

УДК 541.64:547(391+538.141)

“BOOTSTRAP” МОДЕЛЬ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ В СИСТЕМЕ СТИРОЛ–МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА¹

© 1998 г. С. Д. Зайцев*, Т. Е. Князева**, И. Б. Мясникова**, Ю. Д. Семчиков*,
Л. А. Смирнова*

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

**Научно-исследовательский институт при Нижегородском государственном университете
им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 31.07.97 г.
Принята в печать 04.02.98 г.

При радикальной сополимеризации стирола с метакриловой кислотой в массе состав сополимера, эффективные величины r_1 и r_2 зависят от концентрации инициатора ДАК; при сополимеризации в растворителях этот эффект исчезает. Увеличение концентрации ДАК приводит к вырождению известного эффекта растворителей, образующих водородные связи, по отношению к составу сополимера. Результаты интерпретированы исходя из “bootstrap” модели сополимеризации с учетом коэффициентов избирательной сольватации макромолекул, определенных экспериментально методом равновесного дилатометрического анализа.

В последнее время была высказана гипотеза, согласно которой некоторые эффекты растворителя в радикальной сополимеризации могут быть интерпретированы исходя из “bootstrap” модели сополимеризации [1]. Под последней понимают модель, предусматривающую влияние избирательной сольватации макромолекул мономерами на эффективные относительные концентрации мономеров в зоне реакции макrorадикалов [2, 3], т.е. в “клетке” конечного активного звена макrorадикала.

Нам представлялось, что идеальным объектом для экспериментальной проверки гипотезы является мономерная пара стирол–метакриловая кислота (МАК). С одной стороны, при сополимеризации этих мономеров ярко проявляется влияние растворителей, образующих водородные связи, на состав сополимера [4], что является общим явлением для сополимеризации ненасыщенных карбоновых кислот [5, 6] и объясняется разрушением димеров кислот растворителями. С другой стороны, при сополимеризации в массе состав сополимера стирол–МАК оказался зависящим от

MM, что связано с зависимостью коэффициента избирательной сольватации макромолекул от их длины [7, 8]. Представляло интерес выявить общий механизм, который позволил бы объяснить с единых позиций оба упомянутых выше эффекта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол сушили безводным CaCl_2 и перегоняли под вакуумом ($T_{\text{кип}} = 35^\circ\text{C}/0.8 \text{ кПа}$); МАК и акриловую кислоту (АК) очищали от воды перемораживанием и перегоняли при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 54^\circ\text{C}/1.0 \text{ кПа}$ для МАК и $T_{\text{кип}} = 37^\circ\text{C}/0.7 \text{ кПа}$ для АК). Используемые растворители и инициатор ДАК очищали в соответствии с общепринятыми методиками [9]. Чистоту стирола и растворителей контролировали хроматографическим методом, МАК и АК – рефрактометрическим.

Радикальную сополимеризацию системы стирол–МАК проводили в массе, в диоксане, изопропаноле и ДМСО при 60°C ; во всех случаях процесс был гомогенным. Инициирование осуществляли ДАК. Мономерные смеси предварительно очищали трехкратным перемораживанием в вакууме. При достижении 5%-ной конверсии ампулы–дилатометры извлекали из термостата и охлаждали

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32744а) и Конкурсного центра фундаментального естествознания (код проекта 95-0-9.3-314).

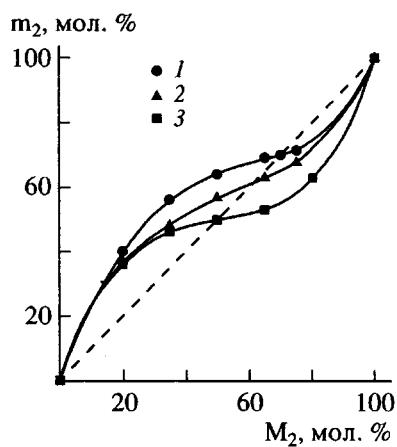


Рис. 1. Кривые состава сополимера стирол-МАК при сополимеризации в массе. $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ (1), 3×10^{-2} (2) и 1×10^{-1} моль/л (3); $T = 60^\circ\text{C}$. Здесь и далее M_2 , m_2 — содержание МАК в мономерной смеси и в сополимере соответственно.

жидким азотом для прекращения реакции. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением гексаном из смеси ацетон-этанол и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Фракционирование сополимеров стирол-МАК и стирол-АК проводили методом дробного осаждения [7]. Состав сополимеров определяли по содержанию карбоксильных групп кислоты методом кондуктометрического титрования [10]. Значения ММ сополимеров определяли вискозиметрическим методом после предварительного метилирования диазометаном [11].

Значения эффективных констант сополимеризации стирола (M_1) с МАК (M_2) в различных условиях ([растворитель] : [МАК] = 2, $T = 60^\circ\text{C}$, конверсия 5%)

$[ДАК]$, моль/л	Среда	r_1	r_2	$M_w^* \times 10^{-3}$	$\frac{(r_1)_p}{(r_1)_m}$	$\frac{(r_2)_m}{(r_2)_p}$	$r_1 r_2$
0.005	В массе	0.11 ± 0.04	0.64 ± 0.07	331	—	—	0.070
0.03	»	0.18 ± 0.02	0.48 ± 0.03	157	—	—	0.086
0.1	»	0.23 ± 0.03	0.21 ± 0.02	92	—	—	0.048
0.005	Изопропанол	0.32 ± 0.02	0.24 ± 0.02	173	2.9	2.7	0.077
0.03	»	0.38 ± 0.03	0.21 ± 0.02	73	2.1	2.3	0.080
0.1	»	0.37 ± 0.03	0.29 ± 0.03	47	1.6	0.7	0.107
0.005	Диоксан	0.39 ± 0.03	0.44 ± 0.03	126	3.5	1.5	0.172
0.03	»	0.40 ± 0.03	0.42 ± 0.03	67	2.2	1.1	0.168
0.1	»	0.36 ± 0.03	0.22 ± 0.03	45	1.6	1.0	0.079

* Для сополимеров, полученных из мономерной смеси состава 35 мол. % МАК-65 мол. % стирола.

Равновесный диализ проводили в диализаторах, состоящих из двух тефлоновых ячеек общим объемом 15 мл, разделенных полупроницаемой мембранный. Перед использованием мембранный выдерживали в исследуемой мономерной смеси, стабилизированной гидрохиноном. Концентрация растворов составляла 0.01–0.04 г/мл. Равновесие устанавливалось в течение 24 ч. Коэффициент избирательной сольватации рассчитывали по формуле [12]

$$\lambda = \frac{(dn/dc)_\mu - (dn/dc)_\phi}{dn/d\phi},$$

где $(dn/dc)_\phi$ и $(dn/dc)_\mu$ — инкременты показателей преломления раствора сополимера до и после диализа; $dn/d\phi$ — инкремент показателя преломления смешанного растворителя, порядок расчета которого обсужден в основной части статьи.

Величину относительной активности мономеров рассчитывали методом Келена-Тюдеша.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Упомянутый выше эффект зависимости состава сополимера от ММ кинетически проявляется как зависимость состава сополимера и относительных активностей мономеров от концентрации инициатора или передатчика цепи. В рамках этого исследования мы повторили опыты по сополимеризации стирола с МАК в массе в присутствии существенно различных концентраций инициатора. Данные, приведенные на рис. 1 и в таблице, свидетельствуют о значительном эффекте;

они качественно согласуются с результатами, полученными ранее [3, 8]. При сополимеризации в растворителе этот эффект выражен в существенно меньшей степени, причем разность в составах сополимеров, полученных из одних и тех же мономерных смесей, но в присутствии различных количеств инициатора не столь велика, как при сополимеризации в массе; кроме того, сужается область составов мономерных смесей, для которых обсуждаемый эффект имеет место. Эта особенность ярко иллюстрируется данными рис. 2, откуда следует, что при сополимеризации смеси 35 мол. % МАК–65 мол. % стирола в растворителях ДМСО, диоксане и изопропаноле состав сополимера практически не зависит от концентрации инициатора, тогда как при сополимеризации в массе в мономерной смеси того же состава он выражен достаточно ярко.

Как уже отмечено выше, для сополимеризации ненасыщенных карбоновых кислот, в том числе МАК со стиролом, характерно влияние растворителей на состав сополимера и на величину относительной активности мономеров, направленное в сторону понижения их идеальной реакционной способности. Этот эффект многократно воспроизводился, но лишь при традиционных концентрациях инициаторов, порядка $(1-5) \times 10^{-3}$ моль/л [5, 6]. Оказалось, что при увеличении концентрации инициатора и, следовательно, уменьшении ММ сополимера эффект растворителя в системе стирол–МАК ослабевает. Об этом можно судить, в частности, по величине относительной активности мономеров. Как правило при сополимеризации ненасыщенных карбоновых кислот (M_2) с малополярными мономерами растворители, образующие водородные связи, вызывают увеличение r_1 и уменьшение r_2 . Таким образом, отношение $(r_2)_M/(r_2)_P$ и $(r_1)_P/(r_1)_M$ может служить количественной мерой эффекта растворителя; в данном случае индексы "M" и "P" относятся к сополимеризации в массе и в растворителе. Как следует из таблицы, оба отношения, отражающие эффективность влияния диоксана и изопропанола на состав сополимера стирол–МАК, убывают с повышением концентрации инициатора. О выражении эффекта растворителя при сополимеризации стирола с МАК с увеличением концентрации инициатора свидетельствуют данные рис. 3, где помимо диоксана и изопропанола представлен ДМСО, а также данные более ранней работы [13], в которой изучена сополимеризация стирола с МАК в этаноле и ДМФА. Таким образом, при сополимеризации стирола с МАК эффект "растворителя" выражается в присутствии больших количеств инициатора, а эффект "инициатора" выражается при сополимеризации в растворителе.

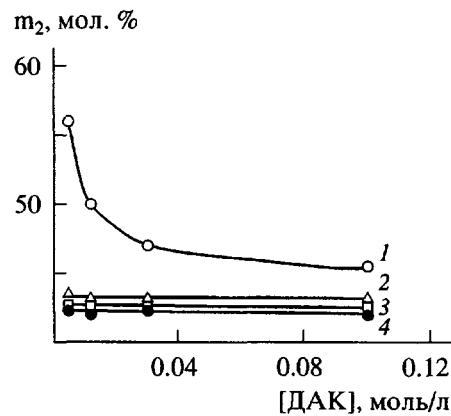


Рис. 2. Зависимость состава сополимера стирол–МАК, полученного из мономерной смеси состава 35 мол. % МАК–65 мол. % стирола от концентрации ДАК. 1 – в массе, 2 – диоксан, 3 – изопропанол, 4 – ДМСО; [растворитель] : [МАК] = 2; $T = 60^\circ\text{C}$.

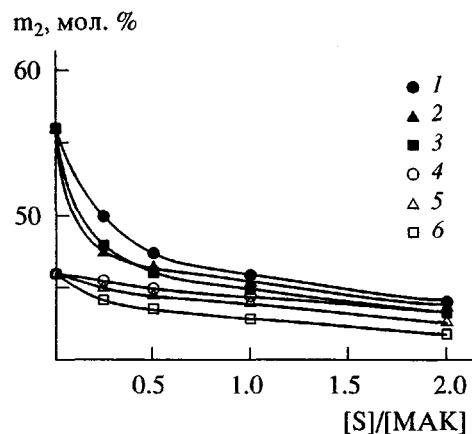


Рис. 3. Зависимость состава сополимера стирол–МАК, полученного из мономерной смеси состава 35 мол. % МАК–65 мол. % стирола от концентрации S диоксана (1, 4), изопропанола (2, 5) и ДМСО (3, 6). [ДАК] = 5×10^{-3} (1–3) и 0.1 (4–6) моль/л; $T = 60^\circ\text{C}$.

Мы полагаем, что все результаты, изложенные выше, касающиеся сополимеризации как в массе, так и в растворителе, могут быть интерпретированы исходя из "bootstrap" модели сополимеризации, т.е. с учетом избирательной сольватации растущих цепей. Во-первых, с позиций любой химической модели трудно объяснить, почему влияние растворителей, образующих водородные связи с МАК, на состав сополимера выражается с уменьшением его ММ. Во-вторых, как следует из таблицы, при сополимеризации в массе и в изопропаноле во многих случаях удовлетворительно выполняется условие $r_1 r_2 = \text{const}$, что является одним из признаков реализации "bootstrap" модели сополимеризации [3]. Последнее

вытекает из теории идеального "bootstrap" эффекта, когда $r_1 = r_1^0 \gamma$, $r_2 = r_2^0 / \gamma$ и, следовательно, $r_1 r_2 = r_1^0 r_2^0 = \text{const}$. В данном случае $r_1 r_2$ – эффективные, $r_1^0 r_2^0$ – истинные, определяемые лишь строением мономера, относительные активности; $\gamma = \frac{[M_1]/[M_2]}{[M_1^0]/[M_2^0]}$, где $[M_1]/[M_2]$ – эффективная, $[M_1^0]/[M_2^0]$ – задаваемая концентрация мономеров.

При сополимеризации в диоксане величина произведения $r_1 r_2$ также близка к постоянной, но заметно выше. Подобного рода эффекты отмечали для диоксана ранее, например при сополимеризации акриламида со стиролом в ряду рас-

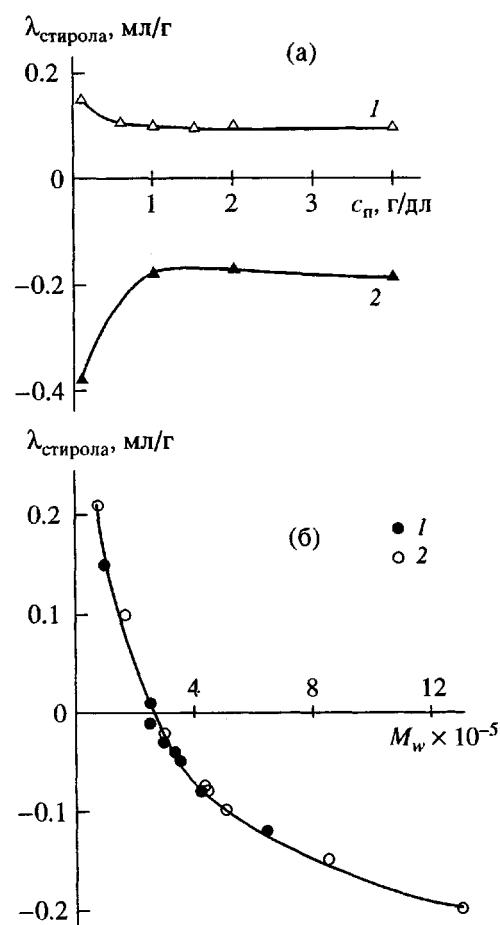


Рис. 4. Зависимости коэффициентов избирательной сольватации $\lambda_{\text{стирола}}$ фракций сополимеров, полученных из эквимольной мономерной смеси стирол–МАК при сополимеризации в массе от концентрации фракций сополимеров (а) и ММ (б). Значения $\lambda_{\text{стирола}}$ измерены в исходных мономерных смесях. а: 1 – $M_w = 1.6 \times 10^4$, $m_2 = 50$ мол. %, 2 – $M_w = 4.5 \times 10^5$, $m_2 = 56$ мол. %; б: концентрация растворов 0.01 г/мл, 1 – результаты работы [3], 2 – настоящее исследование.

творителей, образующих водородные связи [14]. Однако наиболее существенные доводы в пользу "bootstrap" модели могут быть получены лишь исходя из результатов прямых измерений коэффициентов избирательной сольватации.

Обратимся вначале к данным, относящимся к блочной сополимеризации. Ранее были измерены коэффициенты избирательной сольватации методами светорассеяния и равновесного диффузии в тройной системе 50 мол. % стирола–50 мол. % МАК–сополимер стирола и МАК, которая отвечает реакционной смеси в блочной сополимеризации [8]. В настоящей работе эти опыты были повторены с целью расширения диапазона ММ фракций и, кроме того, впервые определены коэффициенты избирательной сольватации брутто-сополимера, образующегося из смеси 35 мол. % МАК–65 мол. % стирола. Из рис. 4 следует, что для эквимольной смеси данные, полученные ранее и в этой работе, практически совпадают. Зависимость коэффициентов избирательной сольватации от ММ сополимера, образующегося из смеси 35 мол. % МАК–65 мол. % стирола (рис. 5), имеет аналогичный характер. В целом обе зависимости отражают причину изменения эффективных величин относительной активности мономеров и состава сополимера при сополимеризации в массе, инициируемой различным количеством инициатора. Из рис. 4 также следует, что коэффициенты избирательной сольватации высокомолекулярного и низкомолекулярного сополимеров не зависят от концентрации последнего в изученном интервале (1–4%).

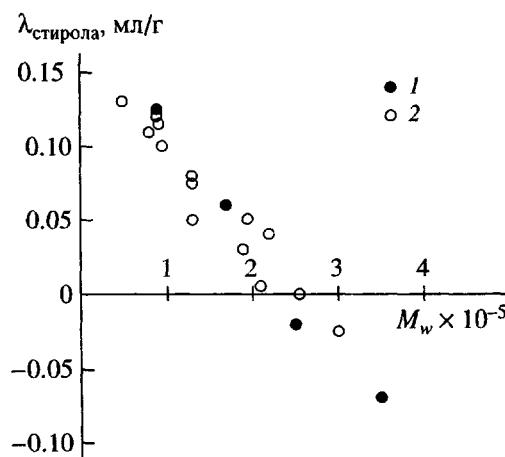


Рис. 5. Зависимость коэффициентов избирательной сольватации $\lambda_{\text{стирола}}$ от ММ сополимеров, полученных из мономерной смеси состава 35 мол. % МАК–65 мол. % стирола при сополимеризации в массе (1) и в диоксане (2). Значения $\lambda_{\text{стирола}}$ измерены в мономерных смесях того же состава, из которых получен сополимер; концентрация растворов сополимеров 0.01 г/мл.

Все отмеченное выше касалось двухкомпонентных растворителей, т.е. смеси мономеров. В отличие от них состав трехкомпонентного растворителя в общем случае не может быть определен рефрактометрическим методом, обычно используемом при изучении избирательной сольватации полимеров. Рассмотрим в качестве примера смесь стирол-МАК-диоксан, показатели преломления компонентов которой равны 1.5467, 1.4314 и 1.4233 соответственно. Сопоставление этих величин приводит к следующим выводам: уменьшение показателя преломления смешанного растворителя, находящегося в диализном равновесии с раствором сополимера в растворителе того же состава, указывает на преимущественную сольватацию сополимера стиролом.

В случае повышения показателя преломления растворителя выводы являются менее определенными – сополимер может избирательно сольватироваться как ненасыщенной кислотой, так и диоксаном или их смесью. Качественная оценка результатов диализа в соответствии с изложенным выше приводит к выводу, что низкомолекулярные сополимеры преимущественно сольватированы стиролом в трехкомпонентных растворителях, как и в двухкомпонентных (рис. 6). Другими словами, добавление к мономерной смеси стирол-МАК полярного растворителя не приводит к вытеснению стирола из сольватного слоя макромолекул сополимера. Значения коэффициентов избирательной сольватации и разницы инкрементов показателей преломления растворов сополимера после и до установления диализного равновесия (рис. 5 и 6) измерены в мономерных смесях, которые соответствуют условиям синтеза сополимеров ($0.1 \leq [\text{ДАК}] \leq 0.005$ моль/л, $0.5 \leq [\text{S}]/[\text{МАК}] \leq 2$).

Количественные расчеты в корректной форме могут быть выполнены лишь для системы стирол-АК-сополимер стирола и АК, в связи с чем она и была изучена в дополнение к основному объекту исследования (рис. 7), и в менее строгой форме для системы стирол-МАК-сополимер стирола и МАК. Это обусловлено тем, что для трехкомпонентного растворителя становится неопределенной величина $dn/d\phi$, часто определяемая как $(n_2 - n_1)$, т.е. через разность показателей преломления компонентов растворителя. И лишь в том случае, когда два компонента растворителя имеют практически одинаковый (n_D^{20} (АК) = 1.4224, n_D^{20} (диоксан) = 1.4233) или близкий показатель преломле-

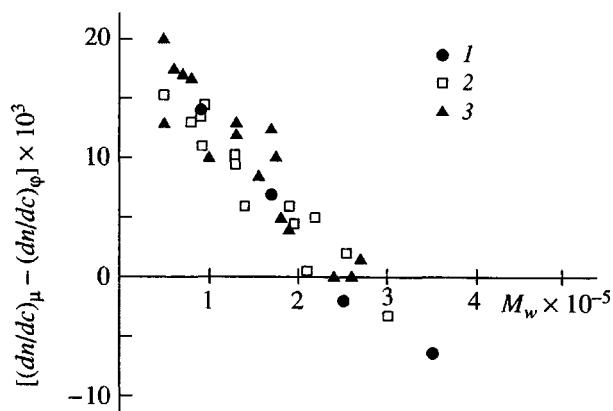


Рис. 6. Разница инкрементов показателей преломления растворов сополимеров различной ММ после $(dn/dc)_\mu$ и до $(dn/dc)_\phi$ установления диализного равновесия. Смеси, из которых получены сополимеры и в которых проведены измерения: 1 – 35 мол. % МАК-65 мол. % стирола; 2, 3 – то же с добавками диоксана и изопропанола, $0.5 \leq [\text{S}]/[\text{МАК}] \leq 2$.

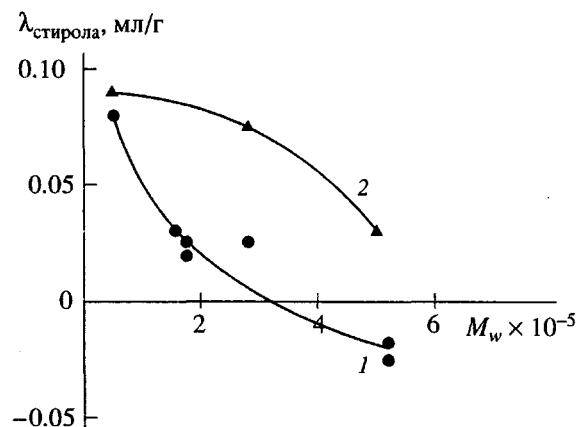


Рис. 7. Зависимость коэффициентов избирательной сольватации $\lambda_{\text{стирола}}$ фракций сополимера стирол-АК, полученного из мономерной смеси состава 20 мол. % АК-80 мол. % стирола от ММ и измеренных в мономерной смеси состава 20 мол. % АК-80 мол. % стирола (1), и той же смеси с добавками диоксана (2); [диоксан] : [АК] = 1.

ния (n_D^{20} (МАК) = 1.4314, n_D^{20} (диоксан) = 1.4233), величина $dn/d\phi$ становится определенной, и количественный расчет λ может быть проведен. В этом случае n_2 рассчитывается для смеси компонентов с близкими показателями преломления по аддитивной схеме; чем больше разница в величинах их показателей преломления, тем больше возможная систематическая ошибка в определении λ . Для системы стирол-МАК-диоксан-сополимер стирола и МАК она достигает 6%.

Из рис. 5 и 7 следует, что диоксан практически не влияет на величины $\lambda_{стирол}$ низкомолекулярных сополимеров и в целом на форму зависимос-ти λ -ММ для обоих сополимеров. Однако в отли-чие от двухкомпонентных растворителей, т.е. мономерных смесей, для трехкомпонентных отрицательные значения коэффициентов избира-тельной сольватации стирола нельзя рассматри-вать как равные по величине коэффициентам из-бирательной сольватации МАК или АК. Из рассмотренного выше следует, что они с равной вероятностью могут быть отнесены к избира-тельной сольватации МАК (АК), диоксана или их смеси любого состава.

Для интерпретации результатов сополимери-зации в соответствии с "bootstrap" моделью изложенное может быть сформулировано в виде двух существенных выводов.

1. Макромолекулы низкомолекулярного сопо-лимера при сополимеризации в массе и в диоксане (изопропаноле) преимущественно сольватированы стиролом.

2. Макромолекулы высокомолекулярного со-полимера при сополимеризации в массе преиму-щественно сольватированы МАК или АК; при сополимеризации в диоксане и изопропаноле с одинаковой вероятностью (с позиций равновес-ного диализа) могут быть преимущественно соль-ватированы ненасыщенной кислотой или раство-рителем.

С учетом первого легко объясняется вырож-дение эффекта "растворителя" в присутствии больших количеств инициатора и вырождение эф-фекта "инициатора" при сополимеризации в рас-творителе, понижающем ММ сополимера. Во всех случаях образуется низкомолекулярный сополи-мер, преимущественно сольватированный стиролом. Второе позволяет скорректировать возмож-ный механизм известного эффекта уменьшения активности ненасыщенных кислот в среде раство-рителей, образующих водородные связи, который традиционно связывали с разрушением димеров ненасыщенных карбоновых кислот растворите-лем [5, 6]. Как следует из этих работ, растворите-ли, образующие водородные связи, существенно изменяют состав лишь достаточно высокомоле-кулярных сополимеров, изначально в мономер-ных смесях преимущественно сольватированных МАК. В связи с этим можно допустить, что для таких сополимеров эффект растворителя в ос-

новном обусловлен вытеснением МАК из соль-ватного слоя. Данные рис. 7 позволяют предполо-жить также возможность вытеснения неполярного стирола полярными растворителями из раствора в сольватные слои. Таким образом, все характер-ные особенности, отличающие сополимериза-цию стирола с МАК могут быть интерпретированы с позиции "bootstrap" модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klumperman B., O'Driscoll K.F. // Polymer. 1993. V. 34. № 5. P. 1032.
2. Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10/11. P. 331.
3. Semchikov Yu.D. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1996. V. 111. P. 317.
4. Рябов А.В., Семчиков Ю.Д., Славницкая Н.Н. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 4. С. 822.
5. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Ком-плексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. С. 256.
6. Plochocka K. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1981. V. 20. № 1. P. 67.
7. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Бул-гакова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
8. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.Ye., Bul-gakova S.A., Sherstyanykh V.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 883.
9. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966.
10. Крецков А.П., Быкова Л.Н., Казерян Н.А. Титро-вание неорганических и органических соединений в неводных растворах. М.: Высшая школа, 1965. С. 200.
11. Uhan H.U., Bhargava G.S. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. № 7. P. 465.
12. Gargallo L., Radic D., Katime J.A. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 4. P. 704.
13. Булгакова С.А., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Славницкая Н.Н., Семчиков Ю.Д. // Физикохимия процессов синтеза и свойства полимеров: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1988. С. 20.
14. Minsk L.M., Kotlarchic C., Darlak R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 2. P. 353.

The Bootstrap Model of Copolymerization and the Effect of Solvent in Styrene–Methacrylic Acid System

S. D. Zaitsev*, T. E. Knyazeva**, I. B. Myasnikova**,
Yu. D. Semchikov*, and L. A. Smirnova*

* Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 630600 Russia

** Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—It was found that when the radical copolymerization of styrene with methacrylic acid is carried out in bulk, the composition of the copolymer and the effective reactivity ratios r_1 and r_2 depend on the concentration of AIBN used as the initiator, while in the solvent copolymerization, this effect is not observed. An increase in the AIBN concentration leads to a degenerate effect of the solvents forming hydrogen bonds on the copolymer composition. The experimental data are interpreted within the framework of the Bootstrap model of copolymerization taking into account the coefficients of preferential solvation of macromolecules determined by equilibrium dialysis.