

УДК 541.64:547 (391.1+821)

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОНОМЕРОВ.  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА  
И 2-ВИНИЛПИРИДИНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

*И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов*

Известно, что образование водородных связей существенно влияет на активность мономеров в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации. Ранее было показано, что предельные монокарбоновые кислоты, образующие водородные связи с молекулами винилпиридинов, заметно изменяют их активность в реакциях радикальной гомополимеризации [1—3] и при сополимеризации с различными мономерами [4—6]. Наблюдаемые эффекты, по-видимому, удается описать, рассматривая молекулу кислоты, связанную в комплекс с винилпиридином, как новый заместитель в мономере и радикале (неспецифический эффект водородной связи).

С другой стороны, на примере некоторых реакций низкомолекулярных радикалов [7, 8] показано, что связывание радикала и реагирующей молекулы водородной связью может приводить к значительному изменению скорости и избирательности этой реакции (специфический эффект водородной связи). Для изучения возможности проявления подобной избирательности в реакциях роста цепи была исследована радикальная сополимеризация 2-метил-5-винилпиридина (МВП) с акриловой кислотой (АК) и 2-ванилпиридина (2-ВП) с АК. Эти реакции можно рассматривать как полимеризацию в системе, где в качестве модификатора взято непредельное соединение, способное не только выполнять роль нового «заместителя» в радикале, но и реагировать с ним.

Сополимеризацию инициировали термораспадом дициклогексилпероксида карбоната (ЦПК) при 25°.

Дилатометрически было установлено, что в области составов, соответствующих ~ 80% содержанию АК в смеси, наряду с инициированной полимеризацией наблюдается «спонтанная» реакция, происходящая независимо от инициированной реакции. При других соотношениях между мономерами «самопроизвольной» реакции не наблюдалось. Введением сильного радикального ингибитора — N-окисного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксила) было установлено, что самопроизвольный процесс осуществляется не по радикальному механизму. Продуктом самопроизвольной реакции является олигомерная полакриловая кислота (ПАК). Механизм этого процесса, вероятно, близок к описанным в работах [9, 10]. Так как ингибитор самопроизвольного процесса не был найден, необходимо было подобрать такой способ выделения радикального сополимера, чтобы олигомер при этом полностью удалялся. Этого удалось добиться растворением в метаноле с последующим высаживанием в подкисленный ацетон.

При исследовании сополимеризации МВП с АК было проведено три серии опытов: сополимеризация в массе (рис. 1), в 30%-ном растворе пиридина, являющемся неполимеризующимся аналогом МВП (рис. 2, кривая 1), и в 30%-ном растворе уксусной кислоты (УК) — неполимеризующемся аналоге АК (рис. 2, кривая 2).

Проведение сополимеризации в растворителях позволяет заменить комплексы между реакционноспособными частицами МВП и АК аналогичными комплексами с неполимеризующимся основанием (пиридином) или кислотой (УК). На основании данных, представленных на рис. 1, 2, была сделана попытка рассчитать эффективные константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ . При обработке экспериментальных данных в координатах Файнемана — Росса  $F$  ( $1 - f$ ) от  $fF^2$ , где  $F = M_1/M_2$ ;  $f = m_2/m_1$ ;  $M_1M_2$  и  $m_1m_2$  — мольные доли сомономеров в реакционной смеси и мономерных звеньев в сополимере соответственно, были получены прямые линии для случая со-

полимеризации в растворителях (рис. 3), что указывает на подчинение этих систем уравнению бинарной сополимеризации.

Ниже приведены рассчитанные для этих систем аналитическим методом эффективные константы сополимеризации.

Растворитель	30%-ный раствор пиридина	30%-ный раствор УК
$r_1$	$0,48 \pm 0,06$	$1,76 \pm 0,24$
$r_2$	$0,12 \pm 0,035$	$0,43 \pm 0,1$

Можно видеть, что среда оказывает большое влияние на состав сополимера и порядок чередования в нем мономерных звеньев. В растворе пиридина наблюдается эффект чередования, ожидаемый на основании параметров  $Q$ ,  $e$  из уравнения Алфрея – Прайса ( $M_1$ ) – МВП,  $Q_1 = 1,1$ ,  $e_1 = -0,8$ ,

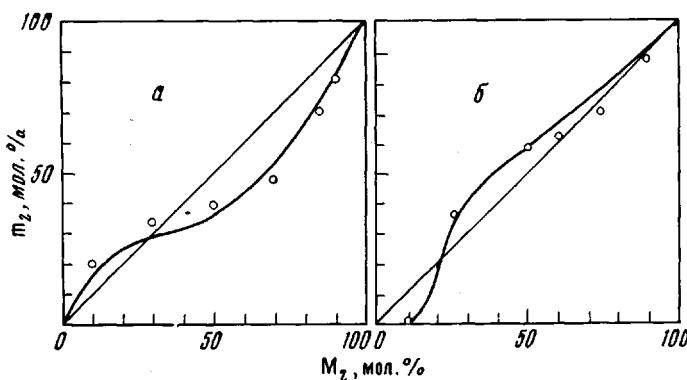


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси, вычисленная теоретически по уравнению (2) для систем МВП – АК (а) и 2-БП – АК (б); экспериментальные точки получены при сополимеризации в массе при 25°,  $[ЦПК] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль / л

$Q_2 = 0,7$ ,  $e_2 = +1,1$  [11]; в растворе УК эффект чередования исчезал, видимо, из-за изменения полярности двойной связи в радикале и мономере МВП под влиянием взаимодействия с УК ( $e_{\text{мвп}} = -0,8$ ;  $e_{\text{мвп}}$  в растворе УК =  $-0,2$ ) [6]. Эти результаты хорошо согласуются с данными Рябова и Семчикова [4–6] по влиянию растворителей, способных образовывать водородную связь, на сополимеризацию как АК, так и МВП.

Из рис. 3 (кривая 3) можно видеть, что зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси для случая сополимеризации в массе не спрямляется в координатах Фейнемана – Росса.

Была изучена также сополимеризация 2-БП с АК в отсутствие растворителя. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси для этой системы (рис. 1, б) заметно отличается от обычных кривых состава при бинарной сополимеризации и, так же как аналогичная зависимость для системы МВП – АК, не спрямляется в координатах Файнемана – Росса.

Можно предположить, что неподчинение уравнению бинарной сополимеризации, наблюдаемое при сополимеризации МВП и 2-БП с АК, т. е. мономеров, способных связываться друг с другом посредством водородной связи, может быть вызвано двумя причинами: 1) многокомпонентностью системы, т. е. присутствием в зависимости от состава смеси различных количеств свободных и комплексно-связанных частиц; 2) специфическим влиянием связывания мономера и радикала водородной связью на направление и скорость реакции роста цепи.

Для выяснения механизма сополимеризации была сделана попытка описать закономерности сополимеризации с помощью кинетической схемы, составленной с учетом только многокомпонентности рассматриваемых си-

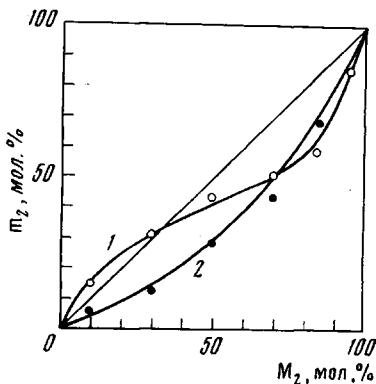


Рис. 2

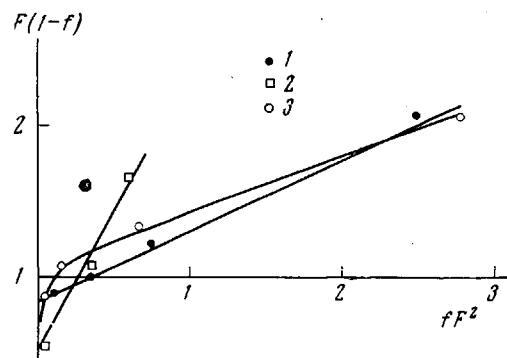


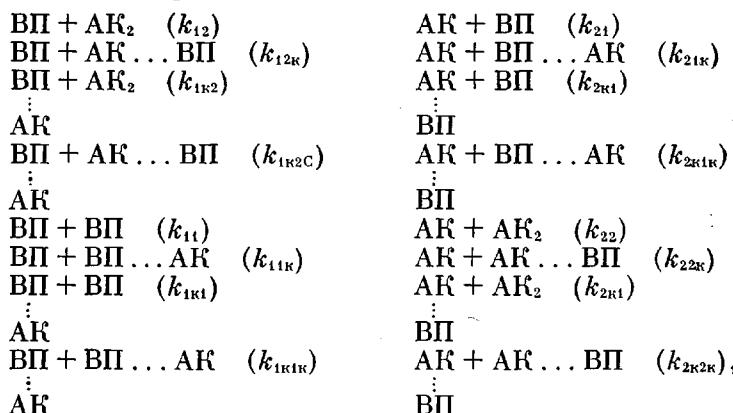
Рис. 3

Рис. 2. Зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси, полученные по уравнению Майо — Льюиса:

1 —  $r_1 = 0,48 \pm 0,06$ ;  $r_2 = 1,76 \pm 0,24$ ; 2 —  $r_1 = 1,76 \pm 0,035$ ;  $r_2 = 0,43 \pm 0,1$   
Экспериментальные точки получены при сополимеризации МВП с АК в 30%-ных растворах пиридина (1) и УК (2);  $25^\circ$  [ЦПК] =  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Рис. 3. Зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси в координатах Файнемана — Ресса при сополимеризации МВП с АК в растворах пиридина (1), УК (2) и в массе (3)

стем. Было сделано простейшее предположение, что в сополимеризации участвуют четыре частицы — свободные и комплексно-связанные, обладающие разной активностью (состав комплекса был принят равным 1:1). При этом для составления кинетической схемы необходимо рассмотреть 16 элементарных реакций роста цепи (ВП, либо МВП, либо 2-ВП):



где  $k$  — константа скорости реакции;  $k_k$  — константа скорости реакции взаимодействия комплексно-связанных мономеров; ВП —  $M_1$ , ВП... АК —  $M_{1K}$ ,  $M_1 + M_{1K} = M_{10}$ , АК —  $M_2$ , АК... ВП —  $M_{2K}$ ,  $M_2 + M_{2K} = M_{20}$ ,  $M_{1K} = M_{10} \cdot \alpha$ ,  $\alpha = M_{1K}/M_{10}$  — степень связанности мономера  $M_1$ ;  $M_{2K} = M_{20} \cdot \beta$ ,  $\beta = M_{2K}/M_{20}$  — степень связанности мономера  $M_2$ .

В соответствии с принятыми выше обозначениями и допущениями диаграмма состава разбивается на две области: область I — избыток мономера  $M_1$ , тогда  $M_{1K} = M_{20}$  и  $\alpha = M_{20}/M_{10}$ ; область II — избыток мономера  $M_2$ , тогда  $M_{2K} = M_{10}$  и  $\beta = M_{2K}/M_{20} = M_{10}/M_{20}$ .

Как известно, состав сополимера при бинарной сополимеризации можно записать в виде [12]

$$\frac{m_1}{m_2} = P_{2/I}/P_{1/I}, \quad (1)$$

где  $P_{2/I}$  — вероятность присоединения мономера  $M_2$  к макрорадикалу с концевым звеном  $M_1$ ;  $P_{1/I}$  — вероятность присоединения мономера  $M_1$  к макро-

радикалу с концевым звеном  $M_1$ . Выведенное на основании соотношения (1) уравнение состава сополимера по форме совпадает с уравнением Майо — Льюиса, однако входящие в него  $r_1^{\text{зф}}$  и  $r_2^{\text{зф}}$  выражаются через концентрации свободных и комплексно-связанных частиц и в соответствии с этим не остаются постоянными при изменении состава мономерной смеси

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{10}}{M_{20}} \cdot \frac{r_1^{\text{зф}} \cdot M_{10} + M_{20}}{r_2^{\text{зф}} \cdot M_{20} + M_{10}}, \quad (2)$$

где для области I

$$r_1^{\text{зф}} = \frac{k_{11}(1-\alpha)^2 + k_{11k}\alpha(1-\alpha) + k_{1k1}\alpha(1-\alpha) + k_{1kk1}\alpha^2}{k_{12k}(1-\alpha) + k_{1k2k}\alpha}$$

II

$$r_2^{\text{зф}} = \frac{k_{2k2k}}{k_{2k1}(1-\beta) + k_{2k1k}\beta}$$

и для области II

$$r_1^{\text{зф}} = \frac{k_{1k1k}}{k_{1k2}(1-\beta) + k_{1k2k}\beta}$$

$$r_2^{\text{зф}} = \frac{k_{22}(1-\beta)^2 + k_{22k}\beta(1-\beta) + k_{2k2}\beta(1-\beta) + k_{2k2k}\beta^2}{k_{2k1}(1-\beta) + k_{2k1k}\beta}$$

Используя экспериментальные [2, 3] и литературные данные по гомополимеризации МВП и 2-ВП [13] и данные по сополимеризации этих мономеров [14, 15], были выбраны вероятные значения констант, входящих в выражения для  $r_1^{\text{зф}}$  и  $r_2^{\text{зф}}$ . При этом учитывалось, что активность МВП в комплексе с АК [2] возрастает, активность же 2-ВП в комплексе с АК [3] и активность самой АК в комплексе с винилпиридинами падает [16, 17].

Для системы МВП — АК:  $k_{11} = 50$ ,  $k_{11k} = 75$ ,  $k_1 = 75$ ;  $k_{1k} = 100$ ,  $k_{12k} = 120$ ,  $k_{1k2k} = 100$ ;  $k_{2k2k} = 10$ ;  $k_{12k} = 120$ ;  $k_{2k1k} = 120$ ;  $k_{1k2} = 70$ ;  $k_{1k2k} = 120$ ;  $k_{22} = 60$ ;  $k_{22k} = 20$ ;  $k_{2k2} = 20$ ;  $k_{2k2k} = 10$ ;  $k_{2k1} = 120$ ;  $k_{2k1k} = 100$  л/моль·сек.

Для системы МВП — АК:

Для области I

$\alpha$	0,1	0,25	0,43	0,67	1,0	$\beta$	1	0,66	0,43	0,25	0,1
$r_1^{\text{зф}}$	0,47	0,54	0,62	0,79	1,0	$r_1^{\text{зф}}$	0,835	0,974	1,1	1,21	1,33
$r_2^{\text{зф}}$	0,085	0,087	0,090	0,094	0,1	$r_2^{\text{зф}}$	0,1	0,189	0,28	0,36	0,44

Для системы 2-ВП — АК:  $k_{11} = 100$ ;  $k_{11k} = 50$ ;  $k_{1k1} = 50$ ;  $k_{1kk1} = 1$ ;  $k_{12k} = 50$ ;  $k_{1k2k} = 20$ ;  $k_{22} = 60$ ;  $k_{22k} = 20$ ;  $k_{2k2} = 20$ ;  $k_{2k2k} = 10$ ;  $k_{2k1} = 50$ ;  $k_{2k1k} = 20$ ;  $k_{1k1} = 50$ ;  $k_{1k2} = 50$ ;  $k_{1k2k} = 20$ ;  $k_{2k2} = 10$ ;  $k_{2k1} = 50$  л/моль·сек.

Для области I

$\alpha$	0,1	0,25	0,43	0,67	1,0	$\beta$	1	0,67	0,43	0,25	0,11
$r_1^{\text{зф}}$	13,8	1,83	1,2	1,07	0,05	$r_1^{\text{зф}}$	0,05	0,033	0,027	0,0236	0,0214
$r_2^{\text{зф}}$	0,213	0,236	0,27	0,33	0,5	$r_2^{\text{зф}}$	0,5	0,665	0,835	0,985	1,1

По этим данным были построены теоретические зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси (рис. 1). Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на теоретические кривые. Следует отметить, что зависимости, полученные по уравнению (2), не спрямлялись в координатах Файнемана — Росса. Таким образом, сделанных предположений, не учитывающих специфических эффектов возникновения водородных связей между радикалом и присоединяющимся мономером, оказалось достаточно для удовлетворительного описания экспериментальных зависимостей состава сополимера от состава мономерной смеси.

Это позволило заключить, что особенности радикальной сополимеризации изученных мономеров, способных связываться друг с другом водородной связью, определяются одновременным присутствием в реакционной среде свободных и комплексно-связанных частиц, активности которых не равны друг другу. Специфического влияния связывания мономера и радикала водородной связью на направление и скорость реакции роста цепи, по-видимому, не наблюдается. Возможной причиной этого является стерическое несоответствие комплексов радикала и мономера в системах МВП - АК и 2-ВП-АК переходному комплексу роста цепи. Это предположение подтверждается анализом на пространственных моделях.

### Выводы

1. Исследована радикальная сополимеризация 2-метил-5-винилпиридина (МВП) с акриловой кислотой (АК) в массе, в 30%-ном растворе пиридина и 30%-ном растворе уксусной кислоты.
2. Исследована радикальная сополимеризация 2-винилпиридина (2-ВП) с АК в массе.
3. Аналитическим методом рассчитаны константы сополимеризации МВП с АК в растворе пиридина и уксусной кислоты.
4. Предложена кинетическая схема для описания радикальной сополимеризации МВП с АК и 2-ВП с АК в массе.
5. Сделан вывод, что особенности радикальной сополимеризации исследованных систем определяются поликомпонентностью, т. е. одновременным присутствием в системе свободных и комплексно-связанных частиц, активности которых не равны друг другу.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
19 XI 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **181**, 1177, 1968.
2. И. В. Савинова, А. И. Курилова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **197**, 355, 1971.
3. И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A14**, 1847, 1972.
4. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, В. Н. Кащаева, Высокомолек. соед., **B10**, 57, 1968.
5. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, **145**, 822, 1962.
6. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, **154**, 1135, 1964.
7. И. В. Березин, А. Рагимова, Ж. физ. химии, **38**, 2085, 1964.
8. M. Szwarc, J. Smid, J. Chem. Phys., **27**, 421, 1957.
9. Н. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, Л. Н. Пирожная, Высокомолек. соед., **B11**, 625, 1969.
10. J. Shamash, B. Alexander, Acta chem. scand., **23**, 2653, 1969.
11. J. Lewis, J. Young, J. Polymer Sci., **54**, 411, 1961.
12. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., **3**, 462, 1948.
13. W. J. Bengoch, W. Henderson, Trans. Faraday Soc., **61**, 141, 1965.
14. T. Alfrey, W. Mogawetz, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 436, 1952.
15. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Труды по химии и химической технологии, вып. 2, Горький, 1963, стр. 333.
16. R. Kegler, Makromolek. Chem., **96**, 30, 1966.
17. R. Kegler, H. Glatmann, Makromolek. Chem., **100**, 290, 1967.