

УДК 541.64:539.2

ГРАДИЕНТНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ПО СОСТАВУ¹

© 1995 г. Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. А. Копылова, Т. Г. Свешникова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 14.03.94 г.

Доказано существование градиентной внутримолекулярной неоднородности сополимеров стирола с метакриловой и акриловой кислотами, акрилонитрилом, акриламидом и винилацетата с 2-метил-5-винилпиридином, полученных гомогенной радикальной сополимеризацией до конверсий 5 - 7%. Внутримолекулярная неоднородность характеризуется монотонным изменением состава вдоль цепи сополимера и является следствием зависимости величины избирательной сорбции мономеров от их ММ.

В предыдущих работах нами показано, что при радикальной сополимеризации во многих случаях имеют место необычные кинетические эффекты, связанные с избирательной сорбцией мономеров полимерными клубками: зависимость состава от ММ [1], неоднородность по составу сополимеров начальной конверсии [2], внутримолекулярная градиентная неоднородность по составу макромолекул [3]. Общая причина этих эффектов заключается в зависимости коэффициента избирательной сорбции мономеров от длины растущей цепи. Системы, для которых наблюдаются указанные выше эффекты, условно могут быть названы "аномальными". В соответствии с этим к "классическим" следует отнести системы, сополимеризация которых протекает согласно общепринятым моделям.

Цель настоящей работы – получение новых данных, подтверждающих неоднородность по составу сополимеров начальных конверсий и внутримолекулярную градиентную неоднородность по составу макромолекул как для изученных ранее, так и для новых "аномальных" систем. Изученные нами системы можно разделить на две группы (табл. 1). Первую группу составляют системы стирол–акрилонитрил, ВА–2-метил-5-винилпиридин (ВП), стирол–метакриловая кислота (МАК), для которых было доказано наличие эффектов избирательной сорбции мономеров [2]. Вторую группу составляли системы стирол–акриловая кислота (АК), стирол–акриламид, сополимеризацию которых проводили в различных растворителях и которые детально изучены ранее Харвидом с сотр. [4]. "Аномальность" этих систем заключается в том, что природа растворителя оказывает значительное влияние на относительные активности мономеров при синтезе сополимера, но при этом не влияет на его микроструктуру. Поскольку последняя определяется составом мономерной смеси и величинами

относительных активностей мономеров, в работе [4] был сделан вывод о том, что состав мономерной смеси в зоне реакции роста отличен от заданного, так как непосредственное окружение макрорадикала формируется по принципу наибольшего термодинамического сродства (Bootstrap model [4]).

Таким образом, для систем, изученных в работе [4], по-видимому, также характерны эффекты избирательной сорбции. В связи с этим представляет значительный интерес вопрос об общности указанных эффектов для двух групп аномальных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим вначале данные, свидетельствующие о неоднородности по составу сополимеров начальной конверсии, отнесенных к первой группе. Впервые этот эффект обнаружен для систем стирол–акрилонитрил, стирол–МАК, стирол–гептилакрилат, ВА–ВП [1], причем в "классической" системе стирол–ММА, подчиняющейся закономерностям схемы Майо–Льюиса, эффект отсутствовал. В излагаемом исследовании были

Таблица 1. Данные, характеризующие средний состав образцов начальной конверсии (\bar{m}_2), разброс фракций по составу (Δm_2), растворители и осадители исследованных сополимеров

Сополимер	\bar{m}_2	Δm_2	Растворитель–осадитель при фракционировании
Стирол–акрилонитрил	36.8	14.0	МЭК–диоксан
Стирол–МАК	48.0	18.0	Диоксан– <i>n</i> -гексан
ВА–ВП	89.0	18.7	Ацетон–(этанол–гексан)
Стирол–ММА	31.0	3.0	Толуол–метанол
Стирол–акриламид (растворитель бензонитрил)	39.5	25.0	(Диоксан : вода = 10 : 1)–серный эфир
Стирол–акриламид (растворитель диоксан)	33.6	16.0	То же
Стирол–АК	35.8	55.0	Диоксан–(серный эфир– <i>n</i> -гексан)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5425).

вновь подвергнуты препартивному фракционированию сополимеры начальной конверсии стирол-акрилонитрил, стирол-МАК, ВА-ВП, стирол-ММА, а также впервые стирол-АК, стирол-акриламид. Результаты фракционирования приведены на рис. 1 и 2. Из этих данных следует, что для всех "аномальных" систем, т.е. систем, где имеют место или предполагаются эффекты избирательной сорбции, обнаружена существенная неоднородность сополимеров по составу. В качестве объекта сравнения использовали "классическую" систему стирол-ММА. Распределение по составу в этом случае не превышает 3 мол. %, что находится в соответствии с теорией Штокмайера [5].

Для "аномальных" систем второй группы обнаружено более широкое распределение по составу по сравнению с первой группой, кроме того, данное распределение является бимодальным как по составу, так и по ММ, что особенно характерно для сополимера стирол-акриламид (рис. 2, 3). В процессе синтеза полимера наблюдается слабая опалесценция реакционной смеси в бензонитриле, а для некоторых составов и в диоксане, поэтому можно предположить, что особенности интегральных кривых распределения по составу сополимеров (ИКРС) в данном случае связаны с микрогетерофазным характером сополимеризации.

На рис. 4 и 5 приведены данные, из которых следует, что существует явная связь между составом и ММ фракций сополимеров начальной конверсии стирол-АК и стирол-акриламида. Таким образом, для второй группы "аномальных" систем имеет место тот же кинетический эффект избирательной сорбции, что и для изученных нами систем первой группы, – фундаментальная зависимость между составом и ММ сополимера.

Узкие по составу фракции, полученные при фракционировании сополимеров начальной конверсии, были подвергнуты деструкции по закону случая. Состав фракций, взятых для деструкции, указан в табл. 2. Известно [6], что при термической деструкции сополимера стирол-акрилонитрил при температуре $T \leq 250^\circ\text{C}$ разрыв цепи идет по закону случая, поэтому сополимер стирол-акрилонитрил был подвергнут термической деструкции в вакууме в условиях, указанных в работе [6]; другие сополимеры были подвергнуты ультразвуковой деструкции в растворителях в присутствии ингибиторов. В табл. 2 приведены составы исходных узких фракций сополимеров, взятых для деструкции, а также значения их $[\eta]$ до и после деструкции. По окончании деструкции продукты фракционировали и затем определяли состав фракций. Полнота осаждения при фракционировании составляла 95–98%. Интегральные кривые распределения по составу продуктов деструкции высокомолекулярных фракций сополимеров приведены на рис. 6. Из них следует, что лишь для "классической" системы стирол-ММА разрыв цепей сополимера не привел к заметному распределению по составу. Незначительное

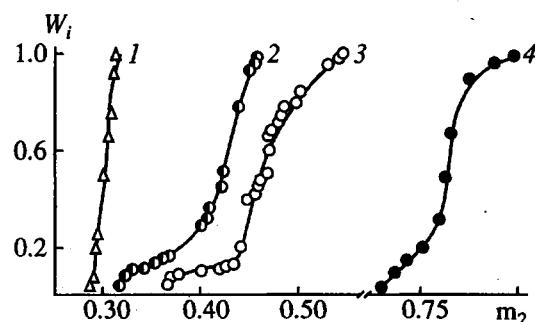


Рис. 1. Интегральные кривые распределения по составу сополимеров начальных конверсий: 1 – стирол-ММА, получен из мономерной смеси 70 : 30 мол.%; 2 – стирол-акрилонитрил, 3 – стирол-МАК, 4 – ВА-ВП. Сополимеры 2, 3, 4 получены из эквимолярных мономерных смесей. M_2 – ММА, акрилонитрил, МАК, ВП. W_i – суммарная массовая доля.

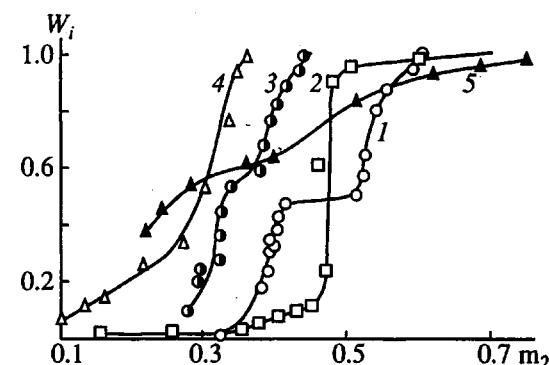


Рис. 2. Интегральные кривые распределения по составу сополимеров начальных конверсий: 1, 2, 3 – стирол-акриламид, получен из мономерной смеси 60 : 40 мол.%; 1, 2 – в бензонитриле, 363 К. 1 – $[\text{ДАК}] = 1.83 \times 10^{-3}$ моль/л; 2 – $[\text{ДАК}] = 6.11 \times 10^{-5}$ моль/л; 3 – стирол-акриламид получен в диоксане, $[\text{ДАК}] = 1.83 \times 10^{-3}$ моль/л; 4, 5 – стирол-АК: 4 – получен в масле из мономерной смеси 80 : 20 мол.%, $[\text{ДАК}] = 5.86 \times 10^{-4}$ моль/л, 333 К; 5 – в ДМФА, $[\text{ДАК}] = 5.86 \times 10^{-4}$ моль/л, 333 К. M_2 – акриламид, АК.

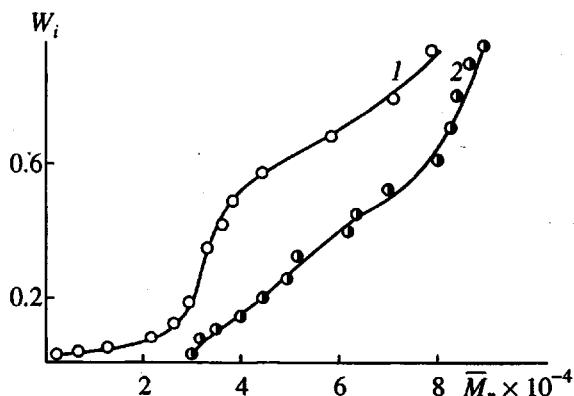


Рис. 3. Интегральные кривые распределения по ММ сополимеров стирол-акриламид начальных конверсий, полученных из мономерной смеси 60 : 40 мол.%, $[\text{ДАК}] = 1.83 \times 10^{-3}$ моль/л, 363 К. 1 – реакция в бензонитриле, 2 – в диоксане.

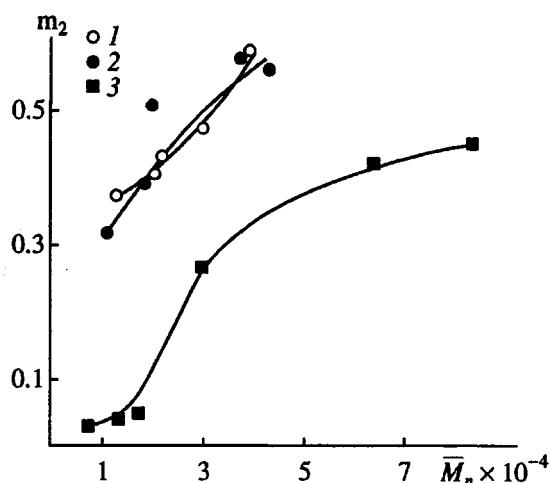


Рис. 4. Зависимость состава фракций сополимера стирол-акриламид (M_2 – акриламид) от их ММ. Сополимер получен из мономерной смеси с $M_2 = 0.4$, 363 К: 1 – [ДАК] = 6.11×10^{-5} моль/л, бензонитрил; 2 – [ДАК] = 1.83×10^{-3} моль/л, бензонитрил; 3 – [ДАК] = 1.83×10^{-3} моль/л, диоксан.

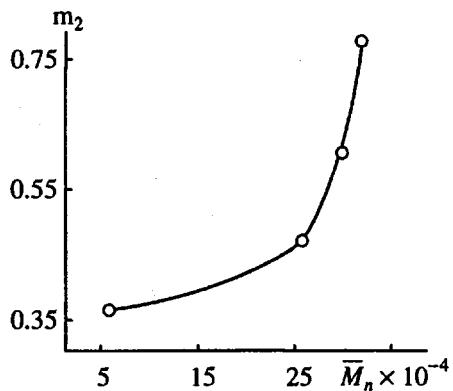


Рис. 5. Зависимость состава фракций сополимера стирол-АК (M_2 – АК) от их ММ. Сополимер получен из мономерной смеси с $M_2 = 0.20$, [ДАК] = 5.86×10^{-4} моль/л, 333 К.

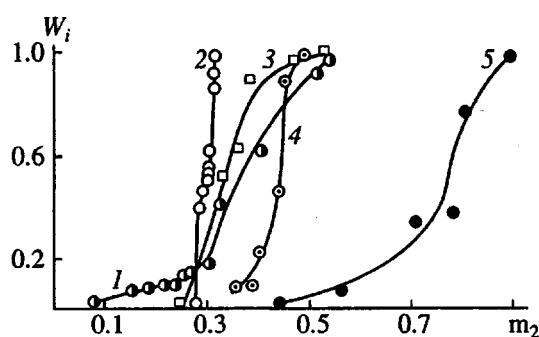


Рис. 6. Интегральные кривые распределения по составу продуктов деструкции узких фракций сополимеров: 1 – стирол-акриламид, 2 – стирол-ММА, 3 – стирол-акрилонитрил, 4 – стирол-МАК, 5 – ВА-ВП. M_2 – акриламид, MMA, акрилонитрил, MAK, ВП.

(в пределах 4 мол. %) распределение является следствием статистической неоднородности. Для всех остальных сополимеров, которые относятся к “аномальным” системам, было обнаружено широкое распределение макромолекул по составу после деструкции, что свидетельствует о внутримолекулярной градиентной неоднородности макромолекул этих сополимеров.

Ширина исходного распределения сополимера начальной конверсии (первое распределение) и ширина распределения, возникающего в результате деструкции однородных по составу фракций этого сополимера (второе распределение), должны быть определенным образом связаны. Пусть ширина первого распределения по составу характеризуется составом крайних фракций $\bar{m}_{2\min}$ и $\bar{m}_{2\max}$, причем последняя фракция является наиболее высокомолекулярной в силу зависимости состава от ММ. Для понимания дальнейшего важно помнить, что состав макромолекул $\bar{m}_{2\min}$ и $\bar{m}_{2\max}$ является интегральным, т.е. отрезки цепи, особенно первый и последний, имеют существенно отличный состав. Если высокомолекулярную фракцию подвергнуть деструкции, то возникнет распределение по составу цепей – продуктов деструкции, ширина которого характеризуется составом крайних фракций $m_{2\min}$ и $m_{2\max}$. Из сказанного выше следует, что $m_{2\max} > \bar{m}_{2\max}$ и $m_{2\min} \leq \bar{m}_{2\min}$, другими словами, второе распределение должно быть шире первого. Если деструкции подвергается не самая высокомолекулярная фракция, то справедливо лишь $m_{2\min} \leq \bar{m}_{2\min}$, а величина $m_{2\max}$ может быть рассчитана из ИКРС первого распределения в соответствии с процедурой, обратной той, которая используется при построении ИКРС.

Таким образом, наряду с известной ранее внутримолекулярной статистической неоднородностью по составу “классических” сополимеров существует внутримолекулярная градиентная неоднородность по составу “аномальных” сополимеров. В реальных условиях последняя проявляется совместно со статистической.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия получения сополимеров приведены в табл. 3. Методики очистки мономеров, растворителей, инициаторов, сополимеров (образцы 1–4) и их анализ описаны в работах [1–3]. Акриламид очищали двукратной перекристаллизацией из бензола ($T_{\text{пп}} = 357.5$ К), АК – перемораживали, а затем подвергали вакуумной фракционной перегонке. Сополимеризацию стирола с акриламидом и АК проводили в вакуумированных ампулах. Образцы сополимеров переосаждали, отмывали от следов бензонитрила в аппарате Сокслета серным эфиром в течение 24 ч (в случае систем 5, 7).

Образцы сополимеров фракционировали методом дробного осаждения из 1%-ных растворов [1–3]. Системы растворитель–осадитель для раз-

Таблица 2. Состав и молекулярно-массовые характеристики фракций сополимеров до (t_0) и после (t) деструкции

Сополимер	m_2 , моль. %	$(\bar{M}_w)_0 \times 10^{-5}$ * (ГПХ)	$(\bar{M}_n)_0 \times 10^{-5}$ (осмометрия)	$\frac{(\bar{M}_w)_0}{(\bar{M}_n)_0}$	$\frac{(\bar{M}_w)_0}{(\bar{M}_w)_t}$	$\frac{(M_n)_0}{(M_n)_t}$	$[\eta]_0$, дл/г	$[\eta]_t$, дл/г	$\frac{[\eta]_0}{[\eta]_t}$
Стирол–акрилонитрил	40.0	6.7	5.1	1.32	5.1	8.0	—	—	—
Стирол–МАК	44.6	1.3	0.98	1.34	3.0	3.5	—	—	—
ВА–ВП	75.0	—	—	—	—	—	1.3	0.65	2.0
Стирол–ММА	30.0	2.4	1.7	1.4	3.3	—	0.665	0.33	2.0
Стирол–акриламид*	47.0	—	0.58	—	—	5.8	—	—	—

* Образец получен в бензонитриле (см. экспериментальную часть).

Таблица 3. Условия синтеза сополимеров (конверсия 5 - 7%)*

Образец, №	Система	Состав мономерной смеси, моль. %	Концентрация инициатора, моль/л	Растворитель	T, К
1	Стирол–акрилонитрил	50 : 50	5×10^{-3}	В массе	313
2	Стирол–МАК	50 : 50	5×10^{-3}	»	333
3	ВА–ВП	50 : 50	5×10^{-3}	»	333
4	Стирол–ММА	70 : 30	5×10^{-3}	»	323
5	Стирол–акриламид	60 : 40	1.83×10^{-3}	Бензонитрил, 1.5 моль/л	363
6	Стирол–акриламид	60 : 40	1.83×10^{-3}	Диоксан, 1.5 моль/л	363
7	Стирол–акриламид	60 : 40	6.11×10^{-5}	Бензонитрил, 1.5 моль/л	363
8	Стирол–АК	80 : 20	5.86×10^{-4}	В массе	333
9	Стирол–АК	80 : 20	5.86×10^{-4}	$[\text{ДМФА}]/[\text{M}_1] + [\text{M}_2] = 1/2$	333

* Сополимеризацию проводили в присутствии ДАК, кроме системы 1, где использовали дициклогексилпероксидикарбонат.

деления сополимеров по составу приведены в табл. 1. Состав сополимеров стирол–акриламид определяли методом Дюма и на автоматическом CHN-анализаторе [7, 8], стирол–АК – методом кондуктометрического титрования [9]. ММ сополимеров стирол–акриламид определяли методом осмометрии на осмометре Хельфица с двумя ячейками. В качестве растворителя использовали систему диоксан–вода с объемным соотношением 5 : 1. Концентрацию сополимера варьировали в интервале 0.25 - 2 г/100 мл. ММ сополимеров стирол–АК определяли методом ГПХ с использованием ТГФ. Образцы предварительно метилировали по соответствующей методике [10]. Условия термодеструкции и ультразвуковой деструкции фракций сополимеров описаны в работе [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Смирнова Л.А., Рябов С.А., Славинская Н.Н., Модева Ш.И., Булгакова С.А., Шерстяных В.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2625.
- Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.Ye., Bulgakova S.A., Sherstyanykh V.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 883.
- Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Копылова Н.А., Свешникова Т.Е., Изволенский В.В., Гребнева М.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 410.
- Harwood H. James // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. № 10/11. P. 331.
- Stockmayer M.H. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 6. P. 199.
- Grassi N., Bain B.R. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. P. 2679.
- Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клайна Г. М.: Химия, 1966. Т. 1. С. 420.
- Анализ полимеризационных пластмасс. Практическое руководство / Под ред. Безуглого В.Д. Л.: Химия, 1967. С. 198.
- Худякова Т.А., Крешков А.Г. Теория и практика кондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976. С. 304.
- Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Под ред. Кашеварова М.А. М.: Химия, 1972. С. 232.

Gradient Compositional Inhomogeneity of Copolymers

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

Nizhnii Novgorod State University, pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract – The gradient intramolecular inhomogeneity was established for copolymers of styrene with methacrylic and acrylic acids, acrylonitrile, acrylamide, and of vinyl acetate with 2-methyl-5-vinylpyridine prepared by homogeneous radical copolymerization carried out up to 5 - 7% conversions. The intramolecular inhomogeneity, which is characterized by the monotonic change of composition along the copolymer chain, results from molecular mass dependence on selective sorption of the monomers.