_1$, 2 – $M_2M_2M_1$, 3 – $M_2M_2M_2$.

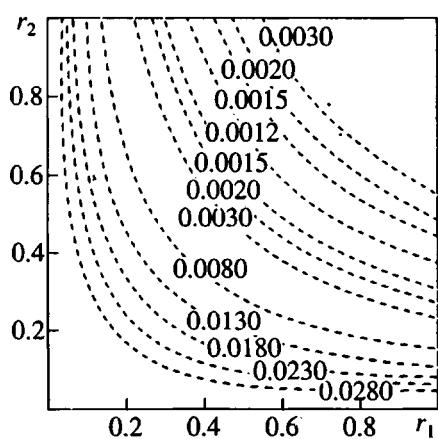


Рис. 2. Контурная диаграмма поверхности, обработанной функцией $F(r_1, r_2)$. Цифры на кривых соответствуют величине невязки. Пояснения в тексте.

метре “TESLA” (80 МГц, 263 К). При соотнесении пиков использовали данные работы [5].

Из рис. 1 следует, что распределение триад в полученных нами сополимерах практически совпадает с приведенным в работах [4–7]. Таким образом, при сополимеризации стирола с МАК сополимер, образующийся на начальных конверсиях в различных условиях, имеет одну базовую структуру. Последняя была использована в попытке рассчитать истинные значения величин r_i . Применили метод, аналогичный методу подобранной кривой с тем отличием, что в нашем случае подбирали параметры для аппроксимирования зависимости микроструктуры от состава сополимера, а в известных методах – зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси. Исходя из данных по составу сополимеров вычисляли исходный состав мономерных смесей и распределение композиционных триад. При этом исходили из концевой модели, а величины r_i варьировали в широких пределах. В качестве объективного критерия адекватности найденных параметров r_i наблюдаемым зависимостям выбрана величина, аналогичная дисперсии

$$\delta_j^2(r_1, r_2) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_{i,j}^{exp} - P_{i,j}^{calc})^2, \quad (1)$$

где $P_{i,j}^{exp}, P_{i,j}^{calc}$ – наблюдаемая и рассчитанная по описанной выше процедуре вероятности образования триады j -го типа для образца i -состава, n – число образцов. Адекватность в области всех составов по всем типам триад характеризовалась функцией невязки

$$F(r_1, r_2) = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 \delta_j^2, \quad (2)$$

самый глубокий минимум которой отвечает набору параметров r_1, r_2 , наилучшим образом описывающих зависимость распределения композиционных триад от состава сополимера. Предложенный подход реализован нами в виде компьютерной программы.

Как видно из рис. 2, минимум невязки $F(r_1, r_2) = 0.00117 \pm 2\%$ представляет собой кривую. Это означает, что в области допустимых значений существует множество пар r_1 и r_2 , одинаково хорошо описывающих наблюдаемое распределение композиционных триад (рис. 1). Найденный нами массив оптимальных r_i удовлетворяет условию $r_1 \cdot r_2 = 0.375 \pm 0.125$ и обладает свойством симметричности. Последнее означает, что $F(r_1, r_2) = F(r_2, r_1)$ и вид расчетных кривых (рис. 1) при этом не изменяется. Таким образом, по данным о составе сополимера и распределении последовательностей можно определить лишь величину

произведения¹ активностей, но не их индивидуальные значения. Однако условие $r_1 \cdot r_2 = \text{const}$ должно быть использовано при определении r_i , как необходимое. Обратимся к данным табл. 1. Видно, что условию $r_1 \cdot r_2 = 0.375 \pm 0.125$ удовлетворяют лишь активности, рассчитанные обычными методами по данным сополимеризации в диоксане. Харвуд отмечает [4], что распределение триад, найденное по r_i , отвечающим сополимеризации стирол-МАК в диоксане, наилучшим образом совпадает с полученным экспериментально. Последнее условие является достаточным, следовательно, эти величины r_1 и r_2 можно рассматривать как истинные.

Вторая часть исследования связана с выяснением физической причины установленного Харвудом факта несовпадения рассчитанного по величинам активностей и экспериментально найденного распределения триад. В качестве примера выбрана система стирол-акриламид. Как уже отмечено выше, при сополимеризации указанных мономеров в различных растворителях r_i существенно различаются, а распределение триад в сополимерах одного состава одинаковое. Нами подвергнуты фракционированию сополимеры стирол-акриламид, полученные в диоксане и бензонитриле до конверсии 5%, измерены состав и молекулярные массы фракций. Из рис. 3 и 4 видно, что в данном случае наблюдаются характерные эффекты, свидетельствующие об избирательной сорбции мономеров: композиционная неоднородность сополимеров начальной конверсии и зависимость состава сополимера от ММ. Таким образом, причина аномальных явлений, обнаруженных авторами работ [1-3] и [4, 5], по-видимому, общая – избирательная сорбция мономеров и ее зависимость от ММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию стирола с МАК осуществляли в массе в присутствии ДАК. Условия синтеза, очистки сополимера и фракционирования приведены в работе [2]. Для фракционирования использовали сополимеры с содержанием МАК 40 и 57 мол. %.

Сополимеризацию стирола с акриламидом в бензонитриле и диоксане проводили в 1.5 М растворе при 90°C до 5%-ного превращения, концентрация ДАК 0.003 мас. %. Исходная мономерная смесь содержала 40 мол. % акриламида. Процесс сополимеризации в указанных условиях носил гомогенный характер.

Образцы сополимеров 3 раза переосаждали из смеси диоксана с водой (10 : 1) серным эфиrom, затем сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Следы бензонитрила удаляли из сополимера экстракцией серным эфиrom в аппарате Сокслета в

¹ Аналогичный результат был получен в работе [9] аналитическим путем.

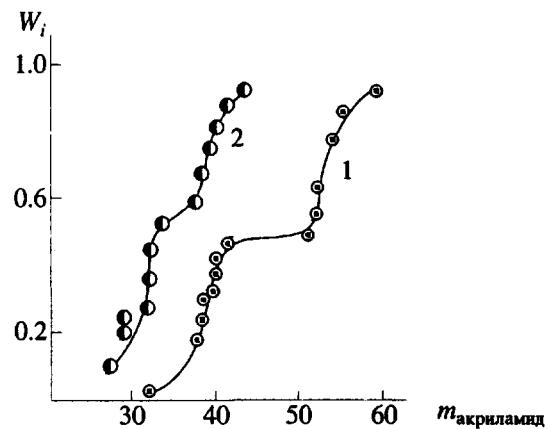


Рис. 3. Интегральные кривые распределения по составу сополимера стирол-акриламид, полученного из мономерной смеси, содержащей 40% мол. акриламида, в бензонитриле (1) и диоксане (2) до конверсии 5%. Исходные сополимеры содержали соответственно 48.3 и 33.6 мол. % акриламида.

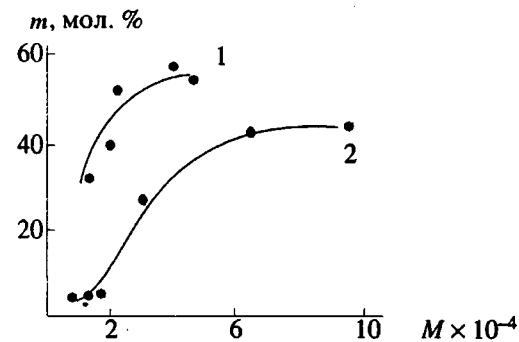


Рис. 4. Зависимость содержания звеньев акриламида в сополимерах стирол-акриламид начальной конверсии от ММ: 1 – сополимеризация в бензонитриле, 2 – в диоксане.

течение 1 суток. Состав сополимеров определяли анализом азота по методу Дюма. Образец, полученный в бензонитриле, содержал 48.3 мол. % акриламида, в диоксане – 33.6 мол. % акриламида. ММ со-

Таблица 1. Константы сополимеризации стирола (M_2) и МАК (M_1), определенные различными методами

r_1	r_2	Среда, источник или способ расчета	$F(r_1, r_2)$	$r_1 \cdot r_2$
0.75	0.08	в CCl_4 [5]	0.2572	0.060
1.45	0.066	в CCl_4 [5], метод [7]	0.1654	0.096
0.227	0.144	в масце [2], метод [6]	0.3751	0.033
0.535	0.107	в масце [2], метод [6]	0.2665	0.057
0.66	0.59	в диоксане [5]	0.0176	0.389
0.712	0.465	в диоксане [5], метод [7]	0.0160	0.333
0.406	0.328	расчет по $Q-e$ [8]	0.1064	0.133

полимеров определяли методом осмометрии. Фракционирование сополимеров проводили методом дробного осаждения из раствора (1.5 мас. %) в смеси диоксан : вода = 10 : 1 серным эфиром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Копылова Н.А., Свешникова Т.Г., Изволенский В.В., Гребнева М.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 410.
2. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Булгакова С.А., Воскобойник Г.А., Шерстяных В.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 25. № 4. С. 704.
3. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Булгакова С.А., Князева Т.Е., Шерстяных В.И., Славницкая Н.Н. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 2. С. 411.
4. Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. N. 10/11. P. 331.
5. Plochocka K., Harwood H.J. // Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Preprints. 1978. V. 19. N. 1. P. 240.
6. Kelen T., Tudos F., Turcsanyi B., Kennedy J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1977. V. 15. P. 3047.
7. Uebell J.J., Dinan F.J. // J. Polym. Sci. 1983. V. 21. N. 3. P. 917.
8. Greenley R. // J. Macromol. Sci. A. 1980. V. 14. N. 4. P. 427.
9. Wilkes C.H., Westfahl J.C., Backderf R.N. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. N. 1. P. 23.

On the Estimation of True Values of Relative Reactivities of the Monomers in Free-Radical Copolymerization

Yu. D. Semchikov, V. V. Izvolenskii, L. A. Smirnova, N. A. Kopylova, and T. G. Sveshnikova

*Institute of Chemistry, Lobachevskii State University of Nizhnii Novgorod,
Pr. Gagarina, 23, bldg. 5, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia*

Abstract – The possibility of estimating the reactivity ratios of monomers in copolymerization under conditions of selective monomer sorption was examined. The dependence of copolymer composition on MM and the effect of “self-tuning” found by Harwood are shown have the same physical background, namely, selective monomer sorption and its dependence on MM.