

УДК 541(64+183):542.952

## ЭФФЕКТЫ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ МОНОМЕРОВ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДО ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЙ<sup>1</sup>

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

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, корп. 2

Поступила в редакцию 03.11.95 г.

При сополимеризации стирола с акрилонитрилом и винил-пирролидона с винилацетатом отношение скоростей исчерпания мономеров зависит от концентрации инициатора до средних и глубоких конверсий. В некоторых случаях конверсионные зависимости текущего состава мономерной смеси могут быть описаны исходя из эффективных величин  $r_1$  и  $r_2$ , определенных по данным сополимеризации на начальных конверсиях. Распределение по составу сополимера стирол–метакриловая кислота при конверсии 30, 50 и 70% существенно шире ожидаемого исходя лишь из конверсионной составляющей неоднородности. Для сополимеров с конверсией 15 и 50% данные по составу и молекуллярной массе фракций связаны общей зависимостью, аналогичной той, что установлена ранее для сополимеров начальной конверсии. Обнаруженные эффекты объяснены избирательной сорбцией мономеров. Обсуждена модель последней при сополимеризации на глубоких конверсиях.

К настоящему времени установлено, что при сополимеризации многих мономерных пар избирательная сорбция (сольватация) одного из мономеров (**ИСМ**) растущими полимерными цепями оказывает влияние на состав, распределение по составу [1–3] и микроструктуру цепи сополимера [4]. Значение приведенных фактов для теории сополимеризации в значительной степени определяется теми конверсиями, вплоть до которых остаются существенными упомянутые выше эффекты. К сожалению, данные в этой области фактически отсутствуют, за исключением нашей работы [5], в которой показано, что при сополимеризации винилпирролидона (**ВП**) с винилацетатом (**ВА**) эффекты избирательной сорбции или видимые их следствия проявляются вплоть до конверсии 70–80%. Однако данный пример нельзя рассматривать как типичный, поскольку эффекты **ИСМ** для упомянутой системы аномально велики. В соответствии с изложенным, цель настоящей работы – выявление эффектов **ИСМ** при сополимеризации до глубоких конверсий систем стирол – метакриловая кислота (**МАК**), стирол – акрилонитрил (**АН**), которые можно рассматривать как наиболее типичные с точки зрения величин эффекта **ИСМ** на начальных конверсиях [3].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5425), Международного научного фонда (грант NР6000 и Международного научного фонда и Российского Правительства (грант NР6 300).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол сушили безводным  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли в вакууме ( $T = 35^\circ$ ,  $p = 0.8 \text{ кПа}$ ); МАК очищали от воды перемораживанием и перегоняли при пониженном давлении ( $T = 56^\circ$ ,  $p = 1.1 \text{ кПа}$ ); АН сушили  $\text{KOH}$  и перегоняли при атмосферном давлении. Чистоту мономеров контролировали хроматографически: содержание основного вещества составляло 99.8% в стироле и АН и 98.6% в МАК.

Сополимеризацию систем стирол–МАК и стирол–АН проводили в дилатометрических ампулах, из которых предварительно трехкратным перемораживанием в условиях вакуума удаляли кислород. При достижении требуемой конверсии ампулы извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом для прекращения реакции. Сополимер стирол–МАК очищали трехкратным пересаждением гексаном из смеси ацетон–изопропиловый спирт и сушили в вакууме до постоянной массы. Фракционирование сополимеров стирол–МАК проводили методом дробного осаждения, состав фракций определяли методом кондуктометрического титрования. ММ фракций сополимера стирол–МАК определяли вискозиметрическим методом после предварительного метилирования диазометаном.

Сополимеризацию системы стирол–АН до глубоких конверсий проводили в массе; исходный состав мономерной смеси 50 мол. % стирола, температура процесса 313 К, инициатор дициклогексилпероксидкарбонат (**ДЦК**). При достижении требуемой конверсии ампулы извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом для прекращения реакции. Затем в реакционную смесь до-

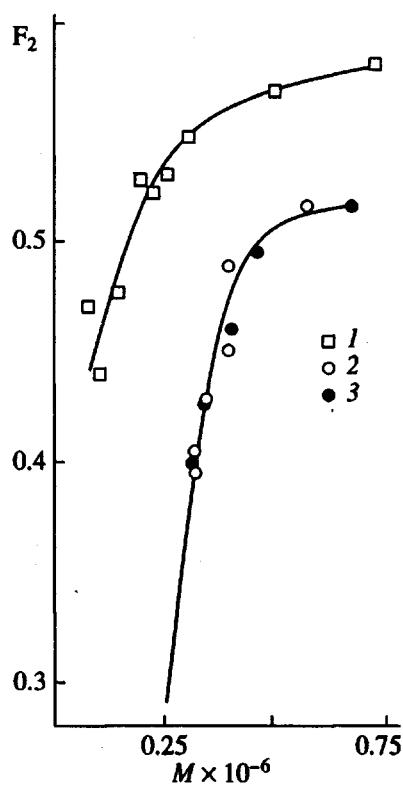


Рис. 1. Зависимость состава сополимера стирол-МАК  $F_2$  от ММ. Конверсия 7 (1), 15 (2) и 50% (3).  $F_2$  – мол. доля MAK в сополимере; состав исходной мономерной смеси 50 (1) и 35 мол. % MAK (2, 3).  $T = 333$  К, [ДАК] =  $5 \times 10^{-3}$  моль/л.

бавляли растворитель ДМФА для снижения вязкости и гидрохинон для предотвращения дальнейшего протекания сополимеризации. Текущий состав мономерной смеси находили методом ГЖХ с помощью прибора "Цвет 500". Условия газохроматографического анализа следующие: сорбент N-AW INERTON + 15% PEG 20M; длина колонки 2 м; скорость газа-носителя (гелия) 30 мл/мин; температура колонки 523 К; детектор катарометр.

Содержание компонентов определяли методом внутреннего стандарта [6] (этилбензол), конверсию – по данным газохроматографического анализа и гравиметрическим методом.

Условия проведения сополимеризации и газохроматографического анализа системы ВА-ВП приведены в работе [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичным, фундаментальным эффектом избирательной сорбции мономеров полимерными клубками является зависимость состава сополимера от его ММ, обусловленная зависимостью коэффициента избирательной сорбции от длины растущей цепи. Она в свою очередь приводит к

градиентной неоднородности сополимера по составу и зависимости эффективных величин относительных активностей мономеров от условий проведения сополимеризации [3, 7]. Исходя из этого, исследования были проведены в двух направлениях: изучено распределение по составу сополимеров стирол-МАК, полученных при сополимеризации до конверсий 30, 50 и 70%; найдена зависимость текущего состава мономерной смеси от конверсии при сополимеризации стирола и АН, инициируемой разным количеством инициатора.

К последней группе экспериментов относятся также данные по сополимеризации системы ВА-ВЦ. Были рассчитаны теоретические зависимости текущего состава мономерной смеси от конверсии по эффективным величинам  $r_1$  и  $r_2$  (определенны по данным сополимеризации этой системы до начальных конверсий) и сравнены с полученными нами ранее экспериментальными зависимостями [5].

Сополимер стирол-МАК подвергали двум видам фракционирования – препаративному, с целью выделения фракций в количествах, достаточных для определения ММ сополимера, и разветвленному. В последнем случае число фракций было существенно большим (около 30), пределы распределения по составу более широкими.

На рис. 1 представлены зависимости состава сополимеров стирол-МАК от ММ, полученных при конверсиях 15 и 50%, по данным фракционирования. Точки, соответствующие сополимеру 15 и 50%-ной конверсии, хорошо ложатся на одну кривую. На том же рисунке показана полученная ранее базовая зависимость, отвечающая начальной конверсии (7%). Обе зависимости (для начальной и средних конверсий) практически идентичны, их сдвиг по оси ординат обусловлен разным составом исходных мономерных смесей. Следовательно, зависимость состава от ММ сополимера имеет место не только на начальных, но и на средних конверсиях, и обусловлена одной причиной.

На рис. 2 приведены данные разветвленного фракционирования сополимера стирол-МАК, из которых могут быть сделаны следующие выводы.

1. Распределение по составу сополимеров, полученных при конверсии 30, 50, 70%, существенно шире по сравнению с тем, что можно было ожидать, исходя лишь из конверсионной составляющей неоднородности (кривая 4). Из этого следует, что градиентная неоднородность по составу [7], являющаяся результатом избирательной сорбции мономеров, оказывает значительное влияние на химическую неоднородность сополимера любой конверсии.

2. Конверсионный эффект проявляется как закономерный сдвиг нижней части дифференци-

альной кривой распределения по составу в направлении уменьшения содержания МАК в сополимере с ростом конверсии, что соответствует ожидаемому изменению текущего состава мономерной смеси. Верхние пределы интегральной кривой распределения по составу практически не изменяются, так как они отражают состав фракций сополимера, образовавшихся на начальной конверсии.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости текущего состава мономерной смеси от конверсии при сополимеризации мономерных пар стирол-АН и ВА-ВЦ в условиях, которые приводят к образованию сополимеров, существенно различающихся по ММ. Эти кривые заметно отличаются, причем наиболее существенно в области больших конверсий. Направление эффекта соответствует ожидаемому, исходя из результатов, относящихся к области малых конверсий. Известно, что с увеличением ММ сополимеров стирол-АН и ВА-ВП коэффициент избирательной сорбции АН и ВП возрастает [3, 5], что проявляется как кажущееся увеличение активности указанных мономеров. В полном соответствии с этим скорость исчерпания АН и ВП в ходе сополимеризации выше при меньшей концентрации инициатора в системе вплоть до 70–80%. На рис. 3 и 4 (кривые 1, 2) приведены также теоретические кривые, рассчитанные по уравнению Мейера с использованием  $r_1$  и  $r_2$ , определенных [3] по данным сополимеризации рассматриваемых мономерных пар на начальных конверсиях в условиях, подобных экспериментальным. При сравнении теоретических кривых с экспериментальными можно сделать вывод, что соответствующие эффективные величины  $r_1$  и  $r_2$  адекватно описывают состав мономерной смеси до средних конверсий в системе стирол-АН и до глубоких конверсий в системе ВА-ВП (исключение составляет сополимеризация эквимольной смеси ВА-ВП при большом содержании инициатора).

Таким образом, для трех систем двумя различными методами показано, что эффекты ИСМ оказывают влияние на состав и распределение сополимера по составу как на начальной, так и на глубокой стадии сополимеризации. Этот вывод нуждается в теоретическом обосновании.

Ожидаемая глубина конверсии, вплоть до которой эффекты ИСМ могут быть существенны, в первую очередь определяются местом локализации сорбируемого мономера. В настоящее время существуют две модели избирательной сорбции – объемная и сольватационная [8, 9], исходя из которых можно представить два крайних случая (рис. 5) – равномерное распределение мономера в координационной схеме клубка (объемная модель) и распределение его в сольватном слое макромолекулы (сольватационная модель). Элемен-

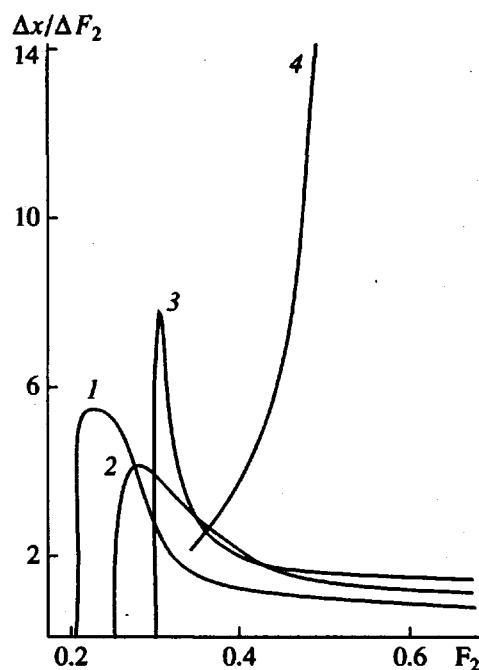


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по составу сополимера стирол-МАК. Конверсия 70 (1), 50 (2) и 30% (3); 4 – рассчитанная теоретическая конверсионная кривая распределения сополимера по составу ( $r_1 = 0.16$ ;  $r_2 = 0.62$ );  $F_2$  – мол. доля МАК в сополимере; состав исходной мономерной смеси 35 мол. % МАК;  $T = 333$  К,  $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л.

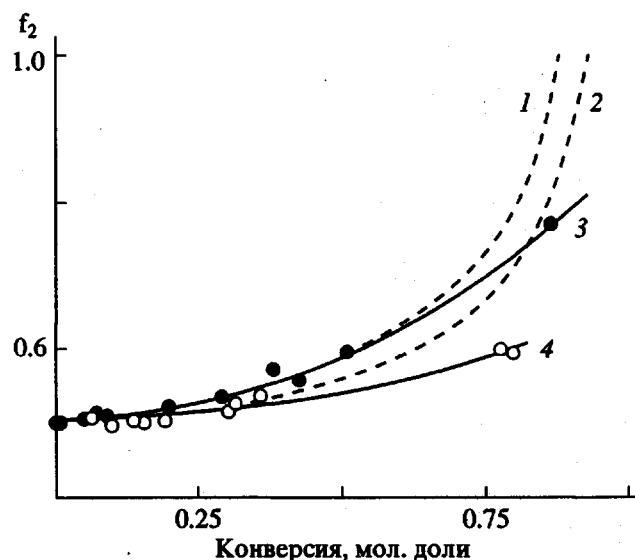


Рис. 3. Зависимость текущего состава мономерной смеси  $f_2$  при сополимеризации системы стирол-АН от мольной конверсии при различных концентрациях инициатора. 1, 2 – расчет по уравнению Мейера при  $r_1 = 0.48$ ,  $r_2 = 0.001$  (1) и  $r_1 = 0.35$ ,  $r_2 = 0.03$  (2); 3, 4 – экспериментальные кривые:  $[ДАК] = 0.2$  (3) и  $5 \times 10^{-3}$  моль/л (4). Состав исходной мономерной смеси 0.5 мол. долей АН,  $T = 313$  К.

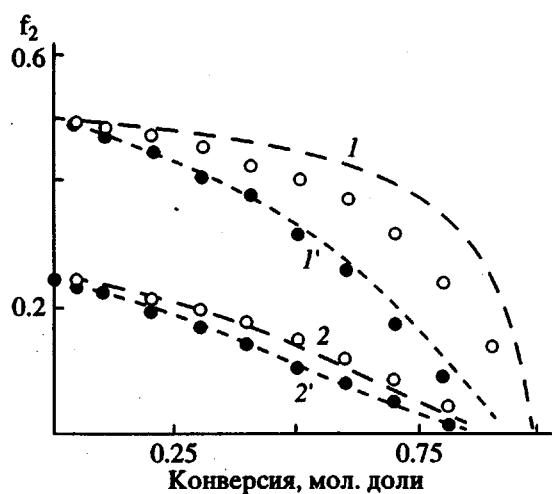


Рис. 4. Зависимость текущего состава мономерной смеси  $f_2$  при сополимеризации системы ВА-ВП (2) от мольной конверсии: 1, 2 – [ДАК] = = 0.1 [C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH] = 1.2 × 10<sup>-2</sup> моль/л; 1', 2' – [ДАК] = = 2 × 10<sup>-3</sup> моль/л. Состав исходной мономерной смеси 0.5 (1, 1') и 0.25 мол. долей ВП (2, 2'). Точки – экспериментальные данные, штриховой линии – расчет по уравнению Мейера при  $r_1 = 0.26$ ,  $r_2 = 0.65$  (1, 2);  $r_1 = 0.31$ ,  $r_2 = 2.25$  (1', 2').

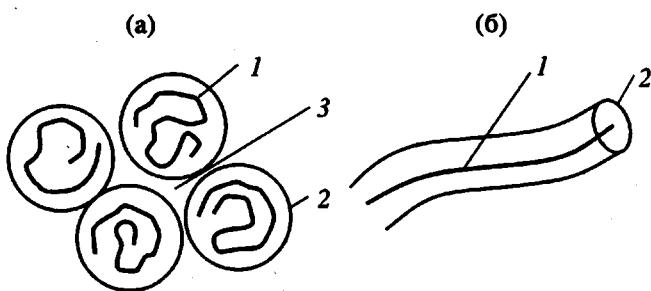


Рис. 5. Схема локализации сорбируемого мономера: а – фрагмент реакционного объема (объемная модель); б – фрагмент цепи (модель чулка). 1 – макромолекула сополимера; 2 – сольватный слой макромолекулы; 3 – растворитель вне координационной сферы клубка.

тарные расчеты позволяют вполне надежно дискриминировать одну из моделей, опираясь на данные эксперимента.

Для типичных систем со средним по величине эффектом избирательной сорбции, таких как стирол-АН, стирол-МАК, состав сополимера, образующегося из эквимольной смеси мономеров, при начальной конверсии меняется на 10–15 мол. % при изменении ММ сополимера на порядок в области  $5 \times 10^4$ – $5 \times 10^5$ . При этом коэффициент избирательной сорбции  $\lambda_2$  ( $M_2$  – АН, МАК) изменяется в среднем от –0.1 до +0.15 мл/г, т.е.  $\Delta\lambda_2 = 0.25$  мл/г при  $d\lambda_2/dM > 0$  [3]. Объемная модель предполагает (рис. 5а), что сорбируемый мономер из зоны вне клубка проникает внутрь клубка и равномер-

но распределяется по его объему. Известно, что плотность звеньев в клубках гибкоцепного полимера в зависимости от его ММ составляет величину порядка 1–5% [10]. Отсюда ясно, что приращение концентрации одного из мономеров в координационной сфере клубка в результате ИСМ также составляет величину порядка 1 мол. %, что, конечно, не совместимо с наблюдаемым изменением состава сополимера.

Согласно второй модели (рис. 5б), мономер, избирательно сорбируемый сополимером, локализуется в непосредственной близости к макромолекуле, образуя вокруг нее сольватный слой, термодинамическое качество которого является более предпочтительным для макромолекулы по сравнению с используемым смешанным растворителем (в данном случае – смесью двух мономеров). Такая модель может быть названа моделью “чулка” или, согласно Харвуду [4], bootstrap model. В рамках этой модели корректнее говорить об избирательной сольватации макромолекулы одним из мономеров. Для расчетов, связанных со второй моделью, необходимо знать емкость сольватного слоя. В работах [8, 9] было показано, что на одно звено цепи приходится две–три молекулы сольватного слоя. Из этого следует, что при  $\Delta\lambda_2 = 0.25$  г/мл состав сольватного слоя может измениться на 10–20 мол. %, что вполне сопоставимо с наблюдаемым изменением состава сополимера. Исходя из второй модели, эффект ИСМ можно ожидать при любых конверсиях, при этом, однако, следует допустить, что в области конверсий 50% и выше сольватный слой становится дискретным. Это допущение является вполне обоснованным, так как нами показано, что макромолекулы сополимера, сформированные в условиях избирательной сорбции мономеров, имеют градиент состава вдоль цепи [7]. Очевидно, что в условиях дефицита мономера сольватный слой будет локализоваться на тех участках цепи, к которым он имеет наибольшее термодинамическое средство.

Хотелось бы также обратить внимание на то обстоятельство, что, согласно теореме Флори, с увеличением концентрации раствора полимера клубки приближаются к идеальным. Известно [11], что при приближении к  $\theta$ -состоянию растворов полимеров в смешанных растворителях эффекты избирательной сорбции усиливаются. Эти данные, как и результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о том, что эффекты избирательной сорбции мономеров в радикальной сополимеризации не ограничиваются начальной конверсией.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Булгакова С.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 2. С. 411.

2. 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.
3. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.E., Bulgakova S.A., Sherstyanykh V.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 883.
4. Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. № 10/11. P. 331.
5. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Slavnitskaya N.N., Sveshnicova T.G., Sherstyanykh V.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 889.
6. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных атомов и промышленного контроля. М.: Мир, 1991.
7. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Копылова Н.А., Свешникова Т.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 542.
8. Lange H. // Makromol. Chem. 1965. В. 86. S. 192.
9. Noel R., Patterson D., Somcynsky T. // J. Polym. Sci. 1960. V. 17. P. 561.
10. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.
11. Aminabhavi T.M., Munk P. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 607.

## Effects Due to Preferential Sorption of Monomers in Copolymerization to High Conversions

L. A. Smirnova, D. V. Kirichenko, and Yu. D. Semchikov

*Lobachevskii State University of Nizhnii Novgorod,  
Pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia*

**Abstract**—In copolymerization of styrene with acrylonitrile and vinylpyrrolidone with vinyl acetate at moderate and high conversions, the ratio between the rates of monomer depletion is controlled by the concentration of initiator. In some cases, plots of current monomer feed composition versus conversion may be described in terms of effective reactivity ratios  $r_1$  and  $r_2$  determined at low conversions. The composition distribution for styrene–methacrylic acid copolymer at 30, 50, and 70% conversions is significantly broader than that expected on assumption that conversion is the only factor giving rise to copolymer heterogeneity. At 15 and 50% conversions, the data on composition and molecular masses of the copolymer fractions are related by a general relationship similar to that established previously for the copolymers obtained at low conversions. The effects discovered are explained by preferential sorption of the monomers. A model treating preferential sorption in copolymerization to high conversions is discussed.