

УДК 541.64:547(39+82)

АЗЕОТРОПНАЯ ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СМЕСЯХ МЕТИЛАКРИЛАТА И 5-ЭТИЛ-2-ВИНИЛПИРИДИНА С АМИНОСТИРОЛАМИ

© 1997 г. А. П. Доня*, М. К. Пактер**, А. М. Шур*, М. А. Шалимова*

*Донбасская государственная академия строительства и архитектуры
339023 Макеевка

** Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс
340059 Донецк, пр. Ильича, 97

Поступила в редакцию 11.03.96 г.

Принята в печать 22.07.96 г.

Приведены результаты исследования сополимеризации тройных систем: метилакрилат–5-этил-2-винилпирдин–*n*-, *m*- или диметиламиностиролы. Для каждой из систем найдены азеотропные (совпадают с составом терполимера) и экстремальные составы смесей сополимеров (дают терполимеры с максимальным значением параметра блочности Харвуда). С использованием симплекс-центроидного планирования выполнено экспериментальное изучение характера парных и тройных взаимодействий: синергизма и антагонизма сомономеров в терполимеризации. Проанализировано влияние сомономеров на регулярность чередования звеньев в терполимерах.

Известно, что степень композиционной неоднородности продукта, образующегося при терполимеризации до глубоких конверсий, зависит как от относительной активности сомономеров, так и от исходного состава мономерной смеси [1, 2]. Понятно поэтому, насколько важна азеотропная сополимеризация, при которой состав терполимера не меняется с конверсией. В ходе такой сополимеризации состав мономерной смеси тоже не меняется и при всех величинах конверсий совпадает с азеотропным составом терполимера.

В работах [3, 4] мы изучили бинарную сополимеризацию метилакрилата (МА) с *n*-аминостиролом (*n*-АС), *m*-аминостиролом (*m*-АС), *n*-диметиламиностиролом (*n*-ДМАС) и последних – с 5-этил-2-винилпирдином (ЭВП) и нашли соответствующие константы сополимеризации. Константы сополимеризации МА с ЭВП были взяты из литературы [5]. Используя эти данные (три пары сопряженных констант сополимеризации) и предложенные Тараковым с соавторами [6] критериальные уравнения по поиску внутренних азеотропов, мы предположили, что в указанных системах должны существовать внутренние азеотропы. Это и предопределило цель настоящего исследования, которая состояла в изучении терполимеризации указанных мономеров при различных исходных соотношениях (в том числе азеотропных), а также в поиске экстремальных исходных смесей, из которых могут быть получены терполимеры с максимальным значением параметров блочности Харвуда [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез *n*-АС, *m*-АС, *n*-ДМАС и ЭВП осуществляли по известным методикам, изложенными в работах [3, 8]. Мономеры представляли собой индивидуальные вещества, характеристики которых отвечали литературным данным [3, 8–10]. МА использовали свежеперегнанным с $T_k = 353$ К

$$n_D^{20} = 1.3984.$$

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота в присутствии ДАК в количестве 1% по массе при 343 К до 10%-ной конверсии при различных соотношениях ЭВП : АС ($[M_2]/[M_3]$) и постоянном присутствии в исходной смеси метилакрилата в количестве 0.2 мол. долей ($[M_1] = 0.2$). В системах МА–ЭВП–*n*-ДМАС и МА–ЭВП–*n*-АС, имеющих внутренние азеотропы, терполимеризацию проводили и до более глубоких превращений ($P = 0.7$ –0.8) при азеотропных исходных соотношениях мономеров, предварительно рассчитанных по величинам шести бинарных констант сополимеризации. Достоверность этих констант может быть принята удовлетворительной, так как произведения $r_{13}r_{21}r_{32}$ и $r_{12}r_{23}r_{31}$ [5] близки и имеют один и тот же порядок (табл. 1). Содержимое ампул после терполимеризации количественно переносили в колбу с 50 мл метанола; выпавший терполимер отфильтровывали, растворяли в 100 мл ДМФА и осаждали водой. После повторного переосаждения терполимеры сушили в вакууме при 313 К, анализировали на содержание азота по Кельдалю (среднее из трех определений).

Таблица 1. Сополимеризация тройных систем

Константы сополимеризации в бинарных системах*						Произведения констант сополимеризации	
r_{12}	r_{21}	r_{13}	r_{31}	r_{23}	r_{32}	$r_{13}r_{21}r_{32}$	$r_{12}r_{23}r_{31}$
Система 1: МА-ЭВП-<i>m</i>-АС							
0.179	1.16	0.23	1.11	0.83	0.98	0.261	0.165
Система 2: МА-ЭВП-<i>n</i>-АС							
0.179	1.16	0.11	0.16	1.00	0.98	0.125	0.029
Система 3: МА-ЭВП-<i>n</i>-ДМАС							
0.179	1.16	0.10	0.08	1.17	0.80	0.093	0.017

* r_{12} и r_{21} взяты из работы [5]; все остальные константы сополимеризации – из работ [3, 4].

Таблица 2. Состав и микроструктура терполимеров МА и ЭВП с аминостиролами, полученных при 343 К и конверсии до 10% (концентрация МА в мономерной смеси $[M_1] = 0.2$ мол. доли)

Состав мономерной смеси, мол. доли		Состав терполимера, мол. доли			Параметры блочности Харвуда	
$[M_2]$	$[M_3]$	$[m_1]$	$[m_2]$	$[m_3]$	по константам сополимеризации	по уравнениям (2)–(4)
Система 1						
0.0001	0.7999	0.1628	0.0001	0.8371	30.80	30.55
0.2	0.6	0.1568	0.2142	0.6290	56.95	57.37
0.4	0.4	0.1538	0.4178	0.4284	66.07	66.27
0.6	0.2	0.1535	0.6231	0.2234	57.91	57.22
0.7999	0.0001	0.1563	0.8436	0.0001	29.94	30.25
Система 2						
0.0001	0.7999	0.3852	0.0001	0.6147	74.98	74.09
0.2	0.6	0.3481	0.1367	0.5152	81.11	82.87
0.4	0.4	0.2993	0.3166	0.3841	78.53	78.59
0.6	0.2	0.2359	0.5503	0.2138	63.09	61.25
0.7999	0.0001	0.1563	0.8436	0.0001	29.94	30.85
Система 3						
0.0001	0.7999	0.4371	0.0001	0.5628	85.29	84.57
0.2	0.6	0.3943	0.1242	0.4815	87.49	88.95
0.4	0.4	0.3347	0.3017	0.3636	81.48	81.42
0.6	0.2	0.2548	0.5433	0.2019	63.36	61.97
0.7999	0.0001	0.1563	0.8436	0.0001	29.94	30.64

ний) и сопоставляли его с рассчитанным по составу терполимера (табл. 2). Контроль составов образовавшихся терполимеров дополняли снятием их ИК-спектров на приборе UR-20 (полосы поглощения 3400 и 3490 cm^{-1} соответствуют группам NH_2).

Составы образовавшихся терполимеров (табл. 2) рассчитывали по уравнению Алфрея–Голдфингера [11, 12], а микроструктуру (в частности, длины блоков из однотипных звеньев и коэффициент блочности Харвуда) – по известным уравнениям [13, 14] с использованием значений отно-

сительных констант сополимеризации, полученных различными авторами [4, 5].

Поиск исходных экстремальных смесей проводили аналитически, описывая зависимость параметра блочности Харвуда от мольного соотношения $[M_2]/[M_3]$ в исходной мономерной смеси (по данным табл. 2) в виде обратного полинома второй степени, как показано в работе [7]:

$$R = a_0 + \frac{a_1}{(C+1)} + \frac{a_2}{(C+1)^2}, \quad (1)$$

Таблица 3. Экстремальные составы мономерных смесей МА ($[M_1] = 0.2$ мол. долей) с ЭВП и аминостиролами и микроструктура экстремальных терполимеров

Тройная система	Состав мономерной смеси, мол. доли		$R_{\text{экстр}}$
	$[M_2]_{\text{экстр}}$	$[M_3]_{\text{экстр}}$	
1	0.3992	0.4008	66.27
2	0.2345	0.5655	83.07
3	0.1736	0.6264	89.06

где $C = [M_2]/[M_3]$. Для трех изученных систем (табл. 1 и 2) эти уравнения имеют следующий вид:

$$R = 30.23 + \frac{143.85}{(C+1)} - \frac{143.54}{(C+1)^2} \quad (\text{для системы 1}) \quad (2)$$

$$R = 30.83 + \frac{147.79}{(C+1)} - \frac{104.53}{(C+1)^2} \quad (\text{для системы 2}) \quad (3)$$

$$R = 30.62 + \frac{149.27}{(C+1)} - \frac{95.32}{(C+1)^2} \quad (\text{для системы 3}) \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 сопоставлены величины параметра блочности Харвуда, вычисленные по экспериментальным константам сополимеризации и по уравнениям (2)–(4). Их достаточно хорошее соответствие свидетельствует об адекватном описании экспериментальных данных уравнением (1). С другой стороны, хорошее совпадение экспериментально найденного содержания азота по Кильдалю с рассчитанным по составу терполимера свидетельствует в пользу достоверности большинства взятых для расчета составов терполимеров литературных констант относительных активностей мономеров в бинарных системах.

Дифференцированием уравнений (2)–(4) по $c(dR/dc)$ и приравниванием производных нулю, были получены для каждой из трех систем экстремальные значения $c_{\text{экстр}}$, а по ним и уравнениям (2)–(4) вычислены экстремальные (максимальные) величины параметров блочности Харвуда $R_{\text{экстр}}$. Зная $c_{\text{экстр}}$, а также $[M_1] = 0.2$ мол. доли и $[M_2] + [M_3] = 0.8$ мол. долей, легко найти экстремальные составы исходных мономерных смесей, из которых образуются терполимеры с максимальным параметром блочности Харвуда. Эти данные представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, наиболее регулярные терполимеры образуются из экстремальной смеси в системе 3, содержащей наибольшее количество *n*-ДМАС. С уменьшением содержания аминостирольного компонента в экстремальных смесях систем 2 и, особенно 1, резко понижается

регулярность в чередовании звеньев, и терполимеры из них характеризуются более низкими значениями $R_{\text{экстр}}$. Подобное наблюдается и для обычных исходных смесей, далеких по составу от экстремальных: терполимеры системы 3 при любых изученных соотношениях $[M_2]/[M_3]$ более регулярны, чем в системах 1 и 2 при тех же соотношениях (табл. 2). Анализ данных табл. 2 показывает, что наиболее активным мономером в системах 2 и 3 является МА. Во всех этих терполимерах идет в основном обогащение цепей макромолекул звеньями МА и обеднение звеньями обоих аминосодержащих компонентов по сравнению с исходными мономерными смесями в выбранном интервале составов. В системе 1 наиболее активным является *m*-АС. Цепи макромолекул здесь незначительно обогащены звеньями указанного мономера при всех взятых соотношениях в исходных смесях и не сильно отличаются по составу от них (занизжение до 0.05 мол. долей по содержанию метилакрилатных звеньев и завышение до 0.02 мол. долей по содержанию 5-этил-2-винилпиридиновых звеньев). Эта система характерна также тем, что в отличие от систем 2 и 3 она не имеет внутреннего азеотропа.

Поиск внутренних азеотропов по известной методике [6] показал, что азеотропные терполимеры существуют при следующих концентрациях мономеров в исходных смесях: $[M_1] = 0.0009$; $[M_2] = 0.9727$; $[M_3] = 0.0264$ мол. долей (система 2) и $[M_1] = 0.1458$; $[M_2] = 0.7925$; $[M_3] = 0.0617$ мол. долей (система 3). Специально поставленный эксперимент по синтезу азеотропных терполимеров (для различных конверсий) и анализу их на содержание азота выявил вполне удовлетворительное совпадение вычисленных для них содержаний азота с экспериментально найденными по Кильдалю (табл. 4). Это подтверждает реальность составов внутренних азеотропов в системах 2 и 3. Рассчитанная по азеотропным составам микроструктура цепей [14] азеотропных терполимеров показала, что параметры блочности Харвуда у них невысоки ($R = 5.30$ – система 2; $R = 34.77$ – система 3). Сравнивая длину блоков из однотипных звеньев азеотропов в системах 2 и 3, можно констатировать, что азеотропы в системе 3 еще можно считать статистическим терполимером, в котором однозвездные блоки из МА и *n*-ДМАС звеньев чередуются с пяти-шестизвездными блоками ЭВП, тогда как азеотроп в системе 2 скорее походит на блочный терполимер, в котором 36-37-звенные блоки ЭВП разделены в цепях макромолекул звеньями метилакрилата или *n*-аминостирола.

Используя симплекс-центроидное планирование эксперимента [15] для наших трехкомпонентных систем и проведя его по модели неполного кубического полинома, мы получили следующие за-

Таблица 4. Содержание азота и микроструктура азеотропных терполимеров при различных степенях конверсии

Система	Конверсия, %	N, %		Длины блоков из однотипных звеньев			Параметр блочности R
		вычислено	найдено	L_{M_1}	L_{M_2}	L_{M_3}	
2	9.7	10.54	10.69	1.00	36.85	1.03	5.30
2	35.3	10.54	10.71	1.00	36.85	1.03	5.30
2	74.1	10.54	10.58	1.00	36.85	1.03	5.30
3	8.2	9.41	9.21	1.03	5.44	1.02	34.77
3	34.5	9.41	9.89	1.03	5.44	1.02	34.77
3	77.4	9.41	9.32	1.03	5.44	1.02	34.77

висимости содержания азота (%) в терполимерах от мольного состава в исходных смесях:

$$\begin{aligned} N = & 10.52[M_2] + 11.75[M_3] + 10.04[M_1][M_2] + \\ & + 9.58[M_1][M_3] - 0.06[M_2][M_3] - \quad (5) \\ & - 13.68[M_1][M_2][M_3] \quad (\text{система 1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N = & 10.52[M_2] + 11.75[M_3] + 10.04[M_1][M_2] + \\ & + 4.30[M_1][M_3] - 0.14[M_2][M_3] - \quad (6) \\ & - 28.92[M_1][M_2][M_3] \quad (\text{система 2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N = & 10.52[M_2] + 9.515[M_3] + 10.04[M_1][M_2] + \\ & + 4.81[M_1][M_3] + 0.09[M_2][M_3] - \quad (7) \\ & - 34.245[M_1][M_2][M_3] \quad (\text{система 3}) \end{aligned}$$

Анализ величин коэффициентов неполных кубических полиномов (5)–(7) при парных и тройных членах и их знаков показывает, что наибольшим синергическим эффектом (знак перед коэффициентом положительный) при терполимеризации характеризуется взаимодействие пар M_1 и M_2 (МА и ЭВП) во всех трех системах. Несколько хуже по тому же синергическому типу взаимодействуют пары M_1 и M_3 (за исключением системы 1) и практически не взаимодействуют пары M_2 и M_3 . Во всех трех системах тройные взаимодействия мономеров характеризуются значительными антагонистическими отношениями (знаки перед коэффициентами отрицательны). В системе 1 проявляющийся антагонизм трех мономеров выражен в 2 раза слабее, чем в системе 2, и в 2.5 раза – чем в системе 3.

Установленный здесь характер парных и тройных взаимодействий в процессе терполимеризации становится более понятным, если учесть величины и знаки Q и e параметров мономеров в схеме Алфрея–Прайса (Q и e для МА: 0.44; 0.60 [16]; для ЭВП: 1.26; -0.95 [16]; для *m*-АС: 1.60; -1.09 [17]; для *n*-АС: 1.40; -1.06 [17, 18]; для *n*-ДМАС: 1.36–1.20 [5]). Чем сильнее разнятся сомономеры по этим параметрам, тем большим сродством друг к другу они обладают и лучше взаимодействуют (синергизм). И наоборот, близость

указанных параметров у сомономеров не способствует их статистической сополимеризации (антагонизм) [5, 18, 19].

Подставляя в выражения (5)–(7) мол. доли мономеров азеотропных смесей 2 и 3, мы получили содержание азота азеотропных терполимеров 10.55% (система 2) и 9.88% (система 3). Сопоставление этих величин с данными табл. 4 по экспериментально найденному содержанию азота в азеотропных терполимерах и вычисленному по составу с использованием констант сополимеризации указывает на достаточно удовлетворительное их согласие (с учетом возможных ошибок опыта).

Таким образом, проведенные исследования показали, что метилакрилат может давать в терполимеризации с ЭВП и аминостиролами (*n*-АС и *n*-ДМАС) азеотропные терполимеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучанов С.И., Брун Е.Б. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 5. С. 1106.
2. Брун Е.Б., Кучанов С.И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 488.
3. Барба Н.А., Доня А.П., Шур А.М. Азотсодержащие виниларены. Кишинев: Штиинца, 1985.
4. Доня А.П. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев: Киевский гос. ун-т, 1989.
5. Ham I.D. Copolymerization. New York: Intersci. Publ. 1964.
6. Тарасов А.И., Цхай В.А., Спасский С.С. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 11. С. 1601.
7. Доня А.П., Пактер М.К., Коваль В.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 752.
8. Колесников Г.С. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
9. Маноле С.Ф., Барба Н.А., Кептанацу К.Ф. Атлас спектров азотсодержащих виниларенов. Кишинев: Штиинца, 1987.
10. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.

11. Alfrey T., Goldfinger G. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 328.
12. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
13. Harwood H.I., Ritchey W.M. // Polym. Lett. 1964. V. 2. № 2. P. 601.
14. Зильберман Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
15. Scpfeff H.F. // Roy. Statistical. Society. 1958. V. 20. № 2. P. 147.
16. Greenly R.Z. // J. Macromolec. Sci. A. 1975. V. 9. № 4. P. 505.
17. Шур А.М., Доня А.П., Барба Н.А. Азотсодержащие поливиниларены. Кишинев: Штиинца, 1987.
18. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексорадикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
19. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981.

Azeotropic Terpolymerization in the Mixtures Methyl Acrylate–5-Ethyl-2-Vinylpyridine–Aminostyrenes

A. P. Donya*, M. K. Pakter**, A. M. Shur*, and M. A. Shalimova*

* Donbass State Academy of Construction and Architecture,
Makeevka, 339023 Ukraine

** Ukrainian Plastics Research Institute,
pr. Il'icha 97, Donetsk, 340059 Ukraine

Abstract—The copolymerization of the ternary systems methyl acrylate–5-ethyl-2-vinylpyridine–*p*, *m*-, or dimethylaminostyrenes was studied. For each system, the azeotropic composition (coincides with the composition of a terpolymer) and extremum composition (terpolymers with the maximum Harwood block parameter) of copolymer mixtures were found. Using the simplex centroid design of experiments, the character of pair and triple interactions—synergy and antagonism of the comonomers in terpolymerization—was studied experimentally. The effect of the comonomers on the regularity of unit alternation in terpolymers was estimated.