

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1996, том 38, № 10, с. 1653–1655

СИНТЕЗ И
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952

ЭФФЕКТ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ МОНОМЕРОВ (BOOTSTRAP ЭФФЕКТ) И ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 1996 г. Л. А. Смирнова, А. А. Туршатов, М. О. Пастухов, Ю. Д. Семчиков

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

Поступила в редакцию 09.01.96 г.

Экспериментальные данные по составу сополимеров стирол–бутилметакрилат, полученных при 30 и 70°C представлены в координатах Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша. Кривые имеют отклонения от линейности, ошибки определения r_1 , r_2 заметно выше при 30°C, что связано с существованием эффекта избирательной сорбции мономеров в этих условиях. Сделан вывод, что природа выявленных отклонений связана с зависимостью эффективных величин относительных активностей мономеров от состава мономерной смеси.

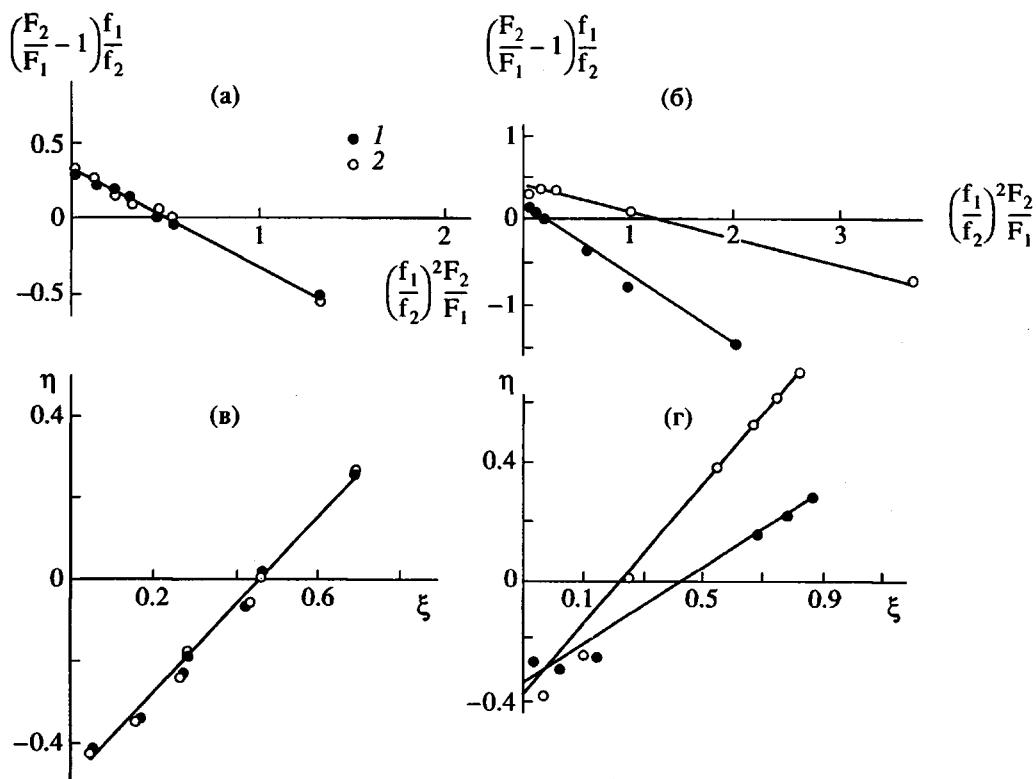
Хорошо известно, что при нахождении численных значений относительных активностей мономеров (r_1 , r_2) методами линеаризации уравнения состава сополимера часто наблюдаются отклонения от линейности кривых, построенных в координатах Файнемана–Росса или Келена–Тюдеша. Это происходит при избытке одного из мономеров в реакционной смеси, вследствие чего прямые приобретают S-образную форму. Возможные причины таких отклонений проанализированы в работе [1]. Как теперь представляется, среди них не упомянута одна из наиболее вероятных причин – эффект избирательной сорбции мономеров (bootstrap эффект) в радикальной сополимеризации [2–4]. Настоящая работа посвящена обоснованию этого положения.

Очевидно, что поставленная задача однозначно может быть решена лишь при сравнении результатов сополимеризации одной и той же системы в условиях существования и отсутствия эффекта избирательной сорбции мономеров. В настоящее время такой подход может быть реализован лишь применительно к сополимеризации стирола с бутилметакрилатом (БМА) в массе

при различных температурах. Ранее нами установлено, что величина и знак избыточной свободной энергии Гиббса смешения мономеров является однозначным критерием, указывающим на возможность возникновения эффекта избирательной сорбции при сополимеризации [5]. В случае системы стирол–БМА оказалось, что при 70°C $\Delta G_{изб} > 0.4$ составляет –456 Дж/моль, при 30°C $\Delta G > 0$ и равен 251 Дж/моль. Это означает, что при сополимеризации указанных мономеров при 30°C следует ожидать эффекта избирательной сорбции мономеров, тогда как при 70°C сополимеризация должна протекать в соответствии с классической схемой. Данный вывод получил исчерпывающее экспериментальное подтверждение – при 30°C были обнаружены два наиболее существенных признака эффекта избирательной сорбции при сополимеризации в массе: зависимость состава сополимера от ММ, проявляющаяся в форме зависимости состава сополимера и относительной активности мономеров от концентрации инициатора и передатчика цепи, и градиентная неоднородность по составу сополимера начальной конверсии [4].

На рисунке приведены вновь полученные данные по зависимостям состава сополимера от состава мономерной смеси в координатах Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша. Видно, что при 70°C

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5425), Международного научного фонда (грант NР6 000) и Международного научного фонда и Российского правительства (грант NР6 300).



Данные по составу сополимеров и мономерных смесей в координатах уравнений Файнемана–Росса (а, б) и Келена–Тюдеша (в, г) при сополимеризации стирола (M_1) с БМА; конверсия 7%. а, в: $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; б, г: $T = 30^\circ\text{C}$, $[\text{ДЦК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л. 1 – без передатчика цепи; 2 – $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л. (ДЦК – дициклогексилпероксидикарбонат).

сополимеризация отвечает классической схеме, так как кривые, соответствующие разным условиям синтеза (в присутствии передатчика цепи и без него), совпадают, больших отклонений от линейности не наблюдается. Напротив, при 30°C зависимости состав сополимера–состав мономерной смеси в координатах Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша, полученные в условиях, способствующих образованию сополимера существенно

различной ММ, не совпадают; это указывает на наличие эффекта избирательной сорбции мономеров. В обоих случаях заметны значительные отклонения зависимостей от линейности. Последнее приводит к тому, что в условиях эффекта избирательной сорбции ошибки определения относительных активностей мономеров заметно возрастают (таблица).

Относительные активности мономеров при сополимеризации стирола с БМА в различных условиях

r_1 (стирол)	r_2 (БМА)	Литература
0.56	0.40	[6]
0.97	0.67	[7]
0.61	0.30	[8]
0.63	0.64	[9]
$0.660 \pm 0.006^*$	0.343 ± 0.025	Настоящая работа, Файнеман–Росс, 70°C , с передатчиком и без него
0.648 ± 0.059	0.331 ± 0.034	Настоящая работа, Келен–Тюдеш, 70°C , с передатчиком и без него
0.304 ± 0.006	0.410 ± 0.078	Настоящая работа, Файнеман–Росс, 30°C , $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л
0.290 ± 0.076	0.378 ± 0.073	Настоящая работа, Келен–Тюдеш, 30°C , $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л
0.800 ± 0.034	0.134 ± 0.063	Настоящая работа, Файнеман–Росс, 30°C , без передатчика
0.290 ± 0.137	0.378 ± 0.082	Настоящая работа, Келен–Тюдеш, 30°C , без передатчика

* Здесь и далее с вероятностью 98%.

Негативное влияние эффекта избирательной сорбции мономеров на точность определения эффективных величин относительных активностей мономеров состоит в следующем. Обычно концентрационные эффекты избирательной сорбции мономеров учитывают в количественной теории сополимеризации путем введения коэффициента распределения мономеров в уравнения, описывающие состав и структуру сополимера в рамках концевой [10] и предконцевой [11] моделей. В результате вид этих уравнений не изменяется, однако относительные активности мономеров становятся двухпараметровыми величинами, например, для концевой модели

$$r_1 = r_1^0 \gamma, \quad r_2 = r_2^0 / \gamma,$$

где r_1, r_2 – эффективные экспериментально определяемые величины относительных активностей; r_1^0, r_2^0 – идеальные относительные активности мономеров; $\gamma = ([M_1]/[M_2])/([M_1^0]/[M_2^0])$ – коэффициент распределения; $[M_1]/[M_2], [M_1^0]/[M_2^0]$ – отношение концентраций мономеров в зоне реакции роста и задаваемое, т.е. отражающее состав исходной мономерной смеси.

Нами показано [10], что $\gamma \sim \lambda_1/[M_1^0/(M_1^0 + M_2^0)]$, где λ – коэффициент избирательной сорбции одного из мономеров; при $r_1 > r_1^0 \gamma > 1$ и $\lambda_1 > 0$. Отсюда видно, что если

$$\lambda_1/[M_1^0/(M_1^0 + M_2^0)] = \text{const},$$

то $\gamma = \text{const}$ и, следовательно, существующие уравнения одинаково строго применимы при сополимеризации как в отсутствие эффекта избирательной сорбции мономеров, так и при его наличии.

По-видимому, более распространенным является случай, когда $\gamma \neq \text{const}$ вследствие того, что величина коэффициента избирательной сорбции не пропорциональна содержанию соответствую-

щего мономера в смеси. Это означает, что эффективные величины относительных активностей мономеров становятся зависимыми от состава мономерной смеси, что приводит к искажению линейной формы зависимостей Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша и большим ошибкам определения эффективных величин r_1, r_2 , усредненных по всему исследованному составу мономерной смеси.

Исходные данные по составу сополимера, условия синтеза и методы анализа сополимера приведены в работах [4, 12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tudos F., Kelen T. // J. Macromol. Sci., Chem. 1981. V. 16. № 7. P. 1283.
2. Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Славницкая Н.Н., Князева Т.Е., Модева Ш.И., Булгакова С.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 5. С. 1170.
3. Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10/11. P. 331.
4. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.E., Bulgakova S.A., Sherstyanykh V.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 883.
5. Egorochkin G.A., Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Karyakin N.V., Kut' in A.M. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 6. P. 681.
6. Otsu T., Itu T., Imoto M. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1966. V. 69. P. 986.
7. Burnett G.M., Evans H., Melville H.W. // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. № 7. P. 1056.
8. Lu Zhi-Bao, Chen Jing, Han Zhe-Wen, Wu Ping-Ping // Chem. J. Chin. Univ. 1993. V. 14. № 10. P. 1473.
9. Srinivasan K.S.V., Santappa M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 3. P. 331.
10. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 3. С. 508.
11. Klumperman B., O'Driscoll K.F. // Polymer. 1993. V. 34. № 6. P. 1032.
12. Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Егорочкин Г.А., Свешикова Т.Г., Конкина Т.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 624.

Preferential Monomer Sorption (Bootstrap Effect) and the Precision of Determining the Effective Reactivity Ratios

L. A. Smirnova, A. A. Turshatov, M. O. Pastukhov, and Yu. D. Semchikov

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

Abstract—Experimental data on the composition of styrene–butyl methacrylate copolymers synthesized at 30 and 70°C are represented in the coordinates of Fineman–Ross and Kelen–Túdos equations. The curves deviate from linearity; the errors in determining r_1 and r_2 are significantly higher at 30°C. This is explained by preferential monomer sorption (bootstrap effect) under the experimental conditions employed in this study. It is concluded that these deviations originate from the fact that the effective relative monomer activities are a function of monomer feed composition.