

УДК 691.175:678.747:547.665:547.728

С. И. СОХИНА, Н. Ю. МАКСИМОВ

ГООУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ПАРАМЕТРЫ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТИРОЛА В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Аннотация. Для описания закономерностей полимераналогичных превращений при модификации сополимеров аминостиролов были определены параметры микроструктуры сополимеров в зависимости от состава исходной мономерной смеси, относительные активности сомономеров в изучаемых системах; выявлен характер распределения звеньев по микроблокам в макромолекулах полученных сополимеров. Это создало возможность целенаправленной химической модификации аминосодержащих полистиролов с целью получения структурно-окрашенных полимеров и полимерных ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: полимераналогичные превращения, модификация полимеров, микроструктура сополимеров, структурно-окрашенные полимеры.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

По мере возрастания потребности в окрашенных изделиях в промышленности и в повседневной жизни все более остро встает вопрос получения полимеров, окрашенных в структуру, которые обладают более высокой конкурентноспособностью, повышенной стойкостью к выцветанию при действии различных факторов. Химическая модификация полимеров по активным функциональным группам предполагает введение в их макромолекулы, в частности макроцепи полистирола, реакционно-способной аминогруппы, что позволяет подвергнуть их структурным превращениям.

Данные исследования являются продолжением ранних работ по количественному изучению реакций образования полиаминостиролов и их сополимеров [1, 2].

Поскольку окрашенные в структуре полимеры имеют большое практическое значение, могут быть использованы для окрашивания бетонных конструкций, представилось целесообразным изучить параметры микроструктуры исходных сополимеров, так как глубина окрашивания полимеров определяется не только степенью превращения сополимеров, но и их составом, характером распределения звеньев.

Целью работы является определение параметров микроструктуры сополимеров аминостиролов со стиролом и бутилметакрилатом в зависимости от состава исходной мономерной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

О составе сополимеров в системах: м-аминстирол (МАС) – стирол(СТ); п-аминстирол (ПАС) – стирол(СТ); п-аминстирол (ПАС) – бутилметакрилат (БМ) судили по данным, найденным из зависимости показатель преломления – состав мономерной смеси, не вступившей в сополимеризацию к моменту ее прекращения до 10 % конверсии. Пользуясь тем, что правила объемной аддитивности хорошо выполняются, определяли объемную долю аминостирола в оставшейся мономерной смеси после отделения от нее сополимера.

Данные о составе сополимеров аминостиролов со стиролом (табл.) показывают, что при любых соотношениях мономеров сополимеры всегда обогащены звеньями более активных изомеров аминостиролов, причем в большей степени звеньями м-аминостирола.

Таблица – Сополимеризация аминостиролов (M_1) со стиролом (M_2) и бутилметакрилатом (M_2)

$[M_1] / [M_2] = F$			$[m_1] / [m_2] = f$		
МАС – СТ:	ПАС – СТ:	ПАС – БМ:	МАС – СТ:	ПАС – СТ:	ПАС – БМ
0,109	0,109	0,185	0,344	0,231	0,451
0,418	0,420	0,299	0,890	0,706	0,618
0,976	0,980	0,302	1,660	1,381	0,859
2,279	2,289	3,082	3,504	2,663	1,475
3,903	3,926	4,000	5,329	4,348	2,195
		5,579			3,016

Полученные данные позволили рассчитать константы сополимеризации r_1 и r_2 сомономеров в изучаемых системах по методу [3]; при этом используются отношения мольных концентраций сомономеров в исходной смеси $[M_1] / [M_2] = F$ и отношение мольных концентраций сомономеров, перешедших в сополимер $[m_1] / [m_2] = f$.

Из интегрального уравнения этого метода [3] вытекает уравнение (1):

$$F / f(f - 1) = F^2 r_1 / f - r_2, \quad (1)$$

переменными в котором являются $y_i = F_i / f_i (f_i - 1)$ и $x_i = F_i^2 / f_i$.

При определении констант сополимеризации r_1 и r_2 сомономеров методом наименьших квадратов получили общее для всех изучаемых систем корреляционное уравнение (2):

$$y_i = r_1 x_i - r_2. \quad (2)$$

Для системы (I) м-аминостирол – стирол (МАС – СТ) (3):

$$y_i = (1,21 \pm 0,02) x_i - (0,26 \pm 0,03), \quad (3)$$

$$n = 5; R = 0,999; s_0 = 0,05.$$

Для системы (II) п-аминостирол – стирол (ПАС – СТ) (4):

$$y_i = (0,96 \pm 0,01) x_i - (0,42 \pm 0,02), \quad (4)$$

$$n = 5; R = 0,999; s_0 = 0,03.$$

Для системы (III) п-аминостирол – бутилметакрилат (ПАС – БМ) (5):

$$y_i = (0,42 \pm 0,09) x_i - (0,28 \pm 0,02), \quad (5)$$

$$n = 6; R = 0,988; s_0 = 0,07.$$

Значение $1/r_2$, характеризующее относительную реакционную способность аминостирола по отношению к растущему радикалу с концевым стирольным звеном, указывает на большую активность в сополимеризации МАС ($1/r_2 = 3,8$), чем его п-изомер ($1/r_2 = 2,4$); т.е. полимерный радикал реагирует в 3,8 раза быстрее с МАС и в 2,4 раза быстрее с ПАС, чем со стиролом.

Произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$, равное 0,315 и 0,403 для систем МАС – СТ и ПАС – СТ соответственно, показывает, что склонность к чередованию различных мономерных остатков в макромолекуле проявляется сильнее у сополимеров МАС, где $r_1 \cdot r_2$ ближе к нулю. Это, по-видимому, обусловлено тем, что макрорадикалы с остатками м-изомера на активном центре в меньшей степени стабилизируются, чем в случае п-изомера, и поэтому более активны (отсутствует эффект сопряжения).

В процессе сополимеризации ПАС – БМ растущий радикал с бутилметакрилатным концевым звеном реагирует с ПАС почти в 3,6 раза быстрее, чем с БМ, а макрорадикал, имеющий на активном конце аминостирольное звено, присоединяет БМ в 2,4 раза быстрее, чем второй мономер.

В соответствии с тем, что при сополимеризации ПАС с БМ $r_1(0,42) < 0$ и $r_2(0,28) < 0$, рассмотренная система дает азеотроп. В этой точке состав сополимера и смеси мономеров одинаков и сополимеризация протекает без изменения состава. Математически условия, при которых протекает азеотропная сополимеризация, можно выразить равенством (6):

$$[M_1] / [M_2] = (r_2 - 1) / (r_1 - 1). \quad (6)$$

Тогда $[M_1] / [M_2] = 1,241$; $(r_2 - 1) / (r_1 - 1) = 1,241$.

Мольная доля ПАС в азеотропе определена по формуле $[M_1] = (1 - r_2) / (2 - r_1 - r_2)$, что соответствует 0,554. Следовательно, состав азеотропной смеси следующий: 44,6 % БМ и 55,4 % – ПАС. Произведение $r_1 \cdot r_2 = 0,118$, близко к нулю, свидетельствует о том, что цепи сополимеров имеют довольно регулярное строение. При этом ПАС проявляет несколько большую реакционную способность при сополимеризации, чем БМ, т. к. $r_2 < r_1$.

По найденным константам сополимеризации (r_1 и r_2) вычислен параметр Q , характеризующий общую меру активности мономеров, и e (меру полярности радикала или мономера) для ПАС, МАС при сополимеризации их со СТ и БМ. При решении уравнений Алфрея и Прайса [4], которые связывают константы сополимеризации (r_1 и r_2) с параметрами Q и e получены следующие уравнения (7, 8):

$$e_1 = e_2 \pm \sqrt{-\ln r_1 \cdot r_2}, \quad (7)$$

$$Q_1 = (Q_2 / r_2) \exp(e_2 \sqrt{-\ln r_1 \cdot r_2}). \quad (8)$$

Параметры Q_2 и e_2 : для стирола [4] $Q_2 = 1$; $e_2 = -0,8$;

для бутилметакрилата [4] $Q_2 = 0,66$; $e_2 = +0,34$.

При этом рассчитаны следующие значения параметров Q_1 и e_1 для ПАС и МАС в изучаемых системах:

п-аминостирол – стирол $Q_1 = 1,11$; $e_1 = -1,72$;

м-аминостирол – стирол $Q_1 = 1,61$; $e_1 = -1,87$;

п-аминостирол – бутилметакрилат $Q_1 = 1,45$; $e_1 = -1,13$.

Полученные данные позволили определить микроструктуру всех полученных сополимеров. Вероятность распределения блоков звеньев в процессе сополимеризации ($f_n M_1$) рассчитывалась по методу [5].

Распределение мономерных звеньев в макромолекулярной цепи сополимеров показывает, что сополимеры СТ с ПАС и МАС, как и доказано нами выше, более обогащены аминостирольными звеньями: звенья АС, состоящие из 2–5 мономерных единиц ($f_2 M_1 - f_5 M_1$), отделены друг от друга одной мономерной единицей СТ ($f_1 M_2$), т. е. имеет место истинная сополимеризация. Число микроблоков, содержащих $f_4 M_1$ и более АС звена в макромолекулярных цепях сополимеров, возрастает с уменьшением доли стирольных звеньев. При этом число микроблоков, состоящих только из одного аминостирольного звена, падает.

Анализ распределения звеньев в макромолекулах сополимеров БМ и ПАС показывает, что при большом избытке БМ в сомономерной смеси цепь сополимера состоит из 34 % микроблоков, состоящих из одного звена БМ ($f_1 M_2$); 22,5 % – из двух звеньев ($f_2 M_2$); 14,8 % – из трех ($f_3 M_2$); 9,73 % – из четырех ($f_4 M_2$). Для сополимера, полученного в условиях большого избытка ПАС в смеси сомономеров, характер распределения микроблоков несколько иной: 25,9 % микроблоков состоят из одного звена ПАС; 18,94 % – микроблоков содержат по два звена; 14,3 % – по три звена; 10,54 % – по четыре звена. На долю пяти и более микроблоков ПАС приходится 31 % ($f_5 M_1$).

Характер распределения звеньев в макромолекулярной цепи сополимеров оценивали также такими параметрами, как средние длины ℓ_1 и ℓ_2 блоков из одинаковых звеньев [5] и параметром блочности (R).

Как следует из анализа микроструктуры цепей сополимеров системы (I), наиболее регулярным по строению является сополимер, полученный из сомономерной исходной смеси $[M_1]/[M_2] = 0,418$. У такого сополимера самый высокий параметр блочности ($R = 63,796$) и наибольшая вероятность образования в сополимерной цепи диад $[M_1] - [M_2]$ ($P_{M_1 M_2} = 0,319$).

При сополимеризации ПАС со СТ микроструктуры цепей сополимеров несколько иные. Так, наиболее регулярным по строению является сополимер ($R = 66,914$; $P_{M_1 M_2} = 0,296$), полученный из исходной смеси, для которой $[M_1]/[M_2] = 0,980$. У этого сополимера длина чередующихся блоков из МАС звеньев возрастает до $\ell_1 = 1,946$, по сравнению с аналогичным сополимером ПАС ($\ell_1 = 1,51$), что также указывает на большую активность МАС при сополимеризации его со стиролом по сравнению с его п-изомером.

В реакции сополимеризации БМ с ПАС строение сополимеров становится более регулярным ($R = 74,34$; $P_{M_1 M_2} = 0,372$), и наиболее регулярный получен при $[M_1]/[M_2] = 1,43$, блоки из 1,39 звеньев БМ чередуются с 1,29 звеньев ПАС.

Для полученных сополимеров с различным содержанием аминостирольных звеньев определены растворимость сополимеров в диметилформамиде (ДМФ) при 25 °С (χ^{25} , г/дл), характеристическая

вязкость (η^{25} , дл/г) в ДМФ. При этом прослеживается влияние содержания аминостирольных звеньев ($[m_1]$) и длин блоков (ℓ_1) на характеристическую вязкость и растворимость сополимеров в ДМФ. Получены следующие корреляционные зависимости χ^{25} и η^{25} от звеньевых состава $[m_1]$ и длин блоков аминостирольных звеньев (ℓ_1) (9–12):

$$\chi^{25} = 2,32 - 1,63 [m_1], \quad (9)$$

$$\eta^2 = 0,18 + 0,34 [m_1], \quad (10)$$

$$\chi^{25} = 2,26 - 0,35 \ell_1, \quad (11)$$

$$\eta^2 = 0,17 + 0,06 \ell_1. \quad (12)$$

Увеличение характеристической вязкости и уменьшение растворимости сополимеров с увеличением длины блоков и содержания аминостирольных звеньев связано, вероятно, с возникновением внутримолекулярных водородных связей в сополимерах.

Полученные зависимости физико-химических характеристик сополимеров от соответствующих параметров микроструктуры оказываются полезными для направленной модификации [6] при регулировании свойств окрашенных в структуре полимеров и полимерных ингибиторов коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доня, А. П. / Сополимеризация п- и м-аминостиролов со стиролом [Текст] / [А. П. Доня, А. М. Шур, С. И. Сохина] // Изв. вузов: Химия и хим. Технология, 1985. – Т. 18. – № 5. – С. 796–799.
2. Электронное влияние заместителей в сополимеризации стирола с его производными [Текст] / Ю. Б. Высоцкий, А. П. Доня, В. П. Королев, С. И. Сохина // VIII Международный микросимпозиум по полимерным композициям : тезисы докладов. – Киев : [б. и.], 1989. – 29 с.
3. Федтке, М. Химические реакции полимеров [Текст] / М. Федтке ; пер. с нем. В. И. Сорокина, Г. М. Цейтлина ; под ред. В. В. Киреева. – Москва : Химия, 1990. – 151 с. – ISBN 5-7245-0358-1
4. Феттес, Е. Химические реакции полимеров [Текст] / Пер. с англ. под ред. докт. техн. наук проф. З. А. Роговина. – М. : Мир, 1967. – 504 с.
5. Дерябина, Г. И. Сополимеризация [Текст] : учебное пособие / Г. И. Дерябина. – Самара : Изд-во «Самарский университет», 2013. – 48 с. ISBN 978-5-86465-593-1
6. Сохина, С. И. Модификация полистирольных сополимеров малеиновым ангидридом с целью получения окрашенных в структуре полимеров [Текст] / С. И. Сохина // Химическая кинетика и термодинамика : материалы IV Международной конференции, г. Тверь, 30 мая–03 июня 2016 г. / Под ред. Ю. Д. Орлова. – Тверь : Тверской государственный университет, 2016. – 324 с. – С. 256.

Получено 18.12.2018

С. І. СОХІНА, М. Ю. МАКСИМОВ ПАРАМЕТРИ МІКРОСТРУКТУРИ СПІВПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ СТИРОЛУ В СИНТЕЗІ ПОЛІМЕРІВ ІЗ ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Для опису закономірностей полімераналогічних перетворень при модифікації співполімерів аминостиролів були визначені параметри мікроструктури співполімерів залежно від складу вихідної мономерної суміші, відносні активності сомономерів у досліджуваних системах; виявлено характер розподілу ланок по мікроблоках у макромолекулах отриманих співполімерів. Це створило можливість цілеспрямованої хімічної модифікації аміноутримуючих полістиролів з метою одержання структурно-забарвлених полімерів і полімерних інгібіторів корозії.

Ключові слова: полімер аналогічні перетворення, модифікація полімерів, мікроструктура співполімерів, структурно-забарвлені полімери.

SVITLANA SOKHINA, NIKOLAY MAXIMOV THE MICROSTRUCTURE OF COPOLYMERS BASED ON STYRENE IN THE SYNTHESIS OF POLYMERS WITH DESIRED PROPERTIES Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. To describe patterns polymeranalogic transformations in the modification of copolymers of aminosterols it has been determined parameters of the microstructure of the copolymers depending on the composition of the initial monomer mixture, the relative activity of the comonomers in the studied systems;

it has been found out the nature of the distribution of elements in micro local in macromolecules of the obtained copolymers. This created the possibility of directed chemical modification of polystyrene amino benzoic with the aim of obtaining structure oriented polymers and polymeric corrosion inhibitors.

Key words: polymeranalogic transformation, modification of polymers, microstructure of copolymers structure agency polymers

Сохина Светлана Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих ингибирующие и хромофорные группы.

Максимов Николай Юрьевич – магистрант кафедры технологии и организации строительства ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования железобетонных конструкций, армированных композитными материалами на основе полимеров.

Сохина Світлана Іванівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри прикладної хімії ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: теоретичні та експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей і хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються в будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять інгібуючі і хромофорні групи.

Максимов Микола Юрійович – магістрант кафедри технології та організації будівництва ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: теоретичні та експериментальні дослідження залізобетонних конструкцій, армованих композитними матеріалами на основі полімерів.

Sochina Svitlana – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physicochemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds including inhibitory and chromophoric groups.

Maximov Nikolay – Master's student, Technology and Management in Construction Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental studies of reinforced concrete structures reinforced with composite materials based on polymers.