

УДК 541.64:547.538(141+391)

ЭФФЕКТ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ И СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В МАССЕ И В РАСТВОРИТЕЛЕ¹

© 2000 г. М. О. Пастухов*, А. А. Туршатов*, С. Д. Зайцев*, Н. А. Копылова*,
Ю. Д. Семчиков*, Г. А. Воскобойник**

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

**Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 29.07.99 г.

Принята в печать 11.10.99 г.

При сополимеризации в массе и *n*-бутиловом спирте состав сополимера винилацетата с N-винилпирролидоном зависит от концентрации ДАК. Изменения в составе сополимера находятся в соответствии с зависимостью коэффициентов избирательной сольватации макромолекул сополимера от ММ. Для сополимера начальной конверсии, полученного в растворителе, характерно широкое распределение по составу. При сополимеризации в *n*-бутиловом спирте $r_1 < 1$, $r_2 < 1$, значение произведения $r_1 r_2$ существенно меньше по сравнению с сополимеризацией в массе, что свидетельствует об усилении тенденции к чередованию мономерных звеньев. При сополимеризации стирола с метакриловой кислотой в среде диоксана, в отличие от процесса в массе, состав сополимера не зависит от ММ; сополимер начальной конверсии имеет узкое распределение по составу. С использованием пленочных весов Лэнгмюра показано, что изотермы поверхностного давления мономолекулярных слоев сополимеров стирола с метакриловой кислотой, полученные в массе и в диоксане, существенно отличаются при использовании водной подложки с рН 10. Наблюдаемые различия объяснены широким распределением по составу сополимеров начальной конверсии, полученных в массе, и узким – в случае сополимеризации в растворителе.

В течение длительного времени эффекты, связанные с зависимостью состава сополимера от ММ и обусловленные влиянием ММ на коэффициенты избирательной сольватации макромолекул мономерами, изучали при сополимеризации в массе [1–3]. Параллельно в исследованиях ряда авторов, начало которым положила работа Harwood [4], изучали влияние избирательной сольватации преимущественно на микроструктуру сополимера при сополимеризации в растворителе. Эти работы нашли отражение в обзоре [3]. Из из-

ложенного следует, что на данном этапе актуальны исследования по сравнительному изучению эффектов избирательной сольватации при сополимеризации в массе и в растворителе одних и тех же систем. В настоящей работе сопоставлено влияние растворителя на эффекты избирательной сольватации при сополимеризации двух мономерных пар: стирола с метакриловой кислотой (МАК) и винилацетата (ВА) с N-винилпирролидоном (ВПД). Нами предпринята попытка выявить влияние эффектов избирательной сольватации, реализующихся в процессе синтеза, на физические свойства образующегося сополимера.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания (код проекта 95-0-9.3-314) и программы “Университеты России”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед использованием мономеры подвергали очистке. Стирол, ВПД и ВА сушили CaH_2 и перегоняли: ВА – при атмосферном, стирол и ВПД – при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 35^\circ\text{C}/0.8$ кПа для стирола, $T_{\text{кип}} = 92^\circ\text{C}/2$ кПа для ВПД). МАК очищали от воды трехкратным перемораживанием и перегоняли при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 54^\circ\text{C}/1.0$ кПа). Используемые растворители и инициатор ДАК очищали в соответствии с общепринятыми методиками [5]. Чистоту стирола, ВПД, ВА и растворителей контролировали хроматографически, МАК – рефрактометрически ($n_{20}^D = 1.4312$), содержание основного вещества составляло 99.8 % для стирола и ВПД и 99.5 % для ВА.

Радикальную сополимеризацию стирола с МАК проводили в массе и в диоксане (ДО) при 60°C , ВА с ВПД – в массе и *n*-бутиловом спирте (БС) при 70°C . Иницирование осуществляли ДАК. Исходные реакционные смеси предварительно очищали трехкратным перемораживанием в вакууме. При достижении нужной конверсии ампулы-дилатометры извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом для прекращения реакции. Сополимеры стирола и МАК начальной конверсии очищали трехкратным переосаждением гексаном из смеси ацетон–этанол (1 : 1 по объему), сополимеры ВА–ВПД – трехкратным переосаждением петролейным эфиром из изопропилового спирта. Все сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре.

Фракционирование сополимеров стирол–МАК проводили методом дробного осаждения [6], сополимеров ВА–ВПД – методом перекрестного осаждения [7]. Состав сополимеров стирол–МАК определяли по содержанию карбоксильных групп методом кондуктометрического титрования, состав сополимеров ВА–ВПД – по содержанию азота методом Кьельдаля. Значения ММ сополимеров ВА–ВПД получали осмотическим методом, стирол–МАК – вискозиметрическим после их предварительного метилирования диазометаном. Коэффициенты избирательной сольватации для систем мономер-1–мономер-2–сополимер и мономер-1–мономер-2–растворитель–сополимер определяли методом равновесного диализа в сочетании с дифференциальной рефрактометрией. Порядок расчета и измерения коэффициентов избирательной сольватации обсужден в работе [8]. Величину относительных активностей мономеров определяли модифицированным методом Джоши–Капура [9].

Изотермы поверхностного давления получали на приборе ЦИДНП (принцип работы и детали уст-

ройства которого подробно изложены ранее [10]). Методика измерений приведена в работе [11]; характерная особенность методики заключается в том, что с целью приближения к равновесным условиям формирования адсорбционных слоев использовали дискретный режим работы (с периодической остановкой подвижного барьера на 10 мин перед каждым измерением). В качестве рабочих подложек использовали 0.1 М раствор NaCl и раствор КОН в воде со значением pH 10. Температура опыта составляла $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Растворителем сополимеров служила смесь хлороформ–ДО (1 : 3). Рабочие концентрации сополимеров составляли 2 мг/л. Раствор наносили на поверхность воды микрошприцом на 10 мкл. До начала измерения поверхность с нанесенным сополимером выдерживали в течение 15 мин для удаления растворителя. Для характеристики изотерм поверхностного давления использовали следующие параметры: A_0 , характеризующий площадь, занимаемую мономерным звеном в плотноупакованном монослое, и π' , отражающий устойчивость монослоя. Параметр A_0 определяли экстраполяцией линейного участка π/A -изотермы (на ее первом подъеме) к нулевому давлению, параметр π' соответствует поверхностному давлению перехода к области плато.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризация винилацетата с N-винилпирролидоном

На рис. 1 представлены кривые состава сополимера, отвечающие сополимеризации ВА с ВПД в массе и БС при различных концентрациях инициатора. Общий вывод состоит в том, что в данном случае состав сополимера и относительные активности мономеров (табл. 1) зависят как от концентрации инициатора, так и от присутствия БС.

Эффект инициатора обусловлен зависимостью коэффициента избирательной сольватации от ММ сополимера. Такая зависимость экспериментально установлена нами для тройных систем, моделирующих реакционные смеси при сополимеризации в массе: стирол–МАК – сополимер стирола и МАК [1], стирол – акрилонитрил – сополимер стирола и акрилонитрила [1], ВА–ВПД – сополимер ВА и ВПД [12]. Во всех случаях с изменением ММ фракций сополимера наблюдалась инверсия, т.е. смена знака коэффициента избирательной сольватации. В случае последней системы низкомолекулярные фракции ($M < 10^5$) избирательно сольватированы ВА, высокомолекулярные – ВПД. Направление изменения состава сополимера ВА–ВПД, полученного в массе при разных концентрациях

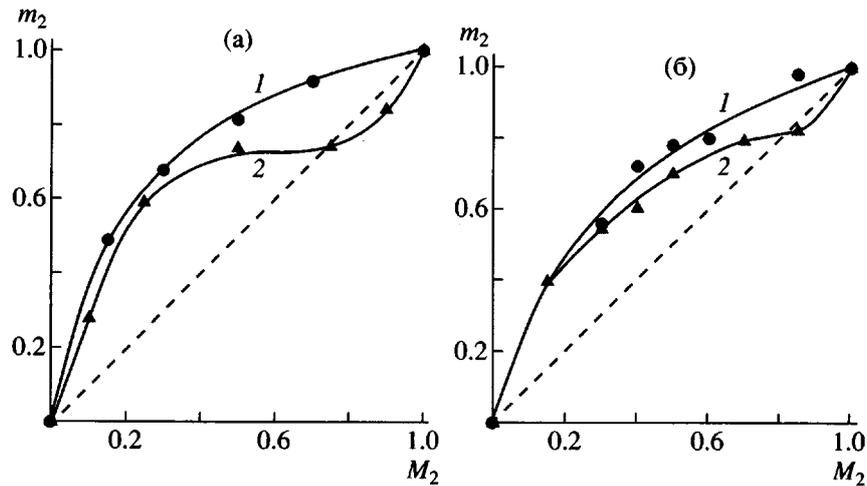


Рис. 1. Кривые состава сополимера ВА – ВПД при сополимеризации в массе (1) и в присутствии ВС (2), [ДАК] = 0.001 (а) и 0.01 моль/л (б). $T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{BC}] : ([\text{ВА}] + [\text{ВПД}]) = 1$, конверсия 5%. M_2, m_2 – содержание ВПД в мономерной смеси и в сополимере соответственно.

инициатора, полностью согласуется с отмеченной выше закономерностью. Следовательно, влияние растворителя на состав сополимера в значительной степени связано с зависимостью коэффициента избирательной сольватации от ММ. Этот вывод подтверждают значения коэффициентов избирательной сольватации, которые были измерены для систем ВА–ВПД – сополимер ВА с ВПД и ВА–ВПД–ВС – сополимер ВА с ВПД. В данном случае использовали валовый сополимер начальной конверсии, образующийся из эквимольной мономерной смеси при сополимеризации в массе и ВС при [ДАК] = 0.01 моль/л, для которых получено $\lambda_{\text{ВПД}} = 0.04$ и -0.24 г/мл. Значение первой величины заметно ниже по сравнению с тем, что мы находили ранее [12]. Это обусловлено следующим: в предыдущем случае измерения проводили на фракциях сополимеров, а в данном случае – на валовых образцах начальной конверсии. Большая разница в абсолютных значениях коэффициентов избирательной сольватации в первую очередь объясняется, по нашему мнению, различной ММ сополимеров, образующихся при сополимеризации в массе и в спирте. Осмотическим методом установлено, что при сополимеризации в массе эквимольной мономерной смеси ВА – ВПД при концентрации ДАК 0.01 моль/л значение M_n составляет 4×10^5 , тогда как при сополимеризации той же смеси в спирте (50%-ная концентрация сомономеров) она имеет значение 1.23×10^5 . Образование относительно низкомолекулярного сополимера при сополимеризации ВА – ВПД(M_2) в ВС

характерно для всей области составов мономерных смесей.

M_2	0.3	0.5	0.7	0.85
$M_n \times 10^5$	0.86	1.23	2.17	2.42

Найденные значения коэффициентов избирательной сольватации означают, что при сополимеризации в массе в валовом сополимере преобладает сольватация макромолекул N-винилпирролидоном, в *n*-бутиловом спирте – винилацетатом или *n*-бутиловым спиртом. Неоднозначность последнего вывода связана с особенностями определения абсолютных значений коэффициентов избирательной сольватации в трехкомпонентных растворителях [8]. Несмотря на это, знак и величина коэффициентов избирательной сольватации позволяют объяснить одну из причин обогащения сополимера, полученного в массе, звеньями ВПД.

Эффект избирательной сольватации не может определять все особенности сополимеризации ВА с ВПД, в частности S-образный характер кривых состава сополимера, который характерен для сополи-

Таблица 1. Значения относительных активностей мономеров при сополимеризации ВА (r_1) с ВПД (r_2) в массе и ВС. $[\text{BC}] : ([\text{ВА}] + [\text{ВПД}]) = 1$, $T = 70^{\circ}\text{C}$

[ДАК], моль/л	r_1	r_2	r_1	r_2
	в массе		в ВС	
0.001	0.18	4.65	0.08	0.90
0.01	0.25	3.00	0.15	0.70

Таблица 2. Влияние донорно-протонных растворителей на радикальную сополимеризацию ВПД с ВА

Растворитель	pK	$\Delta\nu_{C=O}^*$, см ⁻¹	$e_{ВПД}$	r_1r_2
ClCH ₂ COOH [13]	2.86	50	+2.5	0.0005
CH ₃ COOH	4.75	36	+1.8	0.020
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	18.5	12	+1.3	0.089
Нет	–	0	–0.8	0.790

* $\nu_{C=O}$ ВПД составляет 1707 см⁻¹.

меризации этой мономерной пары в присутствии БС при всех концентрациях инициатора. Известно, что подобный характер кривых состава, как и значения относительных активностей, меньше нуля, свидетельствует о тенденции к чередованию мономерных звеньев, которая обычно проявляется при сополимеризации мономеров с противоположной поляризацией двойной связи. В обычных условиях, т.е. при сополимеризации ВА с ВПД в массе или в инертных растворителях для ВПД, как и для ВА, характерно значение параметра e , меньшее нуля. Однако, как нами показано в работе [13], при сополимеризации ВПД в донорно-протонных средах происходит глубокая перестройка π -электронной структуры этого мономера, результатом которой является изменение направления поляризации двойной связи и, следовательно, изменение знака параметра e , косвенным признаком которого является смещение полосы поглощения $\nu_{C=O}$ ВПД. В связи с этим данные настоящей работы рассматриваются нами далее в сочетании с результатами [13], где изучали сополимеризацию ВА с ВПД в среде сильных доноров протона – уксусной и хлоруксусной кислотах. Величину параметра e рассчитывали по уравнению

$$-(e_1 - e_2)^2 = \ln(r_1 r_2)$$

В таком случае удастся определить значение параметра e , определяемое истинной реакционной способностью мономеров и радикалов роста в данных условиях, поскольку коэффициенты избирательной сольватации в произведении истинных относительных активностей сокращаются [3]. В работе [13] значения параметра e определяли другим методом по результатам сополимеризации ВПД с двумя мономерами, поэтому они отличаются от рассчитанных вновь. Однако знак параметра e , отражающий направление поляризации двойной

связи, как и их зависимость от pK растворителя, остаются, разумеется, теми же.

В табл. 2 приведены данные по сдвигу полосы $\nu_{C=O}$ ВПД, pK растворителя, величины параметра e и значения произведения относительных активностей мономеров r_1r_2 при сополимеризации ВА с ВПД в растворителях – донорах протона. Отсюда следует закономерный вывод о том, что при сополимеризации ВА с ВПД в донорно-протонных растворителях, включая БС, значения произведения r_1r_2 уменьшаются с понижением величины pK растворителя, что свидетельствует о возникновении эффекта чередования мономерных звеньев – тем большего, чем ниже pK растворителя. Таким образом, можно считать доказанным, что при сополимеризации ВА с ВПД в присутствии БС сочетаются эффекты комплексно-радикальной сополимеризации и избирательной сольватации. Как известно [14], в последнем случае сополимеры обладают повышенной композиционной неоднородностью вследствие зависимости коэффициента избирательной сольватации макромолекул от ММ. Ранее все примеры такой неоднородности, получившей название градиентной, были выявлены для сополимеров, полученных при сополимеризации в массе. Представляло принципиальный интерес выявить наличие данного эффекта при сополимеризации в растворителе. С этой целью сополимер, синтезированный до малой конверсии из эквимольной смеси ВА и ВПД в БС ([БС] : ([ВА] + [ВПД]) = 1) при концентрации ДАК 0.01 моль/л, был подвергнут фракционированию.

Из кривых распределения по составу, приведенных на рис. 2 видно, что разброс по составу фракций для этого сополимера достигает 15 мол. %, тогда как статистическая неоднородность по составу для сополимеров близкой ММ (порядка 10^5) должна приводить к отличию в составе фракций, не превышающему 5 мол. %. Для ряда фракций, содержащих относительно большое количество сополимера, были определены осмотическим методом значения ММ. Как видно из рис. 3, существует однозначная корреляция между составом и ММ фракций, причем, как и в случае сополимеризации ВА с ВПД в массе, содержание ВПД возрастает с увеличением ММ фракций. Таким образом, при сополимеризации ВА с ВПД в растворителе наблюдаются основные признаки динамического эффекта избирательной сольватации – зависимость состава сополимера от ММ и концентрации инициатора, а также повышенная неоднородность сополимеров малой конверсии.

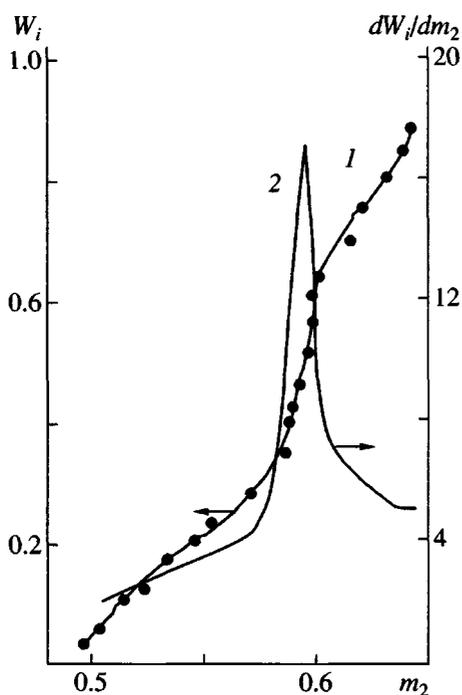


Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по составу образцов сополимера ВА – ВПД, полученного в присутствии БС из эквимольной мономерной смеси. $[DAK] = 0.01$ моль/л, $T = 70^\circ C$, $[BC] : ([BA] + [ВПД]) = 1$, конверсия 5 %, m_2 – мольная доля звеньев ВПД в сополимере.

Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой

Влияние растворителей на сополимеризацию стирола с МАК в широком интервале концентраций инициатора ДАК было всесторонне изучено

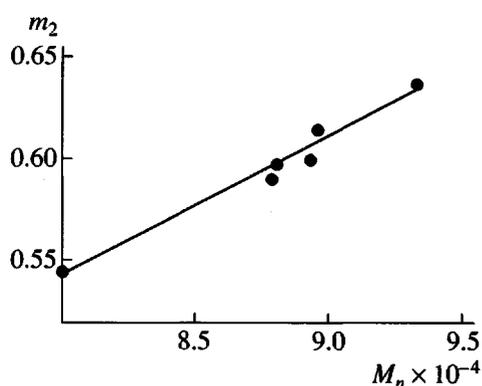


Рис. 3. Зависимость состава фракций сополимера ВА – ВПД, полученного в присутствии БС из эквимольной мономерной смеси, от среднечисловой ММ. $[DAK] = 0.01$ моль/л, $T = 70^\circ C$, $[BC] : ([BA] + [ВПД]) = 1$, конверсия 5 %, m_2 – содержание ВПД в сополимере.

в недавней работе [8]. Обнаруженные явления в основном интерпретированы с позиции модели сополимеризации, предусматривающей влияние избирательной сольватации на состав сополимера. Один из существенных результатов этой работы состоял в том, что было обнаружено вырождение эффекта влияния инициатора на состав сополимера при сополимеризации стирола с МАК в растворителях, образующих водородные связи, – в ДО, ДМСО, изопропиловом спирте. В настоящей работе данный эффект более подробно изучен на примере сополимеризации стирола с МАК в присутствии ДО.

Упомянутый выше результат позволяет предположить, что при сополимеризации в ДО широкое распределение по составу сополимера начальной конверсии, обусловленное зависимостью состава сополимера от ММ, будет также вырождаться. Из рис. 4 видно, что при сополимеризации стирола с МАК в присутствии ДО зависимость состав – ММ сополимера вырождается с увеличением концентрации растворителя. На рис. 5 приведены экспериментальные кривые распределения сополимеров стирол–МАК, полученных в массе и в растворителе, а также теоретическая кривая распределения сополимера стирол–ММА [15], отражающая статистическую неоднородность. Известно, что при сополимеризации стирола с ММА эффекты избирательной сольватации отсутствуют; кроме того, значения относительных активностей достаточно близки к тем, которые наблюдаются при сополимеризации стирола с МАК. Из рис. 5 видно, что распределение по составу при сополимеризации в растворителе становится практически столь же узким, как и распределение, обусловленное статистической неоднородностью. О существенно более

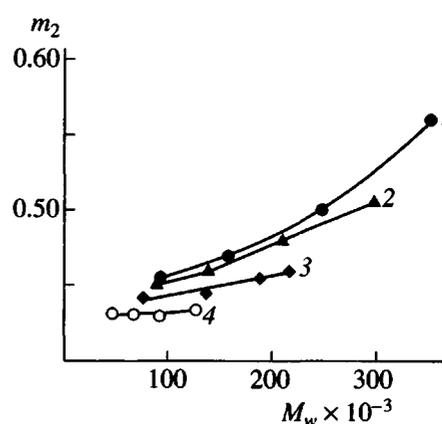


Рис. 4. Зависимость от ММ состава сополимера, полученного из мономерной смеси МАК – стирол состава 35 : 65. 1 – в массе, 2–4 – в ДО при соотношении $[ДО] : [МАК] = 0.25$ (2), 1.00 (3) и 2.00 (4); конверсия 5 %, $T = 60^\circ C$; m_2 – мольная доля звеньев МАК в сополимере.

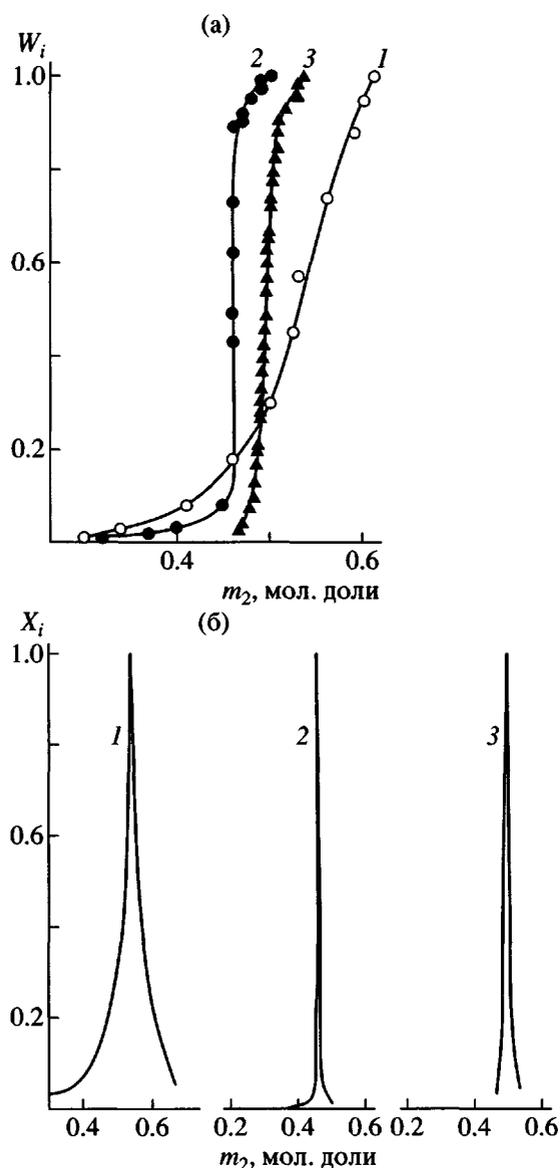


Рис. 5. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения по составу образцов сополимеров стирол-МАК (1, 2) и стирол-ММА (3); $M_2 = 0.35$ (1, 2) и 0.51 (3); 1, 3 – сополимер получен в массе, 2 – в ДО ([ДО] : [МАК] = 1); конверсия 5%, $T = 60^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.005 моль/л, 3 – по данным работы [15]. M_2, m_2 – содержание МАК или ММА в мономерной смеси и в сополимере.

низкой композиционной неоднородности сополимера, полученного в растворителе, свидетельствуют значения дисперсии распределения σ^2 , которые равны 0.0027 и 0.0004 для сополимеризации в массе и растворителе соответственно.

Из изложенного следует, что, в отличие от сополимеризации ВА с ВПД, при сополимеризации стирола с МАК в растворителе могут быть получены сополимеры начальной конверсии с узким

распределением по составу без градиентной составляющей композиционной неоднородности.

Следующая часть работы посвящена доказательству независимым методом существенно различной неоднородности по составу сополимеров стирола с МАК начальной конверсии, полученных в массе и в растворителе. Были изучены свойства монослоев Лэнгмюра сополимеров различного состава, синтезированных в разных условиях. Изотермы поверхностного давления шести образцов представлены на рис. 6. Видно, что при рН подложки, равной 10, в двух случаях из трех изотермы поверхностного давления существенно отличаются для образцов сополимеров, которые синтезированы в массе и в растворителе. При использовании нейтральных подложек, ионная сила которых стабилизирована добавками NaCl, изотермы поверхностного давления образцов сополимеров, полученных в разных условиях, практически не отличаются. Столь сильный эффект подложки связан с тем, что в первом случае карбоксильные группы недиссоциированы, а во втором – полностью ионизированы. Следовательно, гидрофильный характер звеньев МАК и сродство к воде гораздо ярче выражены в последнем случае.

Для объяснения причины зависимости характеристик мономолекулярных слоев сополимеров стирола с МАК от условий их синтеза мы использовали в качестве базовой зависимость параметров π' и A_0 от состава сополимеров при сополимеризации в ДО. Согласно данным, изложенным выше, они имеют максимально возможную для статистического сополимера композиционную однородность. Как видно из приведенных ниже данных, поверхностное давление π' сополимеров сильно зависит от состава, возрастая с уменьшением содержания МАК в сополимере.

Содержание звеньев МАК в сополимере, мол. %	22	34	49
π' , мН/м	11.9	13.2	3.2
A_0 , м ² /мг	0.98	0.97	0.82

Крайне низкая величина параметра π' для эквимольного сополимера свидетельствует о неустойчивости образуемого им мономолекулярного слоя. Причина этого заключается в том, что в силу очень высокого сродства к воде ионизированной карбоксильной группы, оптимальный (с точки зрения образования устойчивого мономолекулярного слоя на границе раздела) гидрофильно-липофильный баланс сдвинут в сторону образцов сополимера с меньшим по сравнению с эквимольным содержанием МАК. Для эквимольного состава образца преобладает гидрофильная состав-

ляющая, что проявляется в повышенной склонности фрагментов макромолекул к миграции в водную фазу. Об этом же свидетельствует характер зависимости A_0 от состава сополимера.

Такая площадь минимальна для эквимольного сополимера, полученного в растворителе. Учитывая преобладание гидрофильной составляющей гидрофильно-липофильного баланса, данный факт, в соответствии с общепринятыми представлениями, можно объяснить частичным погружением в водную фазу участков цепей, обогащенных звеньями МАК. Действительно, если в том же самом эквимольном сополимере, полученном в растворителе, практически все макромолекулы имеют неоптимальный гидрофильно-липофильный баланс, то в сополимере, полученном в массе, в силу наличия распределения по составу, значительная часть макромолекул с меньшим по сравнению с эквимольным содержанием МАК, имеет гидрофильно-липофильный баланс оптимальный или близкий к нему, что должно привести и приводит (рис. 6) к большим значениям π' и A_0 . Аналогична ситуация с образцами сополимера, содержащими 34 мол. % МАК. В случае сополимера, содержащего 22 мол. % МАК, картина принципиально иная: существенные отличия в изотермах поверхностного давления сополимеров, полученных в массе и в растворителе, отсутствуют, что может свидетельствовать о близком к оптимальному гидрофильно-липофильному балансу фракций обоих сополимеров. Из изложенного можно заключить, что гидрофильно-липофильным балансом, близким к оптимальному, обладают фрагменты цепей, содержащие два-четыре звена стирола на одно звено ионизованной МАК.

Таким образом, при сополимеризации двух систем, для которых характерен значительный динамический эффект избирательной сольватации при сополимеризации в массе, в одном случае (система стирол-МАК) этот эффект вырождается. В соответствии с современными представлениями о природе динамического эффекта избирательной сольватации в сополимеризации [3], это означает, что с увеличением ММ макромолекул их термодинамическое сродство к растворителю и, следовательно, коэффициент избирательной сольватации должны изменяться незначительно. Подтверждением такого предположения могут явиться результаты исследования зависимостей величин вторых вириальных коэффициентов A_2 от ММ сополимеров в их растворах – трехкомпонентных растворителях, измерение которых начато в нашей лаборатории.

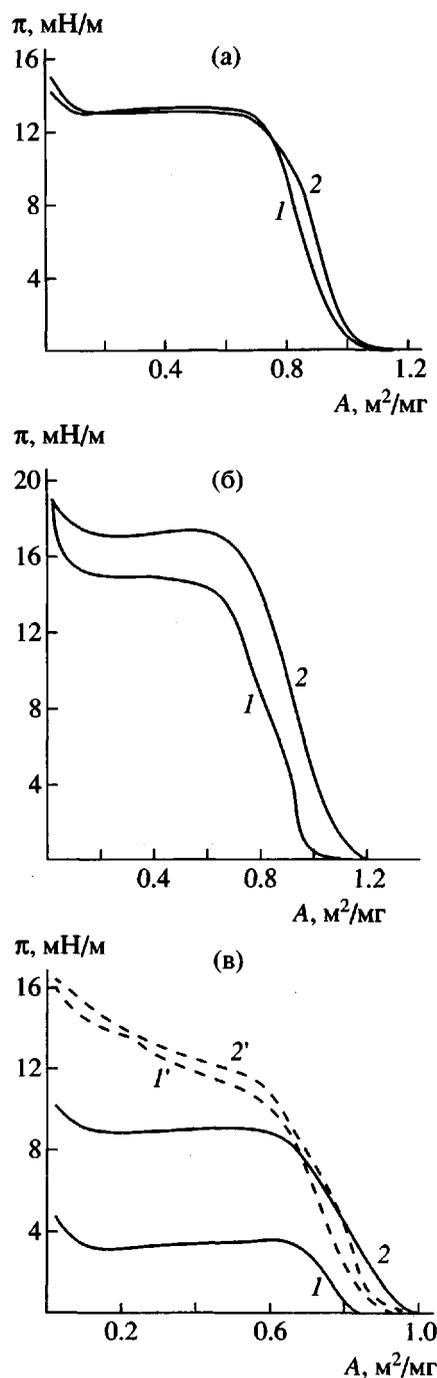


Рис. 6. Изотермы поверхностного давления сополимеров стирол – МАК, полученных в присутствии ДО (1, 1') и в массе (2, 2'); подложка с рН 10 (1', 2' – подложка 0.1 М раствор NaCl). Содержание МАК в сополимере 22 (а), 34 (б) и 49 мол. % (в).

Авторы выражают благодарность А.И.Бону (АО "Владипор", г. Владимир) за предоставленные мембраны марки УПМ-20 для проведения равновесного диализа и осмотических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.Ye., Bulgakova S.A., Sherstyanykh V.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 883.
2. Semchikov Yu.D. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1996. V. 111. P. 317.
3. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 734.
4. Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10/11. P. 331.
5. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966.
6. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Булгакова Т.Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
7. Агасандян В.А., Кудрявцева Л.Г., Литманович А.Д., Штерн В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 12. С. 2634.
8. Зайцев С.Д., Князева Т.Е., Мясникова И.Б., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1271.
9. Joshi R.M., Kapur S.L. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 10. P. 259.
10. Абраменко Ю.М., Абрамзон А.А., Бенинг Г.П., Лешенко Ж.Я. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 122.
11. Туршатов А.А., Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1238.
12. Semchikov Yu.D., Slavitskaya N.N., Smirnova L.A., Sherstyanykh V.I., Sveshnikova T.G., Borina T.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. N 8. P. 889.
13. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кашаева В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 381.
14. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Kopylova N.A., Izvolenskii V.V. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 10. P. 1213.
15. Teramachi S., Kato Y. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 1. P. 54.

Effect of Preferential Solvation in the Radical Copolymerization of Vinyl Acetate with N-Vinylpyrrolidone and Styrene with Methacrylic Acid in Bulk and Solution

M. O. Pastukhov*, A. A. Turshatov*, S. D. Zaitsev*, N. A. Kopylova*, Yu. D. Semchikov*, and G. A. Voskoboinik**

*Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

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

Abstract—It was demonstrated that, in the copolymerization in bulk and in a solution of *n*-butyl alcohol, the composition of vinyl acetate copolymer with N-vinylpyrrolidone depends on the concentration of AIBN. A variation in the copolymer composition agrees with the dependence of the coefficients of the preferential solvation of the copolymer macromolecules on their molecular mass. A copolymer synthesized by the solution copolymerization and isolated at the initial stage of the process is characterized by a wide distribution with respect to composition. When copolymerization is performed in *n*-butyl alcohol, $r_1 < 1$, $r_2 < 1$, and the $r_1 r_2$ product is significantly smaller compared to the bulk copolymerization. This fact suggests an enhanced tendency toward alternation of the monomer units. In the copolymerization of styrene with methacrylic acid in dioxane, unlike bulk copolymerization, the copolymer composition is independent of the molecular mass; the copolymer isolated at a small conversion has a narrow composition distribution. Using the film Langmuir balance, it was shown that the surface pressure isotherms of the monomolecular layers of the styrene–methacrylic acid copolymer synthesized in bulk and in dioxane appreciably differ when water with pH 10 is used as a support. The observed differences are explained by the wide composition distribution of the copolymers prepared by the bulk copolymerization and isolated at low conversions and by the narrow distribution in the case of solution copolymerization.