

УДК 541.64:542.952

О ПРИМЕНИМОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ МОНОМЕРОВ¹

© 1996 г. Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова

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

Поступила в редакцию 15.06.95 г.

Измерены коэффициенты избирательной сорбции акрилонитрила λ его сополимерами со стиролом в мономерных смесях различного состава. Величина λ пропорциональна содержанию акрилонитрила в сополимере и мономерной смеси, откуда следует постоянство коэффициента распределения мономеров γ , учитывающего отклонение их концентраций в зоне реакции роста от заданных, что является необходимым и достаточным условием применимости схемы Майо–Льюиса и соответствующей ей теории сополимеризации в условиях избирательной сорбции мономеров.

Нами [1–5], а также Харвудом с сотр. [6] установлено влияние избирательной сорбции мономеров полимерными клубками на состав, микроструктуру и распределение сополимера по составу. В последнее время исследования в данной области активизировались [7–10]; модель сополимеризации, согласно которой отношение концентраций мономеров в зоне реакции роста радикала отличается от заданного, получила название “bootstrap” модели [6].

В данной работе рассматривается вопрос о применимости существующей количественной теории сополимеризации в условиях избирательной сорбции мономеров. В этом случае концентрационные эффекты могут быть учтены в соответствующих выражениях через коэффициент распределения γ [6]

$$\gamma = X/X_0 = [M_2][M_1^0]/[M_1][M_2^0] \quad (1)$$

Здесь $X_0 = [M_2^0]/[M_1^0]$ задаваемое, а $X = [M_2]/[M_1]$ – эффективное (в зоне реакции роста) отношение концентраций мономеров. Тогда, например, для уравнения состава

$$Y = (r_2^0 \gamma X_0 + 1)/(r_1^0 / \gamma X_0 + 1) = \\ = (r_2 X_0 + 1)/(r_1 / X_0 + 1), \quad (2)$$

где $Y = d[m_2]/d[m_1]$ – текущий или начальный состав сополимера; $r_2 = r_2^0 \gamma$, $r_1 = r_1^0 / \gamma$ – эффективные, r_1^0 , r_2^0 – идеальные, обусловленные строени-

ем величины относительной активности мономеров. Из соотношения (2) следует, что проблема применимости существующей формальной теории сводится к нахождению γ , что является непростой задачей [10]. Мы полагаем, однако, что в ее решении нет необходимости. Действительно,

$$[M_2] = [M_2^0] + k_1 \lambda_2 \quad (3)$$

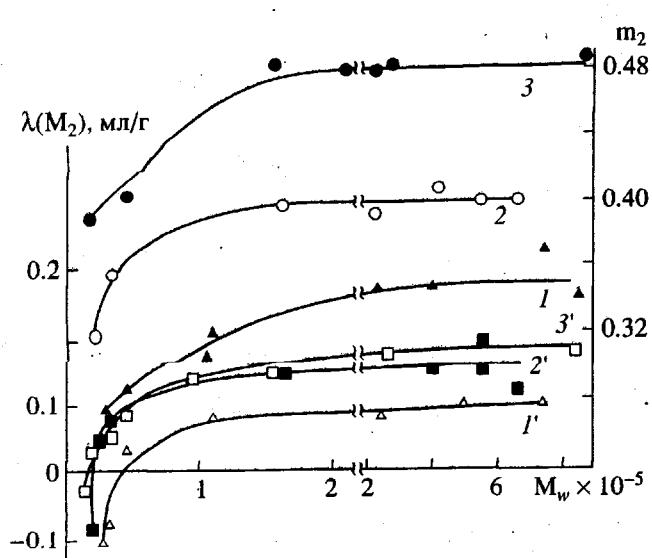
и далее, при условии $[M_1^0] + [M_2^0] = \text{const}$, приближенно

$$\gamma = 1 + k\lambda_2/M_2^0, \quad (4)$$

где $[M_2]$ – истинная концентрация мономера 2 в зоне реакции роста; $M_2^0 = [M_2^0]/([M_1^0] + [M_2^0])$; λ_2 – коэффициент избирательной сорбции мономера M_2 ; k_1 , k – постоянные. Таким образом, из уравнений (2) и (4) следует, что условием применимости (1) являются $\gamma = \text{const}$, что эквивалентно $\lambda_2/M_2^0 = \text{const}$.

На рисунке приведены зависимости λ и m_2 от ММ сополимера стирола с акрилонитрилом, отражающие существование эффекта избирательной сорбции мономеров при сополимеризации в массе. Расчеты по данным рисунка показывают, что для мономерных смесей, содержащих 35, 50, 75 мол. % акрилонитрила (M_2) и образуемых из них фракций сополимеров с $M \sim 10^5$, отношение $\lambda_2/[M_2^0]$ составляет 0.25, 0.29 и 0.23 соответственно, т.е. с учетом ошибки определения может считаться постоянным. Следовательно, по крайней мере в некоторых случаях схема Майо–Льюиса и соответствующая ей формальная теория в условиях избирательной сорбции мономеров приме-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5425), Международного научного фонда (грант NP6000), Международного научного фонда и Российского правительства (грант NP6300).



Зависимость от ММ состава m_2 фракций сополимера стирола с акрилонитрилом, приготовленных из мономерных смесей с $[M_2] = 0.35$ (1); 0.5 (2), 0.75 (3) соответственно, и коэффициентов избирательной сорбции акрилонитрила в тех же самых мономерных смесях (1'-3'). $[ДЦК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 313$ К.

нимы. В этих случаях величина относительной активности мономеров определяется двумя составляющими r_1^0 , r_2^0 , отражающими химическое строение мономеров, и коэффициентом распределения γ , отражающим концентрационные эффекты, обусловленные избирательной сорбцией мономеров.

При сополимеризации стирола с бутилметакрилатом (M_2) эффекты избирательной сорбции имеют место при 303 К и отсутствуют при 343 К [5]. Это обстоятельство позволило рассчитать аб-

солютную величину γ . Значения $r_1^0 = 0.67$, $r_2^0 = 0.34$, отвечающие 343 К, были использованы как идеальные; по ним путем температурной корректировки были найдены $r_1^0 = 0.61$, $r_2^0 = 0.30$, соответствующие 303 К, и далее с использованием эффективных величин $r_1 = 0.74$, $r_2 = 0.22$ (концентрация дициклогексилпероксидикарбоната составляет 5×10^{-3} моль/л) при 303 К найдено $\gamma = r_2/r_2^0 = 0.73$, $\gamma = r_1^0/r_1 = 0.82$, среднее значение $\gamma = 0.775$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Славницкая Н.Н., Князева Т.Е. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 5. С. 1170.
- Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Булгакова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
- Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Булгакова С.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 411. С. 411.
- Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.E., Bulgakova S.A., Sherstyanykh V.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 883.
- 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.
- Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10/11. P. 331.
- Davis T.P. // Polym. Commun. 1990. V. 31. № 12. P. 442.
- Hill D.J.T., Lang A.P., Munro P.D., O'Donnell J.H. // Eur. Polym. J. 1992. V. 24. № 4. P. 391.
- Klumperman B., O'Driscoll K.F. // Polymer. 1993. V. 34. № 6. P. 1032.
- Klumperman B., Kraeger J.R. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 6. P. 1529.

On the Applicability of the Quantitative Theory of Copolymerization to Copolymerization with Preferential Sorption of Monomers

Yu. D. Semchikov and L. A. Smirnova

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

Abstract—In monomer feed mixtures of different composition, the coefficients of preferential sorption of acrylonitrile λ by the acrylonitrile-styrene copolymers were measured. The values of sorption coefficient λ were shown to be proportional to the relative content of acrylonitrile in the copolymer and the monomer feed mixture. As a result, the propagation, partition coefficient for the monomers γ , which takes into account the deviation of the monomer concentrations in the zone of chain propagation from their feed concentrations, was constant. This condition is necessary and sufficient for the applicability of the Mayo-Lewis scheme and the corresponding theory of copolymerization to copolymerization under the conditions of preferential sorption of one of the monomers.