

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1971

УДК 541.64:542.952/954

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ РЕГУЛИРОВАНИЯ
РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова,
Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кашаева*

Классическая теория радикальной сополимеризации, сформулированная к концу сороковых годов, рассматривала процесс сополимеризации вне связи с реакционной средой и фазовым состоянием системы. Утвердилось положение, что состав сополимера и константы сополимеризации определяются лишь природой сомономеров. Между тем, в некоторых случаях корректирование естественного протекания процесса сополимеризации было бы весьма желательным. Например, при сополимеризации активных мономеров с неактивными желательно располагать методами понижения активности первых или повышения ее для вторых с тем, чтобы получить сополимеры с минимальной композиционной неоднородностью. Не менее важно иметь методы получения сополимеров различной структуры — блок-сополимеров статистических или чередующихся.

В начале шестидесятых годов появились работы [1, 2], из которых следует, что на процесс сополимеризации, в частности на состав сополимера и величины относительных активностей, можно эффективно воздействовать путем комплексообразования мономеров или радикалов с помощью специально вводимых добавок. Этот принцип получил всестороннее развитие в последующих работах.

В данной статье рассмотрены результаты исследований, выполненных в Горьковском университете в области регулируемой сополимеризации. В зависимости от приема, с помощью которого осуществляется воздействие на процесс сополимеризации, обсуждение удобно провести по трем разделам: а) роль растворителя; б) добавки Льюисовых кислот; в) добавки полимерной фазы (для гетерофазной сополимеризации). Для а) и б) характерно использование специфического взаимодействия между молекулами среды, мономерами и радикалами, для в) — концентрационных эффектов, обусловленных различной сорбцией сомономеров полимерной фазой.

Таблица 1

Константы совместной полимеризации в присутствии меркаптосоединений
(60°, инициатор азо-бис-изобутиронитрил $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

| M ₁ | Добавка | r ₁ | r ₂ | Сомономер M ₂ | M ₁ | Добавка | r ₁ | r ₂ | Сомономер M ₂ |
|----------------|---------|----------------|----------------|--------------------------|----------------|---------|----------------|----------------|--------------------------|
| MMA | — | 0,30 | 1,60 | МАК | MMA | МЭЭ | 2,02 | 0,11 | АК |
| MMA | МЭЭ | 1,18 | 0,63 | МАК | Ст | — | 0,20 | 0,62 | МАК |
| MMA | МЭП | 0,70 | 1,40 | МАК | Ст | МЭЭ | 0,38 | 0,28 | МАК |
| MMA | н-БМК | 0,92 | 1,10 | МАК | MMA | ЭС | 0,65 | 1,00 | МАК |
| MMA | — | 1,50 | 0,31 | АК | | | | | |

Влияние растворителя на радикальную сополимеризацию

Значительную роль играют растворители, способные образовывать водородные связи с мономерами, например, акриловая (АК) и метакриловая кислоты (МАК), а также ряд азотсодержащих мономеров. Именно на АК и МАК была показана принципиальная возможность регулирования процесса синтеза сополимеров посредством специфической сольватации мономеров и радикалов кислот молекулами

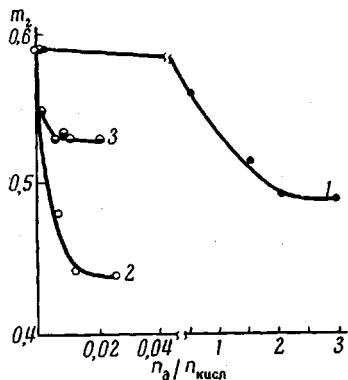


Рис. 1. Влияние количества различных добавок n_d на состав сополимера MMA — MAK:
1 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2 — МЭЭ, 3 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$; m_2 — мольная доля MAK. Условия к рис. 1—6 в табл. 1

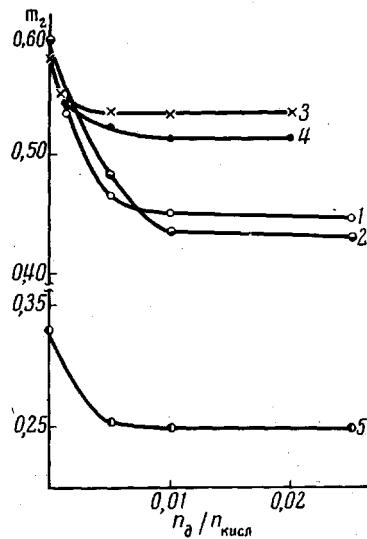


Рис. 2. Влияние серусодержащих соединений на состав сополимеров:

1 — Ст — MAK — МЭЭ, 2 — MMA — MAK — МЭЭ, 3 — MMA — MAK — МЭП (меркаптоэтилпальмитат), 4 — MMA — MAK — α -БМК (α -бутилмеркаптан), 5 — MMA — АК — МЭЭ; m_2 — мольная доля MAK или АК в сополимере

растворителя [1, 3]. На этих же мономерных системах показана новая возможность регулирования состава сополимера при использовании серу- [4] и кремнийсодержащих соединений.

Об эффективности новых модификаторов можно судить по данным рис. 1, где сравниваются этиловый спирт, меркаптоэтилэнантат (МЭЭ), триэтилсиликат (ЭС) по эффекту воздействия на состав сополимера метилметакрилата (ММА) — MAK. Из рисунка следует, что МЭЭ и ЭС обладают значительно большей эффективностью регулирования состава по сравнению с изученным ранее [1] этанолом. Было интересно сопоставить влияние меркаптосоединений различного строения на состав сополимера MMA — MAK, а также сравнить действие одного из них, МЭЭ, на различные сополимеризующиеся системы. Оказалось (рис. 2), что природа меркаптосоединений, тип кислоты и сомономера оказывают заметное влияние на величину эффекта, тем не менее общее — эффективность малых добавок — наблюдается во всех случаях. Важно подчеркнуть, что эффект имеет место как при гомогенном (стирол (Ст) — MAK, MMA — АК), так и при гетерофазном (MMA — MAK, MAK > 15%) процессах*.

На рис. 3 приведены кривые состава, полученные в присутствии малых добавок серу- и кремнийсодержащих соединений; в табл. 1 — отвечающие им константы сополимеризации, вычисленные методом Майо — Льюиса. Как графические, так и табличные данные указывают на понижение активности кислот в присутствии изученных добавок.

В настоящее время можно высказать лишь предварительные суждения о механизме действия малых добавок. Поскольку эффект наблюдается для меркаптосоединений различного строения (рис. 2), в том числе и для

* В выполнении исследований влияния меркаптоэфиров и триэтилсиликата на состав сополимеров принимали участие студенты Т. П. Терехова, М. Е. Полякова и А. Т. Изюмов.

алифатических, можно сделать вывод, что определяющую роль в проявлении эффекта играет группа — SH. Далее, сравнивая эффективности соединений RCH и ROH по влиянию на состав сополимера (рис. 1) и анализируя причины резкого различия, мы пришли к выводу о возможной роли 3d-орбит атома S. В пользу этого предположения свидетельствует действие малых добавок триэтилсилана на состав сополимера (известно, что атом кремния также содержит вакантные d-орбиты). Из того факта, что серу-

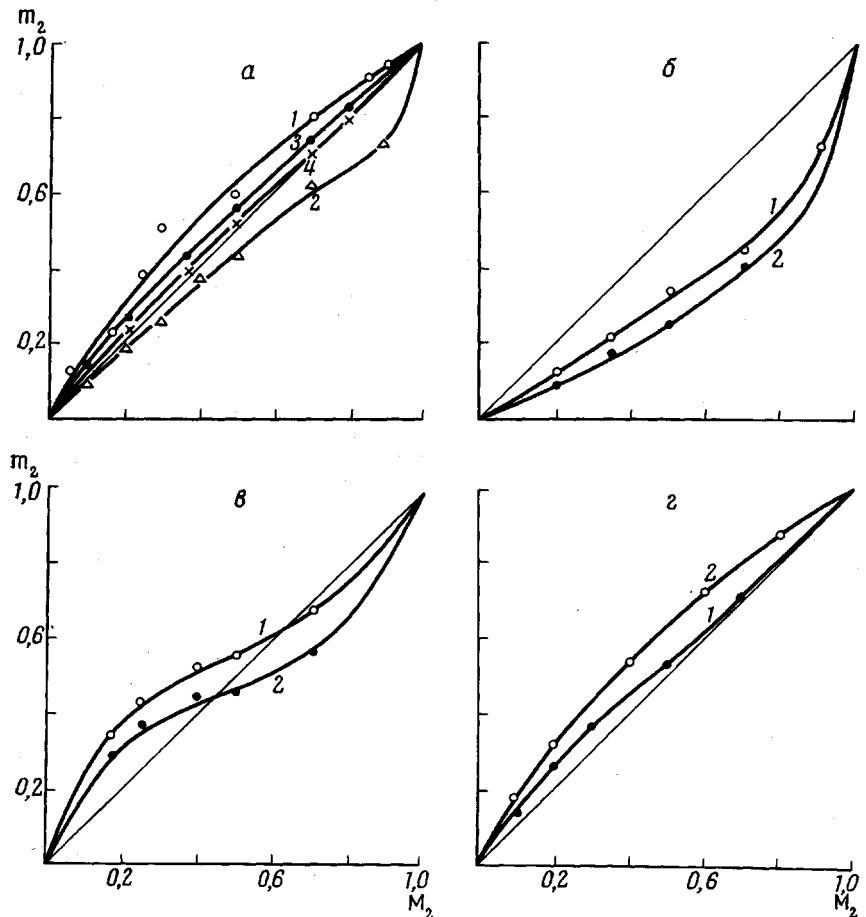


Рис. 3. Кривые состава сополимера MMA — MAK (a), MMA — АК (б), Ст — MAK (в) и MMA — MAK (г):

а: 1 — в массе; 2 — $[MЭЭ]/[МАК] = 0,01$; 3 — $[MЭП]/[МАК] = 0,01$; 4 — $[\kappa\text{-БМК}]/[МАК] = 0,01$; б: 1 — в массе, 2 — в присутствии МЭЭ; $[MЭЭ]/[АК] = 0,01$; в: 1 — в массе, 2 — в присутствии $(C_2H_5)_3SiH$; $[(C_2H_5)_3SiH]/[МАК] = 0,01$; г: 1 — в массе, 2 — в присутствии $(C_2H_5)_3SiH$; $[(C_2H_5)_3SiH]/[МАК] = 0,01$; m_2 , M_2 — мольная доля MAK; (а, б) и АК (в) в сополимере и исходной смеси соответственно

кремнийсодержащие соединения оказывают воздействие на состав сополимера в количествах, не превышающих 1% от содержания мономера, можно предположить, что за эффект ответственно взаимодействие добавок с макрорадикалами кислот или с переходным комплексом. В этом взаимодействии могут участвовать как d_π — p_π -взаимодействие, так и слабые водородные связи, результатом чего является некоторое понижение активности реакционного центра звена MAK или АК.

Была подробно изучена также полимеризация азотсодержащих мономеров в донорно-протонных растворителях. Выявлено влияние водородной связи на реакционную способность винилпиридинов различного строения

Таблица 2

Значения r_1 , r_2 , Q_2 , e_2 , отвечающие сополимеризации винилпиридинов со Ст и ММА
(22°, дициклогексилпероксидикарбонат — 1 вес. %, $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{ВП}] = 2$, M_2 — ВП)

| Мономеры | Условия | r_1 | r_2 | $r_1 \cdot r_2$ | Q_2 | e_2 |
|----------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------------|-------|-------|
| Ст — 4-ВП | В массе | 0,78±0,02 | 1,10±0,03 | 0,85 | 1,12 | -0,72 |
| ММА — 4-ВП | | 0,42±0,07 | 0,65±0,06 | 0,27 | | |
| Ст — 4-ВП | CH_3COOH | 0,10±0,04 | 0,34±0,03 | 0,03 | 3,10 | 1,35 |
| ММА — 4-ВП | | 0,24±0,06 | 0,55±0,07 | 0,13 | | |
| Ст — 2-ВП | В массе | 0,57±0,04 | 1,33±0,08 | 0,76 | 1,35 | -0,70 |
| ММА — 2-ВП | | 0,48±0,03 | 0,68±0,04 | 0,33 | | |
| Ст — 2-ВП | CH_3COOH | 0,16±0,04 | 0,33±0,07 | 0,05 | 1,80 | 1,30 |
| ММА — 2-ВП | | 0,43±0,08 | 0,30±0,06 | 0,13 | | |
| Ст — 5-В-2-МП | В массе | 0,88±0,02 | 1,10±0,02 | 0,97 | 1,10 | -0,80 |
| ММА — 5-В-2-МП | | 0,42±0,05 | 0,58±0,06 | 0,25 | | |
| Ст — 5-В-2-МП | CH_3COOH | 0,73±0,04 | 0,76±0,03 | 0,55 | 1,00 | -0,20 |
| ММА — 5-В-2-МП | | 0,47±0,05 | 0,75±0,06 | 0,35 | | |
| Ст — 2-ВП | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | 0,33±0,03 | 0,05±0,02 | — | — | — |

Таблица 3

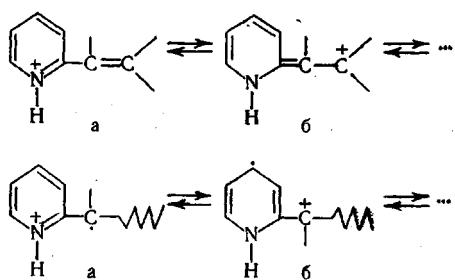
Значения r_1 , r_2 , $r_1 \cdot r_2$, отвечающие сополимеризации стирола с 2-ВП и 4-М-2-ВП в различных условиях
(22°, ДЦК — 1 вес. %, M_2 — 2-ВП, 4-М-2-ВП)

| M_2 | Добавка | pK добавки | r_1 | r_2 | $r_1 \cdot r_2$ |
|----------|---------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------------|
| 2-ВП | В массе | — | 0,57±0,05 | 1,33±0,08 | 0,76 |
| | CH_3COOH | 4,75 | 0,16±0,04 | 0,36±0,07 | 0,05 |
| | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 9,95 | 0,25±0,06 | 0,54±0,07 | 0,13 |
| | CH_3OH | 16,00 | 0,42±0,05 | 0,60±0,06 | 0,25 |
| | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 18,00 | 0,48±0,07 | 0,86±0,08 | 0,41 |
| 4-М-2-ВП | В массе | — | 0,40±0,07 | 2,00±0,10 | 0,80 |
| | CH_3COOH | 4,75 | 0,10±0,01 | 0,30±0,02 | 0,03 |
| | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 9,95 | 0,22±0,03 | 0,55±0,03 | 0,12 |
| | CH_3OH | 16,00 | 0,42±0,03 | 0,80±0,03 | 0,33 |
| | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 18,00 | 0,60±0,05 | 1,10±0,05 | 0,66 |

[5], винилпирролидона [6], винилкарбазола [7]. При проведении исследований мы стремились добиться ясного представления о том, какие изменения в электронном строении мономера в Н-комплексе ответственны за изменение его реакционной способности в донорно-протонных растворителях, или, согласно предложенной терминологии [8], выявить природу «внутримолекулярного эффекта». Обобщенные данные по сополимеризации винилпиридинов различного строения в донорно-протонных средах приведены в табл. 2 и 3. Общим кинетическим эффектом является улучшение степени чередования мономерных звеньев в сополимерных образцах по сравнению с образцами, полученными в массе. Этот эффект объясняется поляризацией молекулы винилпиридина в Н-комплексе вследствие частичного протонирования азота*, что приводит к положительной поляризации

* Речь идет именно о комплексе, а не о соли. Недавно показано, что в системах пиридин — слабая кислота образование ионных пар $\text{RCOO} + \text{N} \rightleftharpoons \text{RCOO}-\text{H} - \text{N} \rightleftharpoons$ наблюдается, начиная с дихлоруксусной кислоты [9].

двойной связи винилпиридинов. Однако, как можно видеть из табл. 2, этот эффект неодинаков для винилпиридинов разного строения, что требует индивидуального рассмотрения природы внутримолекулярного эффекта каждого из них. Известно, что природа связи Н-комплекса определяется резонансным гибридом предельных структур: $X - H : Y$, $XH : Y$, $XH - Y^+$. Поскольку винилпиридины выступают в роли акцептора (Y), природу внутримолекулярного эффекта целесообразно интерпретировать через рассмотрение третьей предельной структуры. Набор резонансных структур, отвечающих полному переходу протона, однозначно определяет возможность появления заряда на β -атоме углерода двойной связи мономера или α -углеродном атоме соответствующего радикала, например, для 2-винилпиридина (2-ВП).



В 2-ВП, как и в 4-винилпиридине (4-ВП) структуры типа б указывают на наличие заряда на атомах, подвергающихся атаке, т. е. на β -углероде мономера и на α -углероде радикала. Следовательно, соответствующие атомы в комплексе несут частичные положительные заряды. Для 5-винил-2-метилпиридина (5-В-2-МП) отсутствуют предельные структуры, указывающие на наличие заряда на α - или β -углеродных атомах радикала или мономера и, следовательно, отсутствует соответствующая поляризация мономера и радикала в Н-комплексе. Отсюда значительная разница этих мономеров в реакционной способности, в частности в тенденции к чередованию.

Несмотря на одинаковый характер поляризации 2- и 4-ВП, они проявляют различную реакционную способность. Уксусная кислота (УК) ускоряет полимеризацию и сополимеризацию 4-ВП и замедляет в случае 2-ВП [5]. Комплекс 4-ВП — УК активнее взаимодействует с полистирольным радикалом по сравнению с аналогичным комплексом 2-ВП (табл. 2). Эти особенности полимеризации комплексов 2-ВП объясняются экранированием двойной связи 2-ВП молекулой донора протона в Н-комплексе [5].

Очевидно, что с увеличением размера углеводородного радикала кислоты стерический эффект должен возрастать. При сополимеризации Ст — 2-ВП в присутствии бензойной кислоты (БК) (табл. 2) r_1 увеличивается в 2 раза, r_2 уменьшается в 6 раз по сравнению с величинами, отвечающими полимеризации в УК. И то и другое свидетельствует о меньшей реакционной способности комплекса 2-ВП — БК по сравнению с комплексом 2-ВП — УК, обусловленной, очевидно, большим размером фенильного заместителя.

Реакционная способность винилпиридинов существенно зависит от кислотности применяемого растворителя. Этот эффект проверен на парах Ст — 2-ВП, Ст — 4-метил-2-винилпиридин (4-М-2-ВП, табл. 3). С понижением кислотности растворителя тенденция к чередованию падает вследствие меньшей поляризации ВП в Н-комплексе и меньшей разницы в полярности связей Ст и ВП. Количественная связь между р_K применяемых добавок и величинами относительных активностей выражается уравне-

ниями

$$\lg \frac{r_1^0}{r_1} = -\rho_1 pK, \quad \lg \frac{r_2^0}{r_2} = -\rho_2 pK,$$

полученными из известного уравнения Гаммета [5].

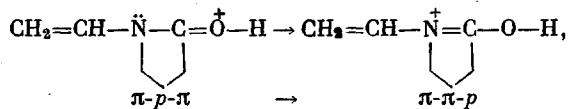
Особенности сополимеризации N-винилпиролидона (N-ВП) [6] и N-винилкарбазола (N-ВК) [7] в донорно-протонных средах так же, как и в случае ВП, определяются положительной поляризацией мономера в Н-комплексе. Особенно интересны данные для N-ВП. Этот мономер имеет среднюю активность ($Q = 0,2$) вследствие чего полимеризация его как с активными, так и неактивными мономерами сопровождается образованием продукта со значительным преобладанием звеньев того или иного компонента (табл. 4). В присутствии хлоруксусной кислоты в обоих случаях воз-

Таблица 4

Значения r_1 , r_2 , Q_2 , e_2 , отвечающие сополимеризации —N-ВП в разных условиях
([ClCH₂COOH]/[N-ВП] = 1,4; 25°, ДЦК-1 вес. %, M₂ — N-ВП)

| Мономеры | Условия | r_1 | r_2 | Q_2 | e_2 |
|-------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-------|-------|
| ВАц — N-ВП Ст — N-ВП | В массе | $0,25 \pm 0,02$ | $2,8 \pm 0,30$ | 0,20 | —1,0 |
| | | $5,20 \pm 0,20$ | $0,05 \pm 0,03$ | | |
| ВАц — N-ВП Ст — N-ВП | ClCH ₂ COOH | $0,01 \pm 0,02$ | $0,05 \pm 0,02$ | 0,79 | +1,8 |
| | | $0,25 \pm 0,02$ | $0,30 \pm 0,03$ | | |

никает эффект чередования звеньев, причем для системы винилацетат (ВАц) — ВП чередование близко к предельному. Интересно, что для ВП наблюдается тенденция к изменению структуры мономера и, следовательно, типа сопряжения в Н-комплексе [6]



о чем можно судить по возрастанию параметра Q и значительному положительному значению параметра e (табл. 4).

Для ряда систем, таких как винилбутиловый эфир — 2-ВП [10], ВАц — 2-ВП [7], упомянутая выше система ВАц — ВП, в донорно-протонных средах удалось получить сополимеры с регулярным чередованием мономерных звеньев состава 1 : 1 (рис. 4). Эти синтезы характерны тем, что отвечают сополимеризации активных мономеров с неактивными; подобные композиции в обычных условиях сополимеризуются с трудом. Слабые протонные кислоты использованы для синтеза чередующихся сополимеров впервые, обычно для этих целей применяют кислоты Льюиса. Сополимеры 2-ВП с регулярным чередованием звеньев низкомолекулярны (по данным криоскопии 20 000—30 000); при синтезе в присутствии ароматических добавок молекулярный вес можно повысить в несколько раз [10]. В заключение данного раздела мы хотели бы подчеркнуть, что полимеризация в растворителях, специфически взаимодействующих с мономерами и активными центрами, является приемом в достаточной степени технологичным.

Влияние кислот Льюиса на радикальную сополимеризацию

Первые результаты в данной области приведены в работе [2]. Фундаментальные исследования по радикальной полимеризации и сополимеризации в присутствии солей выполнены в Московском университете и обобщены в [11]. Нами в качестве модификатора сополимеризации в основном использован SnCl₄. Это соединение имеет

перед другими льюисовыми кислотами то преимущество, что в широких пределах смешивается с мономерами.

На рис. 5 приведены зависимости эффективных констант сополимеризации r_2^t , r_1^t от содержания SnCl_4 для систем ВДХ — ММА, ВДХ — бутилакрилат (БА). Из этих данных следует, что при незначительных содержаниях SnCl_4 состав сополимера и величины r_2^t , r_1^t испытывают наибольшие изменения, кривые, отвечающие r_2^t , — экстремальны. Эффективность относительно малых добавок солей (ZnCl_2 , AlBr_3 и др.) отмечалась также в работах [11, 12]. За изменения в кинетическом поведении полимеризующихся и сополимеризующихся систем в присутствии льюисовых кислот ответственные комплексы последних с мономерами и радикалами, имеющими электронодонорные группы. В случае акриловых и метакриловых эфиров взаимодействие происходит через атом кислорода карбонильной группы. В случае комплекса БА — SnCl_4 , например, об этом может свидетельствовать значительное смещение полосы поглощения карбонильной группы (от 1735 до 1583 cm^{-1}) в ИК-спектре. Для SnCl_4 известны комплексы со сложными эфирами состава 1:2 [13]. Валентное состояние Sn в этом случае Sp^3d^2 .

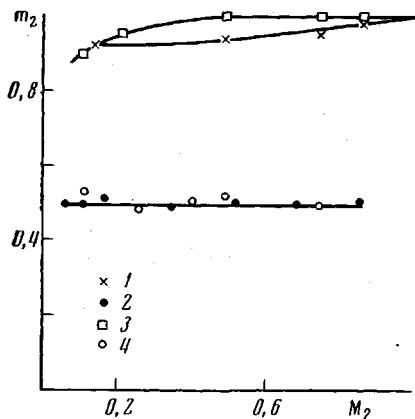


Рис. 4. Кривые состава ВАц — 2-ВП (1, 2) и ВБЭ — 2-ВП (3, 4):

1, 3 — в массе, 2 — в бензойной кислоте, 4 — в уксусной кислоте; [кислота]/[2-ВП] = 1,3, 22°, [ДЦК] = 0,0465 моль/л; m_2 , M_2 — мольная доля 2-ВП

Наличие координационной σ-связи $=\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ должно привести к

существенной положительной поляризации акриловых мономеров и радикалов в комплексе. Далее, известно, что в образовании химической связи с участием Sn определенную роль играет $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействие. Можно предположить, что в рассматриваемых комплексах также имеет место $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействие π-электронного облака мономеров или радикалов со свободными орбитами Sn. В этом случае в переходном комплексе I*

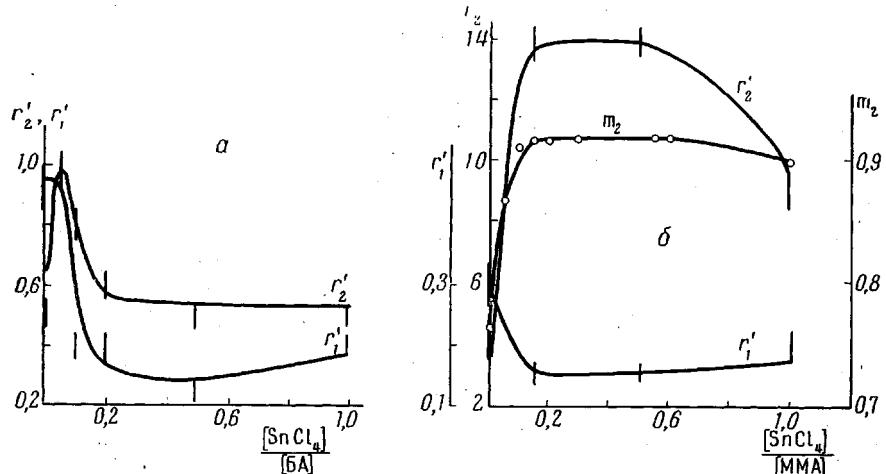
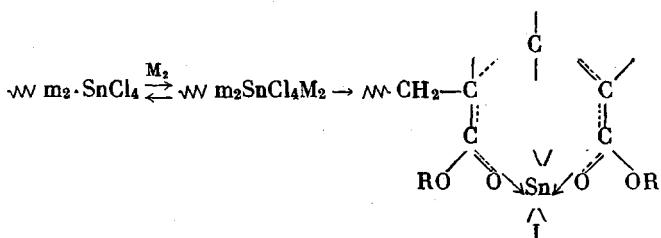


Рис. 5. Зависимость эффективных констант сополимеризации ВДХ — БА (а) и ВДХ — ММА (б) от содержания SnCl_4 ; 40°, АДН = 0,2 вес. %

одновременная координация мономеров и радикала со Sn должна привести к значительному понижению E_a за счет стабилизации π-электронной системы и, следовательно, к увеличению скорости процесса. Этот вывод сочетается с наблюдаемым ростом r_2^t и увеличением содержания акрилата в со-

* Переходный циклический комплекс предложен в [11, 12] для систем MMA — AlBr_3 , MMA — ZnCl_2 .

полимере. Рассмотрим причину резкого увеличения r_2^1 и содержания акрилата в сополимере при малом количестве добавки. Учитывая, что основная масса мономера свободна, приходим к выводу, что молекула SnCl_4 циклического переходного комплекса поставляется комплексом радикала со SnCl_4



Поскольку изменения в составе сополимера и r_2^1 при малом содержании SnCl_4 предельны, можно заключить, что в этих условиях большая часть радикалов связана в комплекс. По-видимому, большая склонность радикалов акрилатов, по сравнению с мономерами, к образованию комплексов с льюисовыми кислотами — явление общее. Так, ранее найдено [11], что для реакции $\text{R} + \text{M} \cdots \text{X} \rightleftharpoons \text{R} \cdots \text{X} + \text{M}$ $k = 3$ при $\text{X} = \text{GaCl}_3$; $k = 5$ при $\text{X} = \text{ZnCl}_2$.

С увеличением содержания SnCl_4 r_2^1 уменьшается, что объясняется образованием комплексов со SnCl_4 оставшейся части мономера. Скорость взаимодействия индивидуальных комплексов радикалов и мономера понижена из-за значительной положительной поляризации обоих компонентов, а также из-за невозможности образования циклического переходного комплекса. В этих условиях наблюдается стремление к перекрестному взаимодействию, о чем можно судить по тому, что $r_1^1, r_2^1 < 1$. Понижение r_1^1 объясняется возрастанием доли актов с участием комплекса акрилового мономера, что благоприятствует стабилизации молекулой SnCl_4 переходного состояния реакции, описываемой k_{12} . Таким образом, в присутствии льюисовых кислот при сополимеризации с участием акрилатов возможны следующие, близкие к крайним, ситуации: при относительно малом содержании модификатора большая часть мономера свободна; при избытке модификатора мономеры и радикалы связаны. Для рассмотренных систем в кинетическом отношении наиболее благоприятна первая ситуация.

Нами была изучена сополимеризация акриловых и метакриловых эфиров с нитрилами, т. е. мономеров, каждый из которых способен к образованию комплекса. Соответствующие данные приведены на рис. 6 и в табл. 5. Из этих данных следует, что независимо от соотношения активностей исходных мономеров, в присутствии SnCl_4 более активным является эфир. Аналогичная картина наблюдается при сополимеризации в присутствии AlBr_3 . Ранее показано [12], что при сополимеризации акриловых и метакриловых эфиров в присутствии ZnCl_2 теряются различия в индивидуаль-

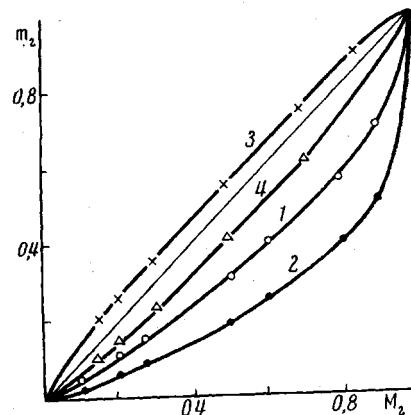


Рис. 6. Кривые состава сополимера MMA — АН (1, 2), МА — АН (3, 4), 40°, АДН = 0,2 вес. %:

1, 3 — в массе, 2, 4 — $[\text{SnCl}_4]/(\text{M}_1 + \text{M}_2) = 0,3$; m_2 , M_2 — мольная доля АН

ной активности мономеров, поскольку r_1' , $r_2' \rightarrow 1$ с увеличением содержания модификатора. Эти результаты являются одним из доказательств в пользу переходного циклического комплекса. Наша результаты позволяют предположить, что подобный комплекс или не образуется в системе эфир — нитрил, нитрил — нитрил, или его образование не сопровождается заметным понижением E_a . По-видимому, стереохимия мономера и особен-

Таблица 5

Эффективные значения r_1' , r_2' при сополимеризации
АН(M_2) с MMA и MA(M_1)
(40°, 0,2 вес. % АДН)

| Мономеры | Условия сополимеризации | r_1' | r_2' |
|----------|---|-----------------|-----------------|
| MMA — АН | В массе $[SnCl_4]$ $\frac{[M_1 + M_2]}{[SnCl_4]} = 0,3$ | $1,9 \pm 0,07$ | $0,26 \pm 0,07$ |
| | | $2,7 \pm 0,04$ | $0,06 \pm 0,02$ |
| МА — АН | В массе $[SnCl_4]$ $\frac{[M_1 + M_2]}{[SnCl_4]} = 0,3$ | $0,81 \pm 0,13$ | $1,33 \pm 0,16$ |
| | | $1,45 \pm 0,22$ | $0,7 \pm 0,13$ |

но радикала нитрила не благоприятна для образования циклического комплекса из-за линейного характера остова.

Наличие значительных положительных зарядов на α -углеродном атоме радикала и β -углероде мономера в комплексе с льюисовой кислотой также не благоприятствует реакции между ними.

На примере пары ВАд — АН было исследовано влияние льюисовых кислот на сополимеризацию активного мономера с неактивным. В присутствии $ZnCl_2$ образуется сополимер с тенденцией к чередованию мономерных звеньев. Об этом свидетельствуют значения эффективных констант сополимеризации в массе: $r_1 = 0,05 \pm 0,02$; $r_2 = 4 \pm 0,03$; $[ZnCl_2] / [AH] = 0,12$; $r_1' = 0$, $r_2' = 0,5 \pm 0,1$. При этом наличие $ZnCl_2$ ускоряет процесс сополимеризации.

Роль полимерной фазы в гетерофазной сополимеризации

Известно, что первые опыты по выявлению возможного влияния выделения полимерной фазы на состав сополимера не дали положительных результатов [14]. Наличие подобного эффекта было выявлено в работе [15]. Нами изучена гетерофазная сополимеризация акриловых мономеров [16, 17], полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Выпадение полимерной фазы в осадок в большинстве случаев приводит к изменению в составе сополимера. Наблюдаемый эффект невелик при сополимеризации в массе и делается весьма значительным при полимеризации в инертном разбавителе (осадителе). Изученные системы можно разбить на две группы: полимеризация в массе идет гомогенно, выделение полимерной фазы достигается введением осадителя (MMA — АН, MMA — АК [17]); полимеризация в массе происходит с выделением полимерной фазы (ВДХ — АН, MMA — МАК [16, 18]).

В обоих случаях увеличение количества неполярного осадителя (циклогексана (ЦГ)) в исходной смеси приводит к повышению содержания более полярного мономера (АН, АК, МАК) в сополимере. Причиной наблюдавшихся эффектов является преимущественная сорбция (набухание) более полярного мономера в полимерной фазе для систем первого типа и избирательная адсорбция более полярного мономера для систем второго типа. Неполярный осадитель «выжимает» полярные мономеры из жидкой фазы в полимерную или на границу раздела с ней. При сополимеризации MMA — АН, MMA — АК в ЦГ образуется полимерная набухшая фаза, реакция в основном протекает внутри ее, при сополимеризации ВДХ — АН, MMA — МАК полимерная фаза не набухает, и полимеризация проходит на границе раздела фаз. Следовательно, во всех случаях сорбционные эффекты повышают относительную концентрацию более

поллярного мономера в месте реакции, что и отражается на составе сополимера. Преимущественная сорбция АН и АК соответствующими сополимерами из смесей ММА — АН — ЦГ, ММА — АК — ЦГ доказана экспериментально на модельных системах [17]. Преимущественная адсорбция АН, МАК в системах второго типа доказана кинетическим методом, основанным на изучении влияния добавок гидрированных мономеров [16, 18]. Последние, вытесняя соответствующий мономер из адсорбционного слоя, уменьшают его содержание в сополимере.

При гетерофазной сополимеризации, по-видимому, существует возможность увеличения эффективности модификаторов. Мы имеем в виду системы, где вследствие малой набухаемости полимерной фазы полимеризация проходит в основном на ее поверхности, например систему ВДХ — АН. В этом случае достаточная концентрация модификатора на поверхности раздела может быть обеспечена за счет адсорбции, причем концентрация его в жидкой фазе может оставаться незначительной. В качестве примера можно привести сополимеризацию ВДХ — АН в присутствии $(C_2H_5)_2SnCl_2$.

Из рис. 7 следует, что предельные изменения в составе наблюдаются при содержании модификатора $\sim 2\%$, что соизмеримо с содержанием инициатора. В подобных системах может отпасть необходимость освобождения полимера от модификатора.

При гетерофазной сополимеризации в среде осадителя отмечена зависимость состава сополимера от температуры процесса, а в некоторых случаях и от содержания радикального инициатора [17].

Выводы

Рассмотрены приемы регулирования состава сополимеров и величин r_1, r_2 на примере двадцати четырех пар сомономеров. Воздействие на процесс гомогенной сополимеризации осуществляли путем специфического взаимодействия (комплексообразования) мономеров и радикалов специальными введенными добавками (модификаторами). При гетерофазной сополимеризации использовали концентрационные эффекты, обусловленные различной сорбцией мономеров полимерной фазой.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском госуниверситете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
28 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, **145**, 822, 1962.
2. M. Imoto, T. Otsu, S. Shimizu, Makromolek. Chem., **65**, 174, 1963; M. Imoto, T. Otsu, G. Nagada, Makromolek. Chem., **65**, 180, 1963; M. Imoto, T. Otsu, M. Nakabayashi, Makromolek. Chem., **65**, 194, 1963.
3. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Высокомолек. соед., **A12**, 553, 1970.
4. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, В. М. Солдатов, Докл. АН СССР, **194**, 1338, 1970.
5. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., **B1**, 57, 1968; А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, **154**, 1135, 1964.
6. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., **B12**, 381, 1970.
7. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., **B12**, 567, 1970.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **167**, 124, 1966.
9. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисова, А. Л. Смолянский, В. М. Шрайбер, Докл. АН СССР, **193**, 1065, 1970.
10. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., **B11**, 726, 1969.
11. В. П. Зубов, Диссертация, 1970.
12. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. П. Валуев, В. Б. Голубев, В. А. Каба-

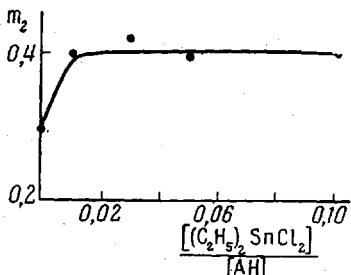


Рис. 7. Зависимость состава сополимера ВДХ — АН от количества $(C_2H_5)_2SnCl_2$. Исходная смесь 75 мол. % ВДХ — 25 мол. % АН, 55°, $[ADN] = 0,0061$ моль/л; m_2 — мольная доля АН в сополимере

- нов, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., **Б9**, 667, 1967; Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Кагин, Докл. АН СССР, **185**, 342, 1969.
13. M. Lappert, I. Chem. Soc., 1961, 817; 1962, 512.
14. F. M. Leur's, C. Walling, W. Cummings, E. Briggs, F. R. Mayo, I. Amer. Chem. Soc., **70**, 1519, 1948.
15. I. Baudry, Faserforsch. und Textiltechn., **12**, 133, 208, 1961.
16. Н. Н. Славинская, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Труды по химии и химической технологии, Горький, вып. 2, 1970.
17. Н. Н. Славинская, А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., **A12**, 1756, 1970.
18. Н. Н. Славинская, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., **Б9**, 887, 1967.

ON SOME POSSIBILITIES OF REGULATING IN RADICAL COPOLYMERIZATION

*A. V. Ryabov, Yu. D. Semtchikov, L. A. Smirnova,
N. N. Slavniitskaya, N. L. Khvatova, V. N. Kashaeva*

Summary

Several examples of regulating of copolymer composition and r_1 , r_2 values during radical copolymerization are discussed. Solvents forming hydrogen bonds with one of the monomers influence the copolymer composition. Acrylic and metacrylic acids, various vinyl pyridines, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcarbozol were used as monomers. Thio-alcohols and triethylsilane strongly influence the acrylic and metacrylic acid copolymer composition if the concentration of the former is of the same order as the initiator concentration. Solvents diminish the activity of unsaturated acids during copolymerization. Donor-proton solvents bring about the alternating of nitrogen containing monomers during copolymerization. SnCl_4 increases the activity of acrylic esters during the copolymerization of methyl metacrylate and butyl acrylate with vinylidene chloride and also of methyl acrylate and methyl metacrylate during copolymerization with acrylonitrile. ZnCl_2 brings about the alternating of vinyl acetate and acrylonitrile monomer units during copolymerization. During heterophase copolymerization of methyl metacrylate with acrylic acid and acrylonitrile in cyclohexane the copolymer contains a high content of the latter due to their higher sorption in the polymer phase. During the copolymerization of vinylidene chloride with acrylonitrile or methyl metacrylate with metacrylic acid the copolymer has a higher content of the latter comonomers due to their higher sorption into the polymer phase.
