

УДК 541(64+15):542.952

МОДЕЛЬ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ, УЧИТЫВАЮЩАЯ ИЗБИРАТЕЛЬНУЮ СОЛЬВАТАЦИЮ МАКРОРАДИКАЛОВ¹

© 1999 г. Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова

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

Поступила в редакцию 04.08.98 г.
Принята в печать 17.09.98 г.

Рассмотрено современное состояние проблемы учета избирательной сольватации макрорадикалов мономерами в процессах радикальной сополимеризации называемая (так называемая “bootstrap” модель сополимеризации). Модель позволяет описывать явления, не находящие объяснения в рамках существующей теории сополимеризации: отсутствие отклика микроструктуры на изменение относительных активностей мономеров r_1 и r_2 , зависимость состава сополимера от ММ, градиентную неоднородность сополимеров. Развиваемый подход применим к описанию закономерностей сополимеризации мономерных смесей с положительным отклонением от идеальности, что характерно для большинства смесей. Количественная теория “bootstrap” модели может быть развита из модели как концевого, так и предконцевого звена путем введения корректирующего множителя, учитывающего отклонение локальной концентрации мономеров от средней по объему в результате избирательной сольватации растущих цепей мономерами.

ВВЕДЕНИЕ

Модель сополимеризации, учитывающая влияние избирательной сольватации макрорадикалов мономерами на состав и микроструктуру сополимера, была впервые сформулирована Harwood [1] в 1987 г. на I Международном симпозиуме по радикальной полимеризации. Введенный им термин “bootstrap” для характеристики такой модели буквально переводится как “обувь, плотно облегающая ногу”, а в переносном смысле обозначает сольватную оболочку макрорадикала, состав которой, определяемый принципом наибольшего термодинамического сродства, может быть отличен от среднего состава смешанного растворителя.

Уже поверхностное ознакомление с теорией и фактами, относящимися к растворам полимеров в смешанных растворителях, приводит к выводу, что такая модель сополимеризации появилась с большим опозданием. Действительно, реакционная система при сополимеризации является типичным раствором полимера в смешанном растворителе. Для таких систем давно известно явление избирательной сольватации макромолекул,

которое хорошо обосновано теоретически [2, 3] и всесторонне изучено экспериментально [4].

Гипотеза об избирательной сольватации макрорадикалов мономерами неоднократно выдвигалась ранее для объяснения тех или иных особенностей радикальной (ко)полимеризации в растворителе. В работе Ениколопова и Козлова [5] предположено, что избирательная сольватация макромолекул мономерами может заметно влиять на скорость полимеризации. Однако эти выводы не подтвердились в специально поставленном исследовании Kratochvil с сотр. [6]. Последняя работа примечательна тем, что в ней приведены данные о величинах коэффициентов избирательной сольватации для большого числа систем мономер–растворитель–полимер (табл. 1). С позиций избирательной сольватации были интерпретированы данные по составу сополимера, образующегося при радикальной сополимеризации стирола с акрилонитрилом (АН) в массе и в растворителях толуоле и ДМФА [7–9]. Несколько ранее было обнаружено большое влияние инертных разбавителей (осадителей) на состав сополимера в гетерофазной сополимеризации [10–14], заключающееся в том, что добавки неполярного осадителя приводят к обогащению сополимера полярным мономером, и наоборот.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32744а).

Таблица 1. Коэффициенты избирательной сольватации для тройных систем полимер–мономер–растворитель

Растворитель <i>S</i>	Φ_S	<i>T, K</i>	Метод*	$\lambda_S, \text{мл/г}$
ПС				
Циклогексан	0.15	298	CP	-0.09
	0.30	298	CP	-0.18
	0.40	298	CP	-0.21
	0.50	298	CP	-0.27
	0.60	298	CP	-0.36
	0.70	298	CP	-0.23
	0.85	298	CP	-0.18
Диоксан	0.15	298	CP	-0.65
	0.30	298	CP	-0.08
	0.40	298	CP	-0.065
	0.50	298	CP	-0.11
	0.60	298	CP	-0.10
	0.70	298	CP	-0.08
	0.85	298	CP	-0.065
<i>n</i> -Гептан	0.10	298	CP	-0.09
	0.20	298	CP	-0.11
	0.30	298	CP	-0.19
	0.40	298	CP	-0.25
	0.50	298	CP	-0.34
	0.60	298	CP	-0.26
	0.50	298	CP	-0.06
Бутанон	0.50	298	PM	0
ПММА				
Ацетонитрил	0.17	298	PM	0.23
	0.32	298	PM	0.23
	0.50	298	PM	0.18
	0.68	298	PM	0.09
Бензол	0.30	298	PM	-0.075
	0.50	298	PM	-0.025
	0.70	298	PM	0
Ацетофенон	0.50	298	PM	0
Бензиловый спирт	0.50	298	PM	0
Стирол	0.50	298	PM	0
Трихлорбензол	0.50	298	PM	0.04
Полигидроксиэтилметакрилат				
Метанол	0.25	298	PM	0.07
	0.35	298	PM	0.08
	0.50	298	PM	0.15
	0.625	298	PM	0.11
	0.75	298	PM	0.11
	0.875	298	PM	0.10
	0.20	298	PM	0.21
Вода	0.20	298	CP	0.21

Таблица 1. (Окончание)

Растворитель <i>S</i>	Φ_S	<i>T</i> , К	Метод*	λ_S , мл/г
Полигидроксиэтилметакрилат				
	0.20	303	CP	0.21
	0.20	313	CP	0.22
	0.20	323	CP	0.23
	0.20	333	CP	0.24
	0.20	343	CP	0.26
	0.60	298	PM	-0.32
	0.60	298	CP	-0.32
	0.60	303	CP	-0.30
	0.60	313	CP	-0.31
	0.60	323	CP	-0.34
	0.60	333	CP	-0.34
	0.60	343	CP	-0.36
Тетрафторпропанол	0.50	298	PM	0.18
Полиакрилонитрил				
ДМСО	0.65	298	CP	0.07
	0.73	298	CP	0.08
	0.82	298	CP	0.06
	0.91	298	CP	0.05

* CP – светорассеяние, PM – равновесный диализ в сочетании с рефрактометрией.

Прямыми экспериментами установлено, что за эти эффекты ответственна избирательная сорбция мономеров полимерной фазой [12, 13]. С такими же явлениями связано значительное обогащение привитого сополимера по сравнению с аналогичными сополимерами, полученными в массе или инертном растворителе при радиационно-инициируемой привитой сополимеризации на ПЭ в системах стирол–АН, стирол–метилакрилат (МА), стирол – 4-винилпиридин (4-ВП) и тefлон в системах стирол–МА, стирол–АН [15, 16].

Однако до 80-х годов представления о возможном влиянии избирательной сольватации макрорадикалов на состав сополимера и другие характеристики радикальной сополимеризации явились не более, чем гипотезой. Ситуация изменилась в 80-х годах в результате открытия новых фактов и закономерностей, не находящих объяснение в рамках существующей теории радикальной сополимеризации. В первую очередь к ним относятся данные Harwood и сотр. [1, 17] по микроструктуре сополимеров и данные, полученные в нашей лаборатории по зависимости состава сополимеров от ММ [18, 19].

МИКРОСТРУКТУРА СОПОЛИМЕРОВ

Побудительным мотивом к разработке концепции об избирательной сольватации макрорадикалов мономерами [1, 17] явилась невозможность объяснения на основе существующей теории эффективов растворителя, наблюдаемых при сополимеризации ряда систем – стирола с акриловой (АК), метакриловой кислотами (МАК) и акриламидом (АА), а также винилиденхлорида (ВДХ) с малеиновым ангидридом (МА). Во всех случаях наблюдалось сильное влияние растворителя на состав сополимера (и, следовательно, величины относительных активностей мономеров r_1 и r_2), однако при этом микроструктура сополимеров одинакового состава оставалась постоянной. В качестве иллюстрации на рис. 1 и 2 приведены данные по сополимеризации в системах стирол–МАК в CCl_4 и диоксане, из которых видно существенное отличие кривых химического состава и практически совпадение кривых триадного состава сополимера в изученных растворителях. Нечувствительность микроструктуры к изменению эффективных значений r_1 и r_2 могла быть объяснена лишь единственным образом – отличием эффективных относительных концентраций мономеров в зоне

реакции роста от задаваемых (средних по объему), на что было указано Harwood и Plochocka в работе [17]. Позднее [1] Harwood сделал следующий важный шаг, введя понятие о коэффициенте распределения мономеров²:

$$\gamma = \frac{X}{X^0} = \frac{[M_1]/[M_2]}{[M_1^0]/[M_2^0]}, \quad (1)$$

где $X^0 = [M_1^0]/[M_2^0]$ и $X = [M_1]/[M_2]$ – задаваемое, т.е. среднее по объему и эффективное, отвечающее реакционной клетке радикала роста, отношение концентраций мономеров. В этом случае выражения для вероятностей, определяющих микроструктуру сополимера, принимают следующий вид:

$$p_{12} = (1 + r_1 X^0)^{-1} = (1 + r_1^0 \gamma X^0)^{-1} \quad (2)$$

$$p_{21} = (1 + r_2/X^0)^{-1} = (1 + r_2^0/(\gamma X^0))^{-1} \quad (3)$$

Здесь r_1, r_2 – эффективные, r_1^0, r_2^0 – истинные значения относительных активностей мономеров, связанные соотношением

$$r_1 = r_1^0 \gamma, \quad r_2 = r_2^0/\gamma \quad (4)$$

Такой подход позволяет применить большинство известных выражений количественной теории радикальной сополимеризации к процессам (достаточно многочисленным, как мы увидим далее), осложненным избирательной сольватацией макрорадикалов мономерами, что и было сделано применительно к микроструктуре и составу сополимера, исходя из модели концевого и предконцевого звена [20, 21].

Наиболее концентрированное изложение количественной теории модели избирательной сольватации, включая ее теоретическое обоснование, приведено в работе [20]. Согласно модели Майо–Льюиса, микроструктура и состав сополимера определяются переходными вероятностями

$$F_{111} = (1 - p_{12})^2 \quad (5)$$

$$F_{112} + F_{211} = 2p_{12}(1 - p_{12}) \quad (6)$$

$$F_{212} = p_{12}^2 \quad (7)$$

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{p_{21}}{p_{12}}, \quad (8)$$

² В оригинале [1] коэффициент распределения обозначен K .

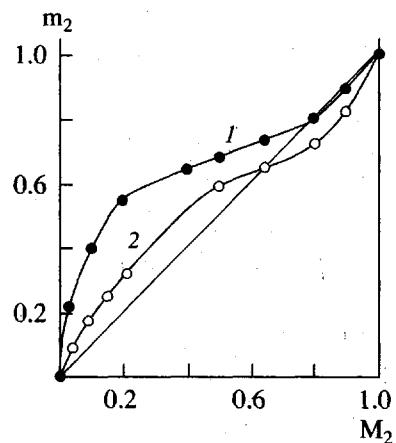


Рис. 1. Кривые состава сополимера стирол-МАК. 1 – CCl_4 , 2 – диоксан (пероксид бензоила, 343 К) [1]. M_2 , m_2 – содержание МАК в мономерной смеси и в сополимере соответственно.

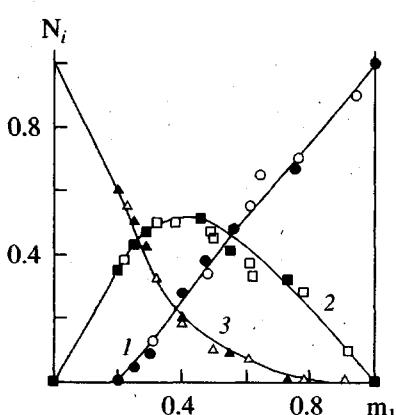


Рис. 2. Зависимость триадного состава N_i от химического состава сополимеров стирол (M_1)-МАК (M_2), полученных радикальной сополимеризацией в диоксане (светлые точки) и в CCl_4 (темные точки): 1 – $M_1M_2M_1$, 2 – $M_2M_2M_1$, 3 – $M_2M_2M_2$. m_1 – мольная доля стирола в сополимере.

где F_1, F_2 – мольные доли звеньев мономеров в сополимере, $F_{111}, F_{112}, F_{212}$ – доли триад, центрированных мономером M_1 , нормированные к единице. Исключая концентрации мономеров из уравнений (2), (3), (8), авторы [20] получили соотношение

$$p_{12} = \frac{1 - [4F_1^2(1 - r_1 r_2) - 4F_1(1 - r_1 r_2) + 1]}{2F_1(1 - r_1 r_2)}^{0.5}, \quad (9)$$

из которого, в сочетании с выражениями (5)–(7), видно, что микроструктура (триадный состав)

сополимера заданного химического состава определяется лишь величинами произведения $r_1 r_2$.

Уравнение состава сополимера, исходя из модели Майо–Льюиса и модели избирательной сольватации может быть получено путем подстановки выражений (2) и (3) в формулу (5)

$$Y = \frac{r_1 X^0 + 1}{r_2 X^0 + 1} = \frac{r_1^0 \gamma X^0 + 1}{r_2^0 / (\gamma X^0) + 1} \quad (10)$$

($Y = F_1/F_2$). Сравнение выражений (9) и (10) показывает, что в отличие от микроструктуры состав сополимера зависит от индивидуальных значений r_1 и r_2 . Следовательно, результаты, полученные Harwood и сотр. [1], действительно могут быть объяснены согласованным изменением r_1 и r_2 в различных растворителях при соблюдении условия $r_1 r_2 = \text{const}$. Последнее естественным образом вытекает из соотношения (4):

$$r_1 r_2 = r_1^0 r_2^0 \quad (11)$$

Согласно модели предконцевого звена, состав и микроструктура сополимера описывается выражениями

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{1 + p_{211}/p_{112}}{1 + p_{122}/p_{221}} \quad (12)$$

$$F_{111} = \frac{p_{211}(1 - p_{112})}{p_{112} + p_{211}} \quad (13)$$

$$F_{112} + F_{211} = \frac{2p_{112}p_{211}}{p_{112} + p_{211}} \quad (14)$$

$$F_{212} = \frac{p_{112}(1 - p_{211})}{p_{112} + p_{211}} \quad (15)$$

При сополимеризации, осложненной избирательной сольватацией макрорадикалов мономерами,

$$p_{112} = \frac{1}{1 + r_{11}^0 \gamma X^0} = \frac{1}{1 + r_{11}} \quad (16)$$

$$p_{211} = \frac{r_{21}^0 \gamma X^0}{1 + r_{21}^0 \gamma X^0} = \frac{r_{21} X^0}{1 + r_{21} X^0} \quad (17)$$

$$p_{221} = \frac{1}{1 + r_{22}^0 / (\gamma X^0)} = \frac{1}{1 + r_{22} / X^0} \quad (18)$$

$$p_{122} = \frac{r_{12}^0 / (\gamma X^0)}{1 + r_{12}^0 / (\gamma X^0)} = \frac{r_{12} / X^0}{1 + r_{12} / X^0} \quad (19)$$

где X^0, X, γ определяются аналогично выражению (1), $r_{11} = r_{11}^0 \gamma$, $r_{12} = r_{12}^0 / \gamma$ и

$$r_{11}^0 = k_{111}/k_{112} \quad (20)$$

$$r_{21}^0 = k_{211}/k_{212} \quad (21)$$

$$r_{22}^0 = k_{222}/k_{221} \quad (22)$$

$$r_{12}^0 = k_{122}/k_{121} \quad (23)$$

Исходя из модели предконцевого звена, получить простое аналитическое выражение, связывающее триадный состав сополимера с его химическим составом, не представляется возможным. Ситуация существенно облегчается, если $r_{22} = 0$, $r_{12} = 0$, как это часто принимается, например, при сополимеризации стирола с МА. Тогда

$$p_{211} = \frac{\frac{F_1}{F_2 - 1} + \left[\left(\frac{F_1}{1 - F_1} \right)^2 + 4 \left(\frac{2F_1 - 1}{1 - F_1} \right) \left(\frac{r_{11}}{r_{21}} - 1 \right) \right]^{0.5}}{2 \left(\frac{r_{11}}{r_{21}} - 1 \right)} \quad (24)$$

$$p_{112} = \frac{-F_1 + (1 - F_1) \left[\left(\frac{F_1}{1 - F_1} \right)^2 + 4 \left(\frac{2F_1 - 1}{1 - F_1} \right) \left(\frac{r_{11}}{r_{21}} - 1 \right) \right]^{0.5}}{2(2F_1 - 1) \left(\frac{r_{11}}{r_{21}} - 1 \right)} \quad (25)$$

Из уравнений (13)–(15) и (24) видно, что в данном случае зависимость триадного состава от химического состава сополимера определяется лишь отношением r_{11}/r_{21} . Переходя к общему случаю, авторы работы [20] на основании компьютерного анализа и ряда соображений пришли к выводу, что и для модели предконцевого звена триадный состав сополимера определяется величинами произведения $r_{11} r_{22}$ и отношений r_{11}/r_{21} , r_{22}/r_{12} . Отсюда следует, что избирательная сольватация макрорадикалов не влияет на эффективность чередования звеньев и на величину кинетического эффекта предконцевого звена.

Из изложенного вытекает, что в качестве экспериментального доказательства эффектов

Таблица 2. Значения относительной активности мономеров и коэффициентов распределения γ при сополимеризации MMA (M_1) со стиролом (M_2)

Растворитель	r_1	r_2	r_1r_2	γ	
				по r_1	по r_2
Бензол	0.44	0.51	0.23	0.97	0.92
Хлорбензол	0.47	0.43	0.20	1.04	1.10
Бензонитрил	0.65	0.47	0.31	1.44	1.00
В массе	0.45	0.47	0.21	1.00	1.00

избирательной сольватации можно рассматривать факты, свидетельствующие о заметном влиянии растворителя на величины r_1 и r_2 при неизменности микроструктуры сополимера во всем интервале его составов. Этому требованию удовлетворяют данные нескольких работ, помимо рассмотренных выше результатов Harwood [1].

В работе [20] были проанализированы данные Madruga и сотр. [22] по сополимеризации стирола с MMA в растворителях разной полярности. Из табл. 2 видно, что растворитель оказывает небольшое влияние на r_1r_2 , т.е. $r_1r_2 = \text{const}$. Последнее позволяет предположить, что микроструктура сополимера во всех случаях должна быть одинакова. Это действительно оказалось так, когда Davis [23] обработал данные работы [22] по микроструктуре сополимера в соответствии с уравнением (9), т.е. в виде зависимости триадного состава от химического состава сополимера. В табл. 2 приведены коэффициенты распределения γ , рассчитанные в предположении о том, что при сополимеризации стирола с MMA в массе значения r_1 , r_2 отвечают истинным. Согласно этим данным, макромолекулы сополимера стирол–ММА в реакционной смеси, содержащей полярный ароматический растворитель, окружены сольватной оболочкой, обогащенной MMA.

Сочетание модели избирательной сольватации с предконцевой моделью сополимеризации было использовано в работах [20, 24–26] при анализе растворной сополимеризации таких полярных мономеров, как АН и МА, в растворе. В работе Hill с сотр. [24] было показано, что микроструктура сополимеров стирол–АН, полученных в массе, толуоле, ДМФА, одинакова и наилучшим образом может быть описана, исходя из модели предконцевого звена. Данные по относительным активностям мономеров (табл. 3) свидетельствуют о наличии заметного эффекта предпоследнего звена во всех случаях. При этом значения отношения r_{AS}/r_{SS} и r_{SA}/r_{AA} , отражающие величину эффекта, близки (исключая сополимеризацию в толуоле, r_{SA}/r_{AA}), что согласуется с моделью избирательной сольватации при сополимеризации. Из последней также следует, что произведения некоторых комбинаций относительных активностей, например $r_{SS}r_{AA}$ и $r_{SA}r_{AS}$, не должно зависеть от γ . Это положение хорошо выполняется для произведения $r_{SA}r_{AS}$, но не для $r_{SS}r_{AA}$ (табл. 3). Сравнение концевых диад макрорадикалов, отвечающих соответствующим реакциям, приводит к выводу, что сольватация цепей, оканчивающихся диадами SS и AA, может заметно отличаться, следовательно, значения γ при r_{SS} и r_{AA} будут также различными. Во втором случае сольватация активных концов цепей, оканчивающихся AS и SA, не должна заметно отличаться; при этом значения γ , входящие в r_{SA} и r_{AS} , должны быть одинаковы и сокращаться в произведении. Авторы [24] полагают, что модель избирательной сольватации скорее всего реализуется при сополимеризации в толуоле, поскольку в этом случае значение r_{AA} наиболее велико, сополимер в наибольшей степени обогащен АН и, кроме того, величина r_{AA} сильно зависит от содержания АН в мономерной смеси. Указанные факты позволяют предположить, что в этих условиях сополимер предпочтительно сольватирован АН. В работе [25] также сделан вывод о том, что сополимеризация стирола с АН

Таблица 3. Значения относительных активностей мономеров, их произведения и отношения, рассчитанные, исходя из концевой и предконцевой модели при сополимеризации стирола (S) с АН (A) в массе, толуоле и ацетонитриле ($T = 333$ K)

Сополимеризация	r_{SS}	r_{AS}	r_{SA}	r_{AA}	$r_{SS}r_{AA}$	$r_{AS}r_{SA}$	r_{AS}/r_{SS}	r_{SA}/r_{AA}	r_S	r_A
	модель предконцевого звена							модель концевого звена		
В массе	0.232	0.566	0.087	0.036	0.008	0.049	2.44	2.42	0.394	0.063
В толуоле	0.242	0.566	0.109	0.133	0.032	0.062	2.34	0.82	0.423	0.118
В ацетонитриле	0.322	0.621	0.105	0.052	0.017	0.065	1.93	2.02	0.485	0.081

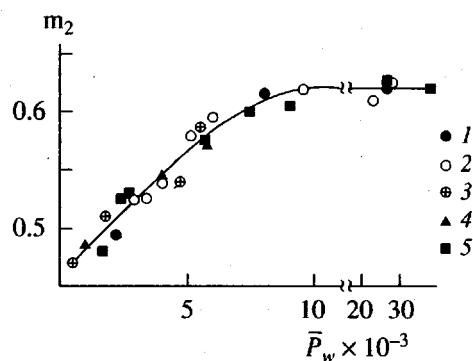


Рис. 3. Зависимость состава сополимера стирол-МАК от степени полимеризации для образцов, полученных при различных концентрациях ДАК (1), пероксида бензоила (2) и передатчиков цепи CBr_4 (3), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeN}$ (4), а также фракций образца, выделенных методом последовательного осаждения (5); 333 К, конверсия 5%; $[\text{ДАК}] = 5 \text{ моль/м}^3$ (3-5).

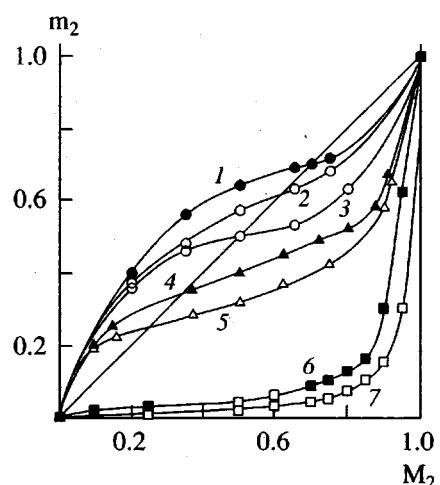


Рис. 4. Кривые состава сополимеров стирол-МАК (1-3), стирол-АН (4, 5) и стирол-ВА (6, 7). 1-3 - $[\text{ДАК}] = 0.005$ (1), 0.03 (2) и 0.1 моль/л (3), 333 К; 4, 5 - $[\text{ДЦК}] = 0.005$ (4) и 0.2 моль/л (5), 313 К; 6, 7 - $[\text{пероксид бензоила}] = 0.005$ (6) и 0.2 моль/л (7), 353 К. M_2 и m_2 - содержание МАК, АН и ВА в исходной смеси и в сополимере.

в растворителе протекает в соответствии с моделью избирательной сольватации, но при этом коэффициент распределения мономеров γ зависит от состава мономерной смеси.

Сополимеризация стирола с МА в растворителях изучена в работах [20, 26]. Во всех случаях наблюдалась одна базовая зависимость триадного состава от химического состава сополимера. В работе [26] найдено, что при сополимеризации стирола с МА в МЭК и хлороформе зависимость триадного состава от химического состава сополимера оди-

накова и совпадает с теоретической кривой при условии $r_{ss}/r_{ms} = 0.4$. Этот факт, наряду с заметно отличающимися кривыми состава сополимера, указывает на возможную реализацию модели сополимеризации, учитывающей избирательную сольватацию макрорадикалов мономерами. Аналогичные выводы сделаны в работе [20] применительно к сополимеризации стирола с МА в масле, МЭК и толуоле.

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

В 70-х годах в нашей лаборатории было обнаружено влияние сильных передатчиков цепи (RSH) на состав сополимера и величину относительной активности мономеров r_1 и r_2 при гомогенной радикальной сополимеризации до малых конверсий с системах стирол-МАК, MMA-МАК [27]. После того, как аналогичный эффект был обнаружен при использовании в качестве передатчика CBr_4 и при изменении в широких пределах концентрации типичных инициаторов ДАК, пероксида бензоила, дициклогексилпероксидкарбоната (ДЦК) стало ясно, что его природа связана с изменением ММ сополимера [28]. Это новое в радикальной сополимеризации явление иллюстрирует рис. 3. Видно, что все данные по составу и ММ сополимера стирол-МАК, отвечающие различным условиям сополимеризации, а также аналогичные данные для фракций сополимера, группируются вокруг единой зависимости. Для проверки общности обнаруженного эффекта была изучена зависимость состава сополимера от концентрации передатчика цепи или инициатора более чем для 30 систем. На рис. 4 приведены типичные данные, отражающие влияние концентрации ДАК на кривые состава при гомогенной радикальной сополимеризации стирол-МАК до малых конверсий. Ранее аналогичные результаты для данной системы были получены с пероксидом бензоила в качестве инициатора [18, 19].

В табл. 4 представлено несколько систем, для которых обнаружено сильное влияние ММ на состав сополимера и относительную активность мономеров. Средние и слабые эффекты наблюдались нами при сополимеризации в системах стирол-2-метил-5-винилпиридин (МВП), винил-ацетат (ВА)-2-винилпиридин (2-ВП), ВА-4-ВП, ВА-МАК, ВА-АК, MMA-МАК, MMA-АК, MMA-МВП, стирол-бутилметакрилат (БМА), стирол-2-ВП, стирол-АА, ВДХ-ВА, ВДХ-ММА, ВА-АН, стирол-4-ВП, MMA-N-винилпирролидон (ВП). Сополимеризация в системах стирол-ММА, стирол-ВДХ, стирол-ВП, стирол-МА, АН-МА,

АН–ММА, АН–БМА, ВА–МАК протекает в соответствии с классической схемой [18, 19, 28–31].

Прямыми экспериментом было установлено, что зависимость между составом и ММ сополимера наблюдается в тех случаях, когда для соответствующих модельных растворов характерна зависимость коэффициента избирательной сольватации λ от ММ (стирол–МАК, стирол–АН, ВА–ВП) [19, 30]. Если эта зависимость отсутствует или избирательная сольватация не имеет места вообще, отсутствует и зависимость состава от ММ (ММА–АН, стирол–ММА) [19, 30]. На рис. 5 и 6 приведены типичные зависимости коэффициента избирательной сольватации от ММ для растворов фракций сополимеров в мономерных смесях, из которых сополимеры были получены. Симметричность кривых λ –ММ и состав сополимера–ММ является дополнительным доказательством влияния избирательной сольватации макромолекул мономерами на состав сополимера. Обращает на себя внимание инверсия знака коэффициента избирательной сольватации. Это означает, что низкомолекулярные макромолекулы избирательно сольватированы одним мономером, высокомолекулярные – другим.

Принципиальным представляется вопрос о соответствии экспериментально определяемых значений λ наблюдаемым изменениям в составе сополимера. В табл. 5 представлены данные работы [32] по составу сольватной оболочки X'_2 , рассчитанному по уравнению

$$X'_2 = \frac{ZX_2 - \lambda_\infty(m/V_1)}{Z - \lambda_\infty[(m/V_1) - (m/V_2)]}, \quad (26)$$

где X_2 – общий, т.е. задаваемый состав смешанного растворителя; V_1 и V_2 – мольные объемы компонентов смешанного растворителя; m – ММ мономерного звена; Z – количество молекул растворителя, окружающих одно мономерное звено макромолекулы (обычно $Z=2.5\text{--}3$); λ_∞ – предельная величина коэффициента избирательной сольватации. В работе [32] коэффициенты избирательной сольватации в системе CCl_4 –метанол–ПММА определяли методом равновесного диализа и светорассеяния. Из табл. 5 следует, что состав сольватной оболочки может отличаться от исходного состава смешанного растворителя на весьма заметную величину – до 18 мол. %. В случае растворов сополимеров в мономерных смесях инверсия знака коэффициента избирательной сольватации с ростом ММ

Таблица 4. Значения эффективных констант сополимеризации (реакция в массе, $T = 333$ К, конверсия 7%)

Система		Инициатор	[I], моль/м ³	r_1^{eff}	r_2^{eff}
M_1	M_2				
Стирол	АК	ДАК	5	0.11	0.64
			30	0.18	0.48
			100	0.23	0.21
Стирол	АН*	ДЦК	5	0.45	0.08
			200	0.90	0.04
			1	0.15	4.87
ВА	ВП	ДАК	5	0.31	2.65
			5***	0.37	0.76
			200	32	0.08
Стирол	ВА**	Перекись бензоила	5	53	0.02

* $T = 313$ К.

** Уточненные значения по сравнению с работой [19].

*** Реакция в присутствии $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$ (10 моль/м³) в качестве регулятора.

сополимера удваивает эффективность влияния избирательной сольватации на состав сополимера. Так, в приведенном примере на рис. 5, коэффициент избирательной сольватации λ изменяется от -0.2 до $+0.2$ мл/г. Расчет по уравнению (26) показывает, что в зависимости от ММ макромолекулы состав ее сольватной оболочки меняется от 42 до 58 мол. % МАК. Эти величины вполне согласуются с экспериментальными данными.

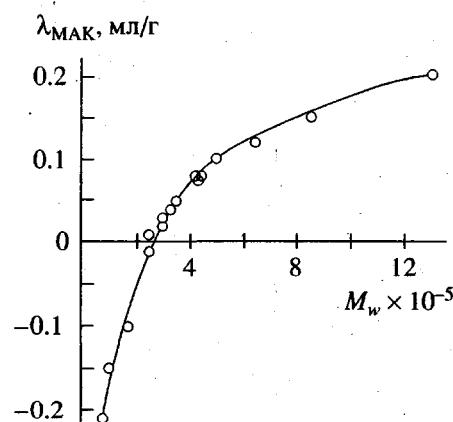


Рис. 5. Обобщенная зависимость коэффициентов избирательной сольватации $\lambda_{\text{МАК}}$ фракций сополимеров стирол–МАК, полученных из эквимолярных мономерных смесей в массе, от ММ [43].

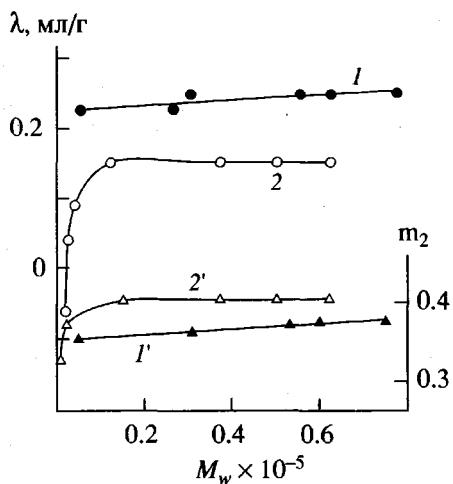


Рис. 6. Зависимость коэффициентов избирательной сольватации ($1, 2$) и состава ($1', 2'$) от ММ фракций сополимеров MMA-АН (1), стирол-АН (2), полученных из эквимольной мономерной смеси. 1 – [ДАК] = 5 моль/м³, 333 К; 2 – [ДЦК] = 5 моль/м³, 313 К. m_2 – содержание АН в сополимере.

ГРАДИЕНТНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ПО СОСТАВУ

Совершенно очевидно, что зависимость состава сополимера от ММ в силу неизбежного распределения макромолекул по ММ должна приводить к градиентной неоднородности сополимеров по составу (ГНС) – межмолекулярной, т.е. зависимости состава макромолекул от ММ и внутримолекулярной, при которой состав каждого последующего большого участка макромолекулы (например, состоящего из 100 звеньев) отличается по составу в одну и ту же сторону от предыдущего. Согласно работам [31, 33], признаком ГНС является повышенная неоднородность по составу сополимера начальной конверсии по сравнению с неоднородностью, обусловленной статистичес-

Таблица 5. Состав сольватной оболочки в системе CCl_4 -метанол-ПММА

Задаваемый состав, мол. доля метанола X_2	λ_∞ , мл/г	Состав сольватной оболочки, мол. доля метанола X_2
0.209	-0.200	0.340
0.374	0	0.374
0.506	0.200	0.378
0.614	0.295	0.433
0.705	0.315	0.526

ким характером сополимеризации при наличии корреляции между составом m_2 и ММ фракций, т.е. при $dm_2/dM_2 > 1$. В работах [31, 33] ГНС была доказана путем препаративного фракционирования (дробного осаждения) сополимеров начальной конверсии стирол-МАК, стирол-АН, стирол-АА, стирол-АН, ВА-МВП. Аномально широкое распределение по составу было обнаружено также в работе [34] для сополимера винилстарат-стирол. Хотя в данном случае имела место четкая связь между составом и ММ фракций, авторы ограничились выводом о том, что полученные результаты выходят за рамки существующей теории.

Весьма показательными являются данные, полученные в самое последнее время в нашей лаборатории. По причинам, рассмотренным ниже, сополимеризация стирола с БМА в массе при 343 К проходит в соответствии с моделью Майо-Льюиса, при 303 К – в соответствии с моделью, учитывающей избирательную сольватацию макрорадикалов. На рис. 7 и 8 приведены интегральные кривые распределения по составу (ИКРС) сополимеров, полученных сополимеризацией в массе до малых и глубоких конверсий при 303 и 343 К. В первом случае интегральная кривая распределения по составу сополимера малой конверсии близка к теоретической, рассчитанной согласно Stockmayer [35], во втором случае экспериментальная интегральная кривая распределения по составу оказывается существенно шире. Аналогичная картина наблюдается для сополимеров глубокой конверсии.

Внутримолекулярная ГНС была доказана в работах [31, 33] дроблением макромолекул узких фракций сополимеров ВА-МВП, стирол-МАК, стирол-АК, ВА-ВП по закону случая, например, ультразвуковой деструкцией и последующим фракционированием по составу продуктов этой деструкции. После снижения ММ в 3–5 раз во всех случаях, кроме одного, возникало широкое распределение сополимеров по составу. В контрольных опытах с сополимером стирол-ММА, для которого характерна классическая схема сополимеризации, ультразвуковая деструкция не приводила к существенному уширению распределения по составу. Незначительный эффект был связан с уменьшением ММ сополимера в результате деструкции, что соответствует теории Stockmayer [35].

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДО ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЙ

Данные, свидетельствующие о возможном влиянии избирательной сольватации на сополимеризацию до глубоких конверсий, крайне

немногочисленны. В работах [36, 37] методом ГЖХ было обнаружено существенное влияние концентрации инициатора на относительную скорость исчерпания мономеров при сополимеризации в массе стирол–АН, ВА–ВП. Существенно, что было обнаружено соответствие результатов сополимеризации до малых и больших конверсий, а также данных по величинам коэффициентов избирательной сольватации.

В работе [34, 37] показано, что сополимеры глубокой конверсии стирол–венилстеарат, стирол–МАК имеют значительно более широкое распределение по составу по сравнению с рассчитанным, исходя из классической схемы сополимеризации. Аналогичный результат продемонстрирован выше на примере системы стирол–БМА. Таким образом, существующие данные позволяют предположить, что эффекты избирательной сольватации реализуются при сополимеризации до достаточно глубоких конверсий, т.е. являются эффектами “пролонгированного” действия. Очевидно, что при дефиците мономера на глубоких конверсиях речь может идти лишь о сольватации активного конца радикала роста.

ПРЕДСКАЗАНИЕ ЭФФЕКТА

Одним из наиболее интригующих вопросов, относящихся к модели сополимеризации, учитывющей избирательную сольватацию, является вопрос о ее общности, точнее о распространенности описываемых ею эффектов. Давно известно, что избирательная сольватация, как и сопутствующее ей явление сорасторимости, обычно возникает в тройных системах растворитель 1 (S_1)–растворитель 2 (S_2)–полимер, для которых избыточная свободная энергия смешения компонентов растворителя S_1 и S_2 положительна, т.е. $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}} > 0$ [38]. Кроме того, в работе [39] было показано, что состав сольватного слоя тем больше отличается от среднего (по объему) состава смешанного растворителя, чем больше величина $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}$. Исходя из этих предпосылок, в работе [40] были экспериментально определены значения $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}$ для ряда мономерных смесей, затем эти величины были соотнесены с параметром, количественно характеризующим эффект избирательной сольватации по отношению к составу сополимера. В качестве последнего была выбрана величина, равная площади между максимально отличающимися кривыми состава, отнесенная к общей площади диаграммы состава (рис. 4). Из рис. 9 видно, что величина $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}$ является вполне надежным критерием воз-

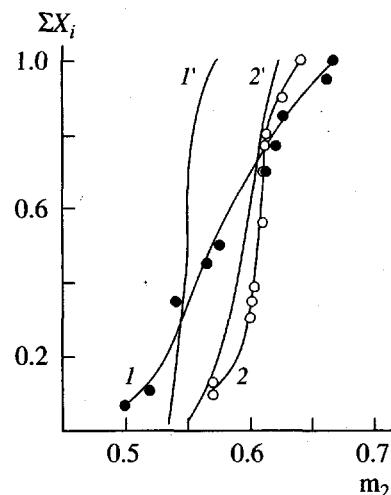


Рис. 7. Интегральные кривые распределения по составу сополимеров стирол–БМА, полученных в массе до конверсии 7%. $M_2 = 0.7$, 1 – 303 К, $[ДЦК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 2 – 343 К, $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; 1', 2' – рассчитаны по Stockmayer [35]. M_2 , m_2 – содержание БМА в мономерной смеси и в сополимере соответственно.

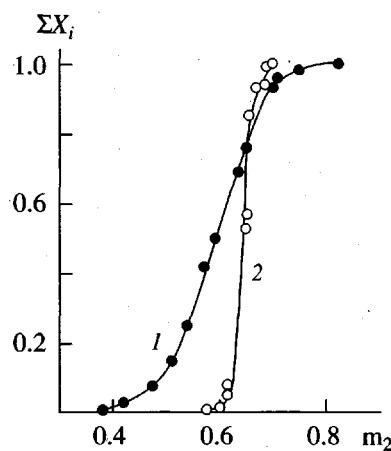


Рис. 8. Интегральные кривые распределения по составу сополимеров стирол–БМА, полученных в массе до конверсии 70%. $M_2 = 0.7$, 1 – 303 К, $[ДЦК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 2 – 343 К, $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л. M_2 , m_2 – содержание БМА в мономерной смеси и в сополимере, соответственно.

можности реализации рассматриваемой модели сополимеризации в массе. “Расщепление” кривых состава, вызванное зависимостью состава сополимера от его ММ наблюдается лишь при $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}} > 0$ и тем в большей степени, чем больше величина $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}$.

Развитые в работе [40] представления позволяют исчерпывающе объяснить природу нового

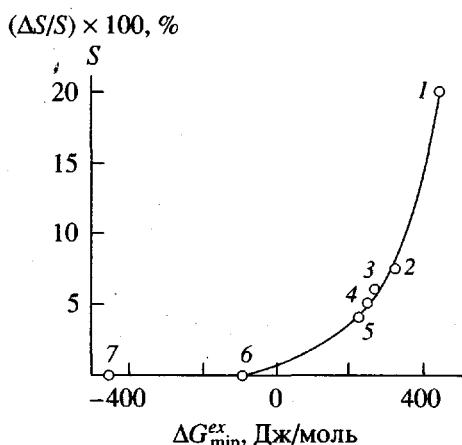


Рис. 9. Зависимость величины $\Delta S/S$, характеризующей предельное расхождение кривых состава сополимера при изменении ММ сополимера от $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}$ смешения соответствующих мономеров: 1 – ВА-ВП, 343 К; 2 – стирол-АН, 323 К; 3 – стирол-МАК, 333 К; 4 – стирол-БМА, 303 К; 5 – стирол-ВА, 323 К; 6 – стирол-ММА, 343 К; 7 – стирол-БМА, 343 К.

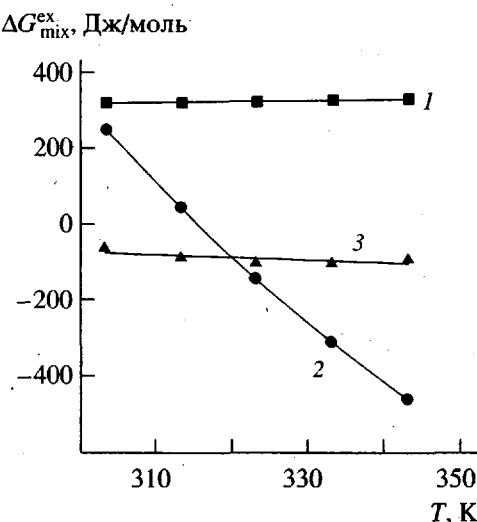


Рис. 10. Зависимость избыточной свободной энергии Гиббса смешения мономеров $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}$ от температуры: 1 – стирол-АН, 2 – стирол-БМА, 3 – стирол-ММА (по данным работы [40]).

температурного эффекта в радикальной сополимеризации. Выше упоминалось, что сополимеризация стирол-БМА при 343 К протекает в соответствии с моделью избирательной сольватации. Из данных [11], представленных на рис. 10, следует, что это связано со сменой знака $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}$ при $303 < T < 343$ К. Для сравнения здесь же приведены результаты исследования других мономерных смесей. Видно, что $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}$ мономеров стирол-ММА и стирол-АН мало изменяется с температурой. В первом случае сополимеризация протекает по классической схеме ($\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}} < 0$), во втором – в соответствии с моделью, учитывающей избирательную сольватацию в изученном температурном интервале [41].

Таблица 6. Сополимеризация стирола (M_1) с БМА (M_2) в масце ($T = 303$ К, конверсия 7%)

$[ДЦК]_3$, моль/м ³	r_1	r_2	r_1^0	r_2^0	γ
5	0.74	0.22	0.61	0.30	0.82 (по r_1) 0.73 (по r_2)
200	0.28	0.40	–	–	2.18 (по r_1) 1.33 (по r_2)

Особенности сополимеризации стирола с БМА были использованы в работе [31] для нахождения коэффициента распределения γ , что, как правило, является трудно решаемой задачей (ввиду отсутствия данных по r_1^0 и r_2^0). В табл. 6 представлены экспериментальные значения истинных величин r_1^0 и r_2^0 , найденные при сополимеризации стирола с БМА в масце при 343 К и пересчитанные на температуру 303 К, исходя из данных по температурной зависимости относительных активностей [42], а также эффективные величины r_1 и r_2 при 303 К. По приведенным данным, в соответствии с выражением (4) были рассчитаны значения γ ; при этом оказалось, что для низкомолекулярного сополимера $\gamma > 1$ (следовательно, $\lambda_{\text{БМА}} > 0$); для высокомолекулярного $\gamma < 1$ ($\lambda_{\text{БМА}} < 0$). Это находится в полном соответствии с упомянутой выше общей закономерностью, характерной для растворов сополимеров в “собственных” мономерных смесях (при $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}} > 0$) – инверсией знака λ с увеличением ММ сополимера.

ДИНАМИЧЕСКИЙ И СТАТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ

В работе [43] на примере системы стирол-МАК впервые рассмотрены с единных позиций сополимеризация в масце и растворителе. Из рис. 11 и 12, на которых в обобщенной форме представлены

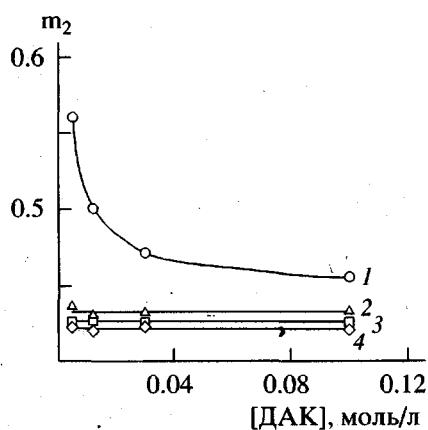


Рис. 11. Зависимость состава сополимера стирол-МАК, полученного из мономерной смеси состава 35 мол. % МАК-65 мол. % стирола, от концентрации ДАК: 1 – в массе, 2 – диоксан, 3 – изопропиловый спирт, 4 – ДМСО; [растворитель] : [МАК] = 2, 333 К. m_2 – содержание МАК в сополимере.

результаты данной работы, видно, что известный эффект влияния растворителей, образующих водородные связи, на состав сополимеров непредельных карбоновых кислот выражается с увеличением концентрации инициатора. Очевидно, что этот результат не может быть интерпретирован в рамках представлений комплексно-радикальной сополимеризации, как это делалось ранее [44, 45]. Данные по абсолютным величинам коэффициентов избирательной сольватации, полученные в работе [43], позволяют скорректировать механизм влияния растворителей на состав сополимеров непредельных карбоновых кислот,

сузив область его приложения до размеров сольватного слоя.

Максимально возможное содержание МАК в сополимере со стиролом, полученным в массе мономеров при относительно небольших количествах инициатора, обусловлено преимущественным содержанием МАК в сольватных оболочках макромолекул и макрорадикалов. Роль растворителя в этих условиях сводится к вытеснению МАК из сольватного слоя. В случае образования низкомолекулярного сополимера макромолекулы и макрорадикалы преимущественно сольватированы стиролом (как при сополимеризации в массе, так и в растворителе), что вызывает уменьшение содержания МАК в сополимере и, естественно, приводит к нивелированию эффекта растворителя.

Принципиальным является вопрос о зависимости состава от ММ сополимера при сополимеризации в растворителе. На рис. 13 приведены результаты, полученные в нашей лаборатории в самое последнее время [46]. Видно, что при сополимеризации стирол-МАК в диоксане зависимость состава от ММ вырождается, следовательно, коэффициент избирательной сольватации в данном случае не зависит от ММ (при достаточном содержании диоксана), и эффект избирательной сольватации, вызванный преобладанием стирола в сольватных слоях [43], может быть охарактеризован как статический. При сополимеризации в массе, когда коэффициент избирательной сольватации и, следовательно, состав сополимера зависят от ММ, этот эффект следует рассматривать как динамический. Первый из них не изменяет случайного характера распределения звеньев в сополи-

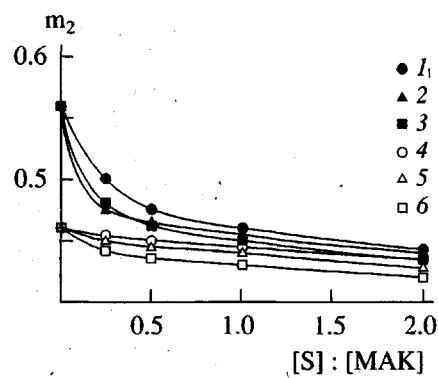


Рис. 12. Зависимость состава сополимера стирол-МАК, полученного из мономерной смеси состава 35 мол. % МАК-65 мол. % стирола, от концентрации растворителя S: 1, 4 – диоксан, 2, 5 – изопропиловый спирт, 3, 6 – ДМСО; [ДАК] = 5×10^{-3} (1–3) и 0.1 моль/л (4–6); 333 К. m_2 – содержание МАК в сополимере.

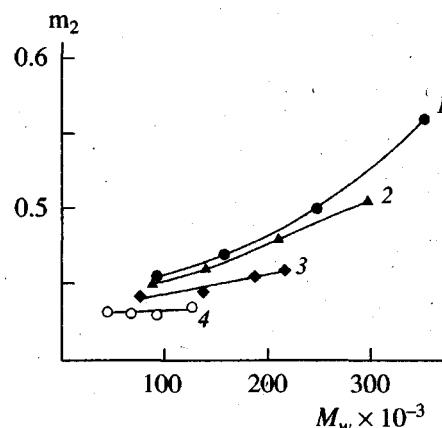


Рис. 13. Зависимость состава сополимера, полученного из мономерной смеси состава 35 мол. % МАК-65 мол. % стирола от ММ: 1 – в массе, 2–4 – [диоксан] : [МАК] = 0.25 (2), 1 (3), 2 (4); 333 К. m_2 – содержание МАК в сополимере.

мере, тогда как второй приводит к градиентному распределению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, к настоящему времени сложилась модель сополимеризации, принципиально отличная от предыдущих тем, что она впервые рассматривает концентрационные эффекты, обусловленные избирательной сольватацией растущих цепей мономерами. Такая модель сополимеризации базируется на совокупности сведений о микроструктуре и составу сополимеров, не находящих объяснения в рамках существующей теории. Обнаруженные противоречия с классической трактовкой обсуждались на I и II Международных симпозиумах по радикальной полимеризации [1, 47], начала количественной теории модели избирательной сольватации изложены в работах [20, 48]. В результате исследования модели расширилась фундаментальная база теории сополимеризации, так как впервые были приняты во внимание специфические эффекты, обусловленные полимерной природой одного из реагентов в реакции роста цепи. При этом устранен разрыв между физикохимией растворов полимеров и процессами сополимеризации, протекающими в этих растворах. Действительно, явление избирательной сольватации в растворах полимеров в смешанных растворителях, к которым относятся реакционные системы сополимеризации, давно и хорошо изучено, и его игнорирование (в течение нескольких десятилетий!) означало неоправданное упрощение самого механизма сополимеризации.

Физическое обоснование модели избирательной сольватации разработано лишь в общих чертах. Согласно Harwood, макрорадикал создает свое окружение, т.е. сольватную оболочку, исходя из принципа наибольшего термодинамического средства между ним и оболочкой. Это положение позволяет конкретизировать данные работы [19], где показано, что в тех случаях, когда реализуется "bootstrap" модель сополимеризации (стирол-АН, стирол-МАК) для соответствующих модельных растворов сополимеров в мономерных смесях характерно уменьшение значения второго вириального коэффициента A_2 с ростом ММ сополимера и, следовательно, повышение свободной энергии системы. Этот неблагоприятный с точки зрения термодинамики эффект может быть компенсирован за счет избирательной сольватации макромолекул мономером, лучшим растворителем (с большим значением параметра взаимодействия), что увеличивает A_2 и тем самым уменьшает свободную энергию системы. Схожие представления явились основой для общей тео-

рии рассматриваемой модели сополимеризации [48], в которой наряду с относительными активностями мономеров фигурируют параметры взаимодействия χ ; другими словами, учитывается двойная функция мономера – как реагента и как растворителя. Однако это простая физическая картина не объясняет инверсию знака коэффициента избирательной сольватации λ с ростом ММ сополимера и, следовательно, нуждается в корректировке.

Количественная теория обсуждаемой модели сополимеризации является скорее идеальной в том смысле, что ее ключевые положения в реальных системах реализуются достаточно редко. Так, из соотношений (4) следует, что относительные активности мономеров являются константами для всей исследуемой области составов мономерных смесей и соответствующих им составов сополимеров лишь при условии $\gamma = \text{const}$ в пределах этой области. Совершенно очевидно, что в ряде это условие выполнимо лишь для очень узкой области составов мономерных смесей и соответствующих им сополимеров. В связи с этим приобретает особую актуальность метод определения относительных активностей мономеров, соответствующих концевой и предконцевой модели по "одной точке", т.е. исходя из триадного состава одного образца [49]. В широкой области составов мономерных смесей и соответствующих им сополимеров скорее всего $\gamma \neq \text{const}$, что было отмечено, в частности, в работе [25]. Это должно привести к резкому росту ошибки определения относительных активностей r_1 и r_2 , что констатировано в работе [50] на примере сополимеризации стирол-БМА.

Столь же уязвимо другое ключевое положение теории, согласно которому при любом изменении относительных активностей, относящимся к эффектам избирательной сольватации, $r_1 r_2 = \text{const}$. С одной стороны, выполнение такого условия может быть вызвано причинами, не имеющими отношения к избирательной сольватации, на что обратил внимание Fukuda [51]. С другой – сольватация макрорадикалов может привести к поляризации активных центров, что отразится на величинах параметра e и далее на произведении $r_1 r_2$. Таким образом, соблюдение условия $r_1 r_2 = \text{const}$ не обязательно означает наличие избирательной сольватации макрорадикалов при сополимеризации.

О влиянии избирательной сольватации на скорость сополимеризации к настоящему времени сделать определенный вывод не представляется возможным. Однако некоторые работы позволяют оценить положительно перспективы исследований в данном направлении. Недавно было обнаружено [52], что при полимеризации винилтетразолов

различного строения в воде увеличение содержания последней приводит к значительному возрастанию отношения $k_p/k_0^{0.5}$ (почти на 1 порядок для отдельных производных). Автор объяснил этот эффект сорбцией гидрофобного мономера гидрофобными макрорадикальными клубками, поскольку каких-либо изменений в электронном состоянии мономера при повышении содержания воды не происходит. Ранее [53] явление избирательной сольватации привлекалось для объяснения возрастания приведенной скорости полимеризации стирола с уменьшением растворяющей способности смешанного растворителя. Поскольку последняя оказывает влияние на порядок по концентрации мономера [54, 55], такое заключение выглядит правдоподобным. В самое последнее время было высказано мнение о перспективности модели избирательной сольватации при описании скорости сополимеризации в рамках схемы, учитывающей эффект предконцевого звена [56].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10/11. P. 331.
2. Dondos A., Benoit H. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. № 4. S. 1051.
3. Read B.E. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. Pt. 3. P. 382.
4. Gargallo R., Radic D. // Adv. Colloid Interface Sci. 1984. V. 21. № 1/2. P. 1.
5. Козлов С.В., Еникополян Н.С. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 4. С. 839.
6. Kratochvil P., Strakhova D., Stejskal J., Tuzar S. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 7. P. 1136.
7. Guyot A., Guillot J., Pichot C. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 4. P. 469.
8. Pichot C., Zagariaris E., Guyot A. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1975. № 52. P. 55.
9. Pichot C., Guyot A., Strazielle C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 8. P. 2269.
10. Brandrup J. // Fazersch. und Textietechn. 1961. B. 12. № 4. S. 133.
11. Brandrup J. // Fazersch. und Textietechn. 1961. B. 12. № 5. S. 254.
12. Славницкая Н.Н., Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Борт Д.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 8. С. 1756.
13. Славницкая Н.Н., Семчиков Ю.Д., Рябов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 837.
14. Reiss G., Desvalois M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1977. V. 15. № 1. P. 49.
15. Odian G., Rossi A., Ratchik E., Acker T. // J. Polym. Sci. 1961. V. 54. P. 11.
16. Odian G., Acker T., Rossi A., Ratchik E. // J. Polym. Sci. 1962. V. 57. P. 661.
17. Plochocka K., Harwood H.J. // Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 1. P. 240.
18. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Булгакова С.А., Шерстяных В.И., Князева Т.Е., Славницкая Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 220.
19. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.Ye., Bulgakova S.A., Sherstyanykh V.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 883.
20. Klumperman B., O'Driscoll K.F. // Polymer. 1993. V. 34. № 5. P. 1032.
21. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 3. С. 508.
22. San Roman J., Madruga E.L., Del Puerto M.A. // Angew. Makromol. Chem. 1980. B. 86. S. 1.
23. O'Driscoll K.F., Davis T.P., Klumperman B., Madruga E.L. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1995. V. 16. P. 207.
24. Hill D.J., Lang A.P., Munro P.D., O'Donnell J.H. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 4. P. 391.
25. Klumperman B., Kraeger I.R. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 6. P. 1529.
26. Klumperman B., Brown P.G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6100.
27. Рябов А.В., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Славницкая Н.Н., Хватова Н.Л., Кащаева В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1414.
28. Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Смирнова Л.А., Баженова Н.Н., Славницкая Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 483.
29. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Булгакова С.А., Воскобойник Г.А., Шерстяных В.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
30. Смирнова Л.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1990.
31. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Kopylova N.A., Izvolenskii V.V. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 10. P. 1213.
32. Katime I.A., Ochoa J.R., Teijon J.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1985. V. 81. P. 783.
33. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Копылова Н.А., Свешникова Т.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 542.
34. Mirabella F.M.J., Barral E.M., Johnson J.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. № 8. P. 2131.
35. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 6. P. 199.
36. Semchikov Yu.D., Slavnitskaya N.N., Smirnova L.A., Sherstyanykh V.I., Sveshnikova T.G., Boring T.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 889.
37. Смирнова Л.А., Кириченко Д.В., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1503.
38. Cowie J.M.G., McCrindle J.T. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 10. P. 1185.
39. Dondos A., Benoit H. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 2. P. 242.
40. Egorochkin G.A., Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Karyakin N.V., Kut'in A.M. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 6. P. 681.

41. Булгакова С.А. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: НИИПолимеров им. В.А. Каргина, 1989.
42. Zhi-Bao L., Jing C., Zhe-Wen H., Ping-Ping W. // Gaodeng Xuexiao xuebao, Chem. J. Chin. Univ. 1993. V. 14. № 10. P. 1473.
43. Зайцев С.Д., Князева Т.Е., Мясникова И.Б., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1271.
44. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
45. Plochocka K. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1981. V. 20. № 1. P. 67.
46. Зайцев С.Д. Дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 1998.
47. Semchikov Yu.D. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1996. V. 111. P. 317.
48. Kuchanov S.I., Russo S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4511.
49. Chujo R., Ubara H., Nishioka A. // Polym. J. 1972. V. 3. № 6. P. 670.
50. Семчиков Ю.Д., Туршатов А.А., Пастухов М.О., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1653.
51. Fukuda T., Kubo K., Ma Y.-D. // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 875.
52. Кижняев В.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1997.
53. Barton J., Capec I., Juranicova V., Mlynarova M. // Makromol. Chem. 1980. B. 181. № 6. S. 1289.
54. Pavlinec J., Florian S., Palenik V. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. № 5. P. 541.
55. Palenik V., Pavlinec J., Lath D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1977. V. 42. № 8. P. 2511.
56. Heuts P.A.J., Gilbert R.G., Maxwell I.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 726.

A Copolymerization Model with an Allowance for the Selective Solvation of Macroradicals

Yu. D. Semchikov and L. A. Smirnova

Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract—The present state of the problem of making allowance for the selective solvation of macroradicals by monomers in the course of radical copolymerization (the so-called “bootstrap” copolymerization model) is considered. The model is capable of describing phenomena unexplainable within the framework of the existing copolymerization theory: the lack of a response of the copolymer microstructure to changes in the relative activities of monomers r_1 and r_2 , dependence of the copolymer composition on the molecular mass, and a gradient inhomogeneity of copolymers. This approach is applicable to description of the copolymerization of monomer mixtures with a positive deviation from ideality, which is typical of most mixtures. The quantitative “bootstrap” theory can be developed based on the model of either terminal or pre-terminal unit by introducing a correcting factor taking into account deviation of the local monomer concentration from the volume-average as a result of selective solvation of the propagating chains by monomers.