

RANDOM COPOLYMERS

Yu. D. SEMCHIKOV

Random copolymers are now produced more often than polymers. In this paper the monostructure and some properties of random copolymers are discussed. Special attention is paid to the problem of homogeneity in composition of the copolymers.

В настоящее время полимерные материалы чаще являются сополимерами, чем гомополимерами. В статье обсуждаются структура, свойства и проблема однородности по составу статистических сополимеров.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ

Ю. Д. СЕМЧИКОВ

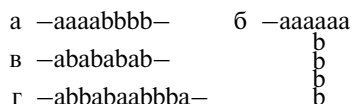
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского

В настоящее время синтетических полимеров производится более 100 млн т в год. Основу этого производства составляют так называемые крупнотоннажные полимеры, и прежде всего полимеры олефинов, стирола и винилхлорида. Ясно, что ограниченное количество типов крупнотоннажных полимеров не может удовлетворить по свойствам всевозможные комбинации требований различных областей потребления. Здесь и приходят на помощь сополимеры — продукты совместной полимеризации двух и более мономеров. Под последними подразумевают химические соединения, входящие в полимерную цепь без изменения состава, обычно они содержат двойные связи или являются циклами. Представим, что промышленность выпускает десять типов крупнотоннажных полимеров и десять типов соответствующих им базовых мономеров. Двойных сополимеров на основе этих базовых мономеров можно будет произвести уже 45 типов, причем каждый из них будет включать несколько марок в зависимости от относительного содержания компонентов. Таким образом, номенклатуру выпускаемых полимерных материалов можно увеличить в данном случае на порядок и без усложнения технологии, простым смешением двух мономеров. Возможности сополимеризации можно проиллюстрировать простым и наглядным примером. Известно, что резиновый клей является раствором каучука в бензине или другом углеводороде. В то же время резиновые шланги используют в автомобилях для подачи бензина без видимых последствий для них. В последнем случае применяется не просто каучук — полимер диена, а его сополимер с акрилонитрилом — одним из наиболее полярных мономеров. В результате каучук, содержащий 15–20% полярных звеньев в цепи, перестает растворяться и набухать в бензине, сохраняя при этом свое наиболее ценное свойство — эластичность. Сополимеризация была и остается наиболее доступным и эффективным методом модификации свойств полимеров. Важно, что существуют внутренние резервы повышения эффективности этого метода. Мировое производство сополимеров составляет не менее половины от производства полимеров.

ТИПЫ СОПОЛИМЕРОВ

Исходя из количества типов мономерных звеньев сополимеры разделяются на двойные и тройные или терполимеры. Около 90% общего производства

сополимеров приходится на двойные сополимеры. Многокомпонентные сополимеры практически не производятся. С точки зрения расположения звеньев сополимеры делят на четыре группы:

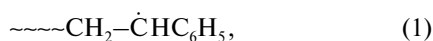


В блок-сополимерах все звенья одного типа расположены в одной или нескольких частях цепи (а). В зависимости от числа частей цепи, состоящих из одинаковых звеньев, говорят о двух, трех и мультиблочных сополимерах. В привитых сополимерах (б) основная цепь содержит мономерные звенья одного типа, ветви основной цепи — звенья другого типа. В чередующихся сополимерах (в) звенья двух типов регулярно чередуются. В статистических сополимерах (г) звенья двух типов расположены в цепи хаотически, именно они составляют основу промышленного производства сополимеров.

Механизм сополимеризации, за исключением одного случая, не отличается от механизма полимеризации. Статистические и привитые сополимеры наиболее просто можно получить методом радикальной полимеризации. Блок-сополимеры получают в промышленности методом анионной полимеризации, а чередующиеся сополимеры — лишь методами так называемой комплексно-радикальной сополимеризации [1]. Суть отвечающего ей механизма состоит в том, что разные мономеры по тем или иным причинам образуют комплекс, который и участвует в процессе полимеризации как единая кинетическая единица. В данном случае разные мономеры сначала выстраиваются попарно, а затем эти пары образуют цепь.

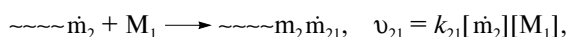
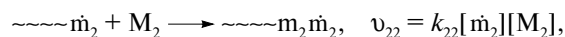
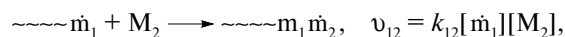
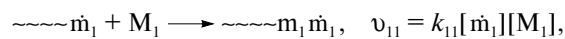
МИКРОСТРУКТУРА ЦЕПИ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

Количественная теория сополимеризации разработана в середине 40-х годов в трудах Майо, Голдфингера, Алфрея. В более или менее законченном виде эта теория изложена в монографиях [2, 3], в сокращенной форме — в обзоре [4]. При радикальной полимеризации двух мономеров, например стирола и акрилонитрила, на концах растущих цепей попеременно оказываются звенья стирола (1) и акрилонитрила (2), несущие свободную валентность или неспаренный электрон:



Волнистые линии слева от структурных формул означают неактивную часть цепи, то есть соединившиеся ранее мономеры, количество которых может доходить до 10^4 единиц. К настоящему времени твердо установлено, что реакционная способность радикалов, находящихся на конце цепи, не зависит

от молекулярной массы этой растущей цепи и в большинстве случаев определяется лишь природой концевой звена. В соответствии с этим положением при бинарной сополимеризации рассматривают четыре реакции роста:



где v — скорости элементарных реакций сополимеризации, выраженные через закон действия масс, $[\dot{m}_1]$, $[\dot{m}_2]$ — концентрации радикалов роста, то есть растущих цепей, оканчивающихся активными звеньями M_1 и M_2 на конце, $[M_1]$, $[M_2]$ — концентрации мономеров. Рассмотрим в качестве примера вероятность присоединения мономера M_1 к радикалу роста, оканчивающемуся активным звеном m_1 , которую обозначим P_{11} . Она равна отношению скорости интересующей нас реакции к сумме скоростей всех возможных реакций. Поскольку таких реакций всего две, то

$$P_{11} = \frac{v_{11}}{v_{11} + v_{12}} = \frac{k_{11}[M_1]}{k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2]}.$$

Разделив правую часть равенства на k_{12} и $[M_1]$, получаем

$$P_{11} = \frac{r_1}{r_1 + [M_2]/[M_1]},$$

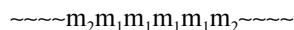
где $r_1 = k_{11}/k_{12}$. Поскольку сумма вероятностей реакции радикала роста, оканчивающегося активным звеном m_1 с мономером M_1 или M_2 , равна единице, то $P_{12} = 1 - P_{11}$. Аналогично можно получить

$$P_{22} = \frac{r_2}{r_2 + [M_1]/[M_2]}, \quad P_{21} = 1 - P_{22}.$$

Отношения констант скоростей реакций радикалов роста со “своим” и “чужим” мономером $r_{11} = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ называются константами сополимеризации или относительными активностями мономеров. Это ключевые константы сополимеризации находят из данных по составу сополимера, они полностью определяют состав, структуру цепей сополимера, зависимость состава сополимера от степени превращения мономеров.

Поскольку присоединение того или другого мономера к радикалу роста носит случайный характер, случайным является и распределение звеньев по длине макромолекулы статистического сополимера. Это распределение может быть охарактеризовано количественно, путем нахождения вероятностей последовательностей тех или иных звеньев. Рассмотрим вначале последовательности из одинаковых звеньев, например рассчитаем вероятность последовательностей из n звеньев M_1 , стоящих подряд. С точки зрения теории вероятности формирование

такой последовательности является сложным событием, состоящим из цепи связанных простых событий. Посмотрим на выбранную нами последовательность при $n = 4$:



Ясно, что образование такой последовательности явилось результатом трех последовательных актов присоединения мономера M_1 к радикалу роста, оканчивающемуся активным звеном m_1 , и последнего четвертого акта, ограничивающего последовательность в результате присоединения мономера M_2 . Тогда $Q_{4(1)} = P_{11}^3 P_{12}$ и в общем случае

$$Q_{n(1)} = P_{11}^{n-1} (1 - P_{11}).$$

Классическим случаем статистического сополимера является тот, что получен в условиях так называемой идеальной сополимеризации, когда $r_1 = r_2 = 1$. Последнее равенство означает, что отсутствует какая либо предпочтительность во взаимодействии каждого из радикалов роста с двумя мономерами. Рассчитаем вероятности последовательностей из M_1 для такого сополимера состава 1 : 1, что сделать весьма просто, ибо при идеальной сополимеризации состав сополимера равен составу исходной мономерной смеси и, следовательно, $P_{11} = P_{12} = P_{22} = P_{21} = 0,5$. Из приведенных результатов следует:

n	1	2	3	4	5
$Q_{n(1)}$	0,5	0,25	0,12	0,06	0,03

то есть вероятность единичных звеньев наиболее высока, достаточно велики также доли последовательностей из двух, трех, четырех звеньев. Легко заметить, что сумма вероятностей всех последовательностей стремится к единице, следовательно, вероятности равны долям последовательностей от их общего числа. Такое утверждение, однако, справедливо для достаточно высокомолекулярных сополимеров, когда можно пренебречь реакциями ограничения цепи по сравнению с реакциями роста. Все приведенные рассуждения справедливы также для последовательностей из M_2 . Аналогично (через произведения вероятностей элементарных актов) рассчитываются доли гетеропоследовательностей. Так, например, доля триад $\sim m_1 m_2 m_1 \sim$ от общего количества триад, начинающихся мономером M_1 , равна

$$Q_{121} = P_{12} \cdot P_{21}.$$

Экспериментально доли последовательностей мономерных звеньев в макромолекулах сополимеров определяются методом ЯМР и реже химическим методом — по относительному количеству продуктов внутримолекулярных реакций функциональных групп соседних мономерных звеньев. Для того чтобы получить модель идеального статистического сополимера, следует сложить последовательности из m_1 и m_2 (в соответствии с их относительным содержанием) в два отдельных ящика, а затем, выни-

мая их поочередно по закону случая (с закрытыми глазами), соединить в цепь.

На практике идеальная сополимеризация чаще соответствует условию $r_1 \cdot r_2 = 1$ при $r_1 \neq r_2$. В этом случае микроструктура цепи сополимера близка к идеальной статистической. Для радикальной сополимеризации наиболее характерно $r_1 \cdot r_2 < 1$. Это неравенство отражает тенденцию к преимущественному взаимодействию разных мономеров и радикалов роста и приводит к несколько завышенному содержанию одиночных звеньев в цепи сополимера по сравнению с микроструктурой идеального статистического сополимера. При ионной сополимеризации встречаются системы, для которых $r_1 \cdot r_2 > 1$, что отражает тенденцию к преимущественному взаимодействию одинаковых мономеров и ионов роста и приводит к завышенному содержанию последовательностей или блоков из одинаковых звеньев. Тем не менее в обоих случаях сополимеры относятся к статистическим, поскольку при их образовании последовательность присоединения мономеров к активным центрам не является жестко детерминированной, как, например, при чередующейся сополимеризации, когда $r_1 \cdot r_2 \approx 0$ вследствие $r_1 \ll 1, r_2 \ll 1$.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК МЕТОД МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Существуют два основных механизма, посредством которых сополимеризация позволяет существенно изменить свойства базовых полимеров. В случае кристаллизующихся полимеров, к которым относятся большинство полиолефинов, введение в цепь даже небольшого количества второго мономера резко ограничивает возможность кристаллизации, что радикальным образом сказывается на свойствах полимерных материалов. В этой области крупнотоннажными продуктами являются сополимеры этилена с пропиленом, α -бутеном, винилацетатом. В случае аморфных полимеров сополимеризации обычно подвергаются мономеры разной полярности, наблюдаемые эффекты чаще всего связаны с изменением гибкости цепи и интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

Одной из задач модификации свойств полимеров, достигаемой путем сополимеризации, является корректировка, то есть изменение механических свойств полимеров в нужном направлении. Главными из этих свойств являются прочность (способность материала выдерживать определенную механическую нагрузку без разрушения и необратимого изменения формы), эластичность и пластичность. Под последними понимается соответственно способность материала к замедленным обратимым и необратимым деформациям. Для пластмасс — полимеров, эксплуатируемых при температурах более низких, чем температура стеклования, пластичность не является определяющим потребительским свойством, как, например, эластичность в случае эластомеров или каучуков. Однако пластичность

отражает такое важное свойство пластмассы, как хрупкость (устойчивость материала к ударным воздействиям): чем выше пластичность, тем ниже хрупкость. К сожалению, прочность и хрупкость являются чаще всего сопутствующими свойствами. Увеличение прочности на разрыв полимерного материала, достигаемое путем сополимеризации, обычно сопровождается увеличением его хрупкости. Это проявляется при наиболее распространенных механических испытаниях полимерных материалов на растяжение таким образом, что при увеличении разрывной прочности (σ_p) всегда уменьшается относительная деформация, то есть удлинение, соответствующее разрыву (ϵ_p), и наоборот. Таким же недостатком обладает другой важнейший промышленный метод модификации полимеров – пластификация. Введение пластификатора (касторовое масло, эфиры фталевой кислоты) обычно увеличивает пластичность полимера, но при этом уменьшается прочность.

Один из путей решения обозначенной выше проблемы связан с повышением композиционной однородности (КО) сополимеров, то есть однородности сополимеров по составу. Наиболее существенной причиной неоднородности является неодинаковая, как правило, активность мономеров при сополимеризации. На первом этапе сополимеризации образуются макромолекулы, обогащенные более активным мономером, далее из-за его более быстрого исчерпания из мономерной смеси образуются макромолекулы, обогащенные менее активным мономером. В результате сополимер, полученный при полном превращении мономеров (именно так проводится сополимеризация в промышленности, исходя из экономичности процесса), содержит макромолекулы различного состава, то есть является композиционно неоднородным (КН).

В исследованиях, выполненных на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Нижегородского государственного университета, было показано, что при наличии сильного межмолекулярного взаимодействия между цепями КО сополимеры приобретают качественно новые свойства [5]. Такие сополимеры могут быть получены при проведении сополимеризации до неглубокой степени конверсии (превращения) мономеров – в условиях, когда состав мономерной смеси существенно не изменяется или с использованием специальных растворителей, выравнивающих активности мономеров. Вопросы синтеза, однако, остаются за пределами этой статьи, мы же остановимся на теоретических аспектах обсуждаемой проблемы.

Классическим примером сильного межмолекулярного взаимодействия является образование водородных связей между макромолекулами сополимеров, содержащих в качестве одного из сомономеров акриловую (АК) или метакриловую (МАК) кислоты:



Считается общепринятым, что улучшение механических свойств сополимеров, содержащих полярные звенья, связано с образованием сетки межмолекулярных, например водородных, связей между макромолекулами. Но в КО и КН сополимерах одного состава средняя плотность межмолекулярных водородных связей не должна заметно отличаться. Поэтому было высказано предположение [5] о том, что изменение свойств сополимеров, вызванное повышением их КО, связано с увеличением локальной плотности межмолекулярных связей между отдельными участками макромолекул. В качестве иллюстрации рассмотрим вероятность сшивки отдельных участков макромолекул последовательности водородных связей наподобие застевки молнии (рис. 1). Поскольку максимальное отличие в свойствах КО и КН сополимеров обычно наблюдается при содержании более полярного мономера около 20–30% (рис. 2), в качестве модели были выбраны два участка цепи с соотношением звеньев 3 : 1. Последовательность из трех водородных связей может быть образована между этими участками лишь в том случае, если они являются комплементарными, то есть с одинаковым рисунком распределения звеньев (рис. 1). Допустим, что микроструктура одного участка фиксирована. Тогда комплементарным, то есть с точно таким же расположением звеньев, образующих водородную связь, окажется лишь один из 220 вариантов микроструктуры второго участка. Число вариантов расположения звеньев рассчитывается из обычной формулы числа перестановок $w = (n_1 + n_2)! / n_1! n_2!$

Применительно к сополимеру состава 3 : 1, то есть содержащему 25% мольных МАК, этот результат выглядит таким образом, что лишь один из 220 двенадцатизвенных участков одной цепи образует последовательность из трех водородных связей с произвольно выбранным участком другой цепи такого же размера. Это означает, что две типичные (по М.М.) макромолекулы, содержащие 2500 звеньев, могут образовать лишь одну или две последовательности из трех подряд водородных связей, однако обусловленная ими слабая химическая сшивка цепей по своим последствиям аналогична увеличению

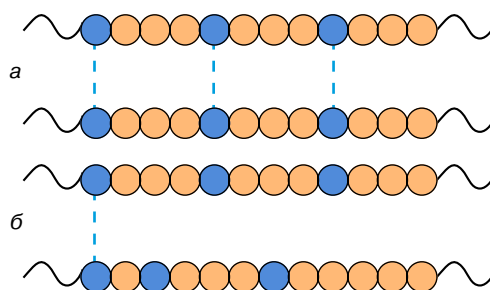


Рис. 1. Благоприятный (а) и неблагоприятный (б) варианты распределения звеньев для образования последовательности из трех водородных связей между макромолекулами сополимера

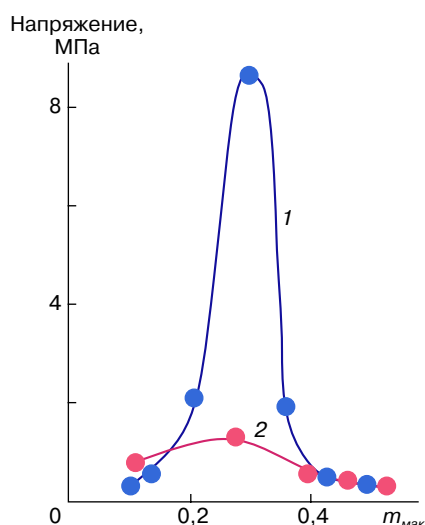


Рис. 2. Зависимость разрывной прочности от состава композиционно однородного (1) и неоднородного (2) сополимеров бутилакрилата с метакриловой кислотой. $m_{\text{мак}}$ — мольная доля метакриловой кислоты в сополимере

эффективной молекулярной массы сополимера (рис. 3), поэтому вязкость растворов КО сополимеров в 2–3 раза превышает вязкость растворов аналогичных по составу и М.М. КН сополимеров [5]. Это очень важное в практическом отношении обстоятельство, потому что сополимеры МАК и АК широко используются как загустители. Кроме того, в полимерных телах последовательности водородных связей ответственны за образование областей с относительно вытянутыми цепями, что доказано методом малоуглового рассеяния света для КО сополимеров [5]. Наличие упорядоченных областей (рис. 3) увеличивает прочность и одновременно пластичность КО сополимера, что означает приобретение качественно нового комплекса свойств. Причина первого достаточно очевидна: в упорядоченной области нагрузки воспринимаются целым ансамблем вытянутых цепей, а не отдельными цепями, как в неупорядоченной области спутанных клубков макромолекул. Более высокие относительные деформации КО сополимеров обусловлены необходимостью совмещения “слабых” неупорядоченных областей по линии разрыва (рис. 4). Для КН сополимеров вероятности образования последовательностей водородных связей существенно ниже, что и объясняет различие в свойствах тех и других. Существенное положительное влияние композиционной однородности на свойства установлено для сополимеров МАК с бутилакрилатом, метилакрилатом, бутилметакрилатом.

Сополимеры акрилатов с ненасыщенными кислотами находят широкое практическое применение в качестве различного рода покрытий, например кожи, изделий из полиамида (куртки, плащи), а также при изготовлении самоклеющихся материа-

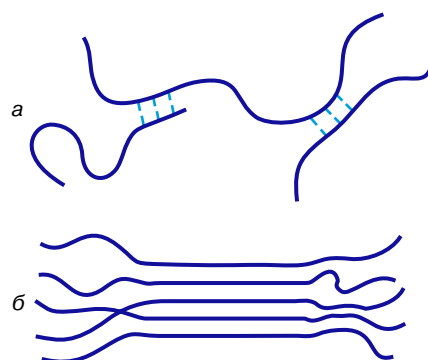


Рис. 3. “Сшивка” макромолекул композиционно однородного сополимера в растворе последовательно водородных связей (а), образование упорядоченных областей в пленке (б)

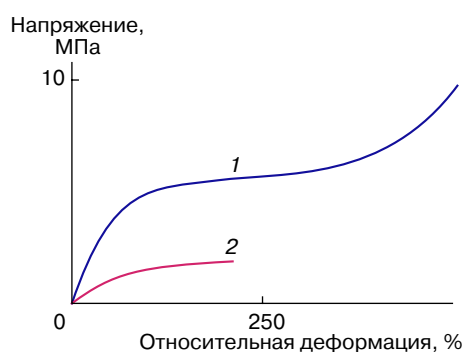


Рис. 4. Деформационные кривые композиционно однородного (1) и неоднородного (2) сополимеров бутилакрилата с метакриловой кислотой. Прочность и деформация при разрыве соответствуют конечным точкам кривых

лов (обои, лента). Для всех этих материалов оптимальное сочетание прочности и пластичности имеет первостепенное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
2. Alfrey T., Bohrer J., Mark H. Copolymerization. Interscience, N.Y., 1952.
3. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
4. Семчиков Ю.Д. Сополимеризация // Энциклопедия полимеров. М., 1977. Т. 3. С. 446.
5. Рябов С.А., Славницкая Н.Н., Смирнова Л.А. и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1984. Т. 26, № 4. С. 755.

* * *

Юрий Денисович Семчиков, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, член-корреспондент Академии естественных наук. Автор 300 научных работ, монографии и учебника, 30 изобретений.