

УДК 541(64.515):547(322+422)

ЭФФЕКТ ПРЕДПОСЛЕДНЕГО ЗВЕНА
В РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА
И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ

© 2000 г. Т. В. Раскулова, Л. И. Волкова, А. В. Книжник, А. К. Халиуллин

Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 24.11.99 г.
Принята в печать 30.12.99 г.

Изучена радикальная сополимеризация винилхлорида с ненасыщенными глицидиловыми эфирами (винилглицидиловым эфиром этиленгликоля, аллилглицидиловым эфиром, глицидиловым эфиром метакриловой кислоты) в массе, в растворе в толуоле, в суспензии. Рассчитаны константы сополимеризации, относительные активности мономеров и параметры микроструктуры сополимеров. Для всех систем характерно наличие так называемого эффекта предпоследнего звена. Установлена корреляция между разностью электронной плотности на атомах углерода винильной группы в мономерах (и в соответствующих им радикалах) ненасыщенных глицидиловых эфиров и проявлением эффекта предпоследнего звена.

Согласно классической схеме радикальной сополимеризации двух мономеров (A и B), предложенной Mayo и Lewis [1], активность растущего макрорадикала определяется только природой последнего мономерного звена. Однако известно, что для широкого круга мономеров с объемными и полярными заместителями сополимеризация не описывается классической схемой [2]. В таких случаях требуется учитывать влияние на активность растущего макрорадикала по крайней мере предпоследнего мономерного звена. Определение понятия эффекта предпоследнего звена подробно было дано в работах Нат и Fordyce [3–8]. В настоящее время проявление эффекта предпоследнего звена достаточно изучено на примере различных сополимеризационных систем [9–13]; в частности, установлено, что эффект предпоследнего звена может быть явным или неявным [14–16]. В первом случае он проявляется только в микроструктуре сополимеров, во втором – еще и в величинах констант сополимеризации и абсолютных констант скорости роста полимерной цепи. Однако практически все исследования касались механизма действия самого эффекта, но совершенно не затрагивали влияние условий проведения реакции на его проявление.

В частности, в литературе отсутствуют сведения о влиянии способа реализации процесса (в массе сомономеров, в растворе, в суспензии или в эмульсии) на проявление эффекта предпоследнего звена. Более того, в ряде монографий [17, 18] утверждается, что способ реализации радикальной сополимеризации не влияет на состав сополимера и, следовательно, на активность сомономеров даже в рамках традиционной модели.

В предлагаемой работе на примере радикальной сополимеризации винилхлорида (ВХ) и ненасыщенных глицидиловых эфиров (НГЭ) показано, что проявление эффекта предпоследнего звена зависит не только от природы сомономеров, но и от метода проведения процесса. В качестве НГЭ использованы винилглицидиловый диэфир этиленгликоля (ВГЭГ), аллилглицидиловый эфир (АГЭ), глицидиловый эфир метакриловой кислоты (ГМА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию осуществляли при 70°C тремя методами: в массе, в растворе в толуоле и в суспензии аналогично работе [19]. В качестве инициатора использовали ДАК (1% от суммарной массы мономеров). Сополимеры осаждали метанолом, очищали переосаждением из ацетона в метанол и сушили в вакууме до постоянной массы. Относи-

тельную вязкость определяли в циклогексаноне при 25°C. Пересчет в характеристическую вязкость производили согласно работе [20]. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа (массовая доля хлора), а также функционального анализа (содержание эпоксидных групп). Константы сополимеризации рассчитывали по Тидвелу и Мортимеру [21], параметры микроструктуры сополимеров определяли исходя из констант сополимеризации. Квантово-химические расчеты выполняли методом AM1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание звеньев НГЭ в сополимерах с ВХ возрастает симбатно их количеству в исходной мономерной смеси (табл. 1). При этом сополимеры с ВГЭГ и АГЭ обогащены ВХ по сравнению с исходным составом, а сополимеры с ГМА обогащены ГМА. Метод реализации процесса также влияет на состав сополимеров: наибольшее содержание звеньев ВГЭГ и АГЭ в сополимерах достигается при проведении реакции в растворе в толуоле, а звеньев ГМА – при проведении реакции в массе мономеров.

Увеличение содержания в исходной мономерной смеси малоактивных ненасыщенных глицидиловых эфиров (ВГЭГ, АГЭ) приводит к понижению выхода и вязкости сополимеров, что согласуется с низкими скоростями полимеризации этих соединений [22, 23]. Повышение содержания в исходной мономерной смеси ГМА приводит к увеличению выхода и вязкости сополимеров.

При близком содержании звеньев ВГЭГ и АГЭ в составе сополимеров наибольшей вязкостью обладают супензионные или полученные в массе продукты, наименьшей – полученные в растворе в толуоле. Однако вязкость сополимеров ВХ–ВГЭГ выше, чем ВХ–АГЭ (аналогичного состава) при любом методе проведения процесса, что, по-видимому, обусловлено деградационной передачей цепи на мономер, характерной для аллиловых мономеров [24].

Значения констант относительной активности (табл. 2) свидетельствуют о большей реакционной способности ВХ по сравнению с ВГЭГ и АГЭ и меньшей – по сравнению с ГМА. На основании рассчитанных констант сополимеризации были получены данные о микроструктуре сополимеров (табл. 3). С увеличением доли НГЭ в составе сополимеров длина блоков ВХ уменьшается, и при содержании звеньев НГЭ, большем 50 мол. %, возможно образование структур, близких к чередующимся. Звенья малоактивных мономеров

(ВГЭГ, АГЭ) присутствуют в составе сополимеров только в виде единичных фрагментов. При сополимеризации ВХ и ГМА сополимеры в основном состоят из коротких блоков звеньев мономеров. Лишь при значительном избытке ГМА возможно образование блоков звеньев ГМА до 12–27 единиц. Длинные блоки звеньев ВХ (до 10 единиц) образуются при значительном избытке ВХ в исходной смеси мономеров только при проведении реакции в массе.

Экспериментальный состав сополимеров ВХ–НГЭ может быть описан в рамках модели предпоследнего звена (рис. 1). Параметры микроструктуры сополимеров, рассчитанные на основании уточненных констант сополимеризации, отличаются от рассчитанных по двум константам сополимеризации (традиционная кинетическая модель) только при высоком содержании наиболее активного компонента (табл. 3). Количественное изменение факторов Q и e при расчете, учитывающем эффект предпоследнего звена, связано с изменением величин констант относительной активности мономеров (табл. 4).

Анализ значений уточненных констант сополимеризации (табл. 2) показывает, что для всех систем при проведении реакции в массе мономеров и в растворе в толуоле соблюдаются общие закономерности. Звенья любых мономеров предпочтительнее присоединяются к полимерному радикалу в том случае, если предпоследним звеном является "свое" звено, независимо от природы последнего звена.

В супензионной сополимеризации ВХ–ВГЭГ вероятность присоединения определяется природой заключительной диады звеньев макрорадикала. Вероятность присоединения звеньев ВХ резко увеличивается, если звенья последней диады одноименны (независимо от их природы). Звенья ВГЭГ предпочтительнее присоединяются к полимерному радикалу в том случае, если звенья последней диады разноименны (независимо от порядка их расположения).

Изменение величин уточненной константы относительной активности НГЭ r_2 противоположно изменению величины r'_1 , которая является мерой проявления эффекта предпоследнего звена (чем больше r'_1 , тем меньше проявление эффекта предпоследнего звена для исследуемых систем). Активность мономеров в массе и в растворе меняется в рядах ГМА < ВГЭГ < АГЭ (по r'_1) и АГЭ < < ВГЭГ < ГМА (по r_2). Иными словами, чем большее разница в активности мономеров, тем сильнее

Таблица 1. Общие закономерности сополимеризации ВХ и НГЭ (инициатор ДАК, 1 мас. %, $T = 70^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)

Состав исходной смеси, мол. %				Состав сополимеров, мол. %				Выход, %	[η], дл/г
ВХ	ВГЭГ	АГЭ	ГМА	ВХ	ВГЭГ	АГЭ	ГМА		
В супензии									
95	5			96.13	3.87			5.01	0.60
90	10			93.12	6.88			4.81	0.35
85	15			87.51	12.49			4.64	0.35
80	20			86.49	13.51			4.59	0.26
75	25			82.55	17.45			4.45	0.26
50	50			70.77	29.23			4.36	0.24
В массе									
97	3			97.64	2.36			5.08	0.48
75	25			78.80	21.20			4.19	0.23
55	45			61.23	38.77			3.86	0.21
50	50			58.07	41.93			3.92	0.16
25	75			42.48	57.52			3.79	0.08
95		5		97.65		2.35		3.98	0.25
90		10		93.92		6.08		3.32	0.23
85		15		91.49		8.51		3.14	0.22
80		20		86.57		13.43		2.92	0.14
75		25		82.64		17.36		2.69	0.14
95			5	89.56				10.44	3.80
90			10	80.95				19.05	4.32
86.5			13.5	70.91				29.09	4.60
85			15	70.72				29.28	4.69
13.5			86.5	3.75				96.25	5.78
В растворе в толуоле									
95	5			95.55	4.45			3.78	0.29
90	10			92.44	7.56			3.45	0.26
80	20			88.44	11.56			3.01	0.22
75	25			78.79	21.21			2.91	0.17
25	75			36.62	63.38			2.23	0.13
95		5		96.79		3.21		3.19	0.20
90		10		93.92		6.08		2.88	0.19
85		15		87.92		10.58		2.56	0.08
73.7		26.3		76.19		23.81		2.69	0.04
30.1		69.9		44.69		55.31		2.47	
95			5	88.04				11.96	3.50
90			10	80.89				19.11	3.94
85			15	69.33				30.67	4.32
58.6			41.4	32.55				67.45	5.02
14.2			85.8	7.73				92.27	5.38
[η], дл/г									

Таблица 2. Константы относительной активности BX (r_1) и НГЭ (r_2), определенные в рамках традиционной модели (I) и модели, учитывающей эффект предпоследнего звена (II)

Система	Метод проведения сополимеризации					
	I		II		I	
	в суспензии		в массе		в растворе	
BX-БГЭГ	$r_1 = 0.45$	$r_1 = 1.66$	$r_1 = 1.34$	$r_1 = 2.41$	$r_1 = 0.99$	$r_1 = 1.51$
	$r_2 = 0.02$	$r_1' = 0.79$	$r_2 = 0.25$	$r_1' = 0.14$	$r_2 = 0.35$	$r_1' = 0.85$
	$r_2 = 0.16$			$r_2 = 0.25$		$r_2 = 1.61$
	$r_2' = 1.64$					$r_2' = 0.31$
BX-АГЭ			$r_1 = 1.81$	$r_1 = 2.11$	$r_1 = 0.92$	$r_1 = 1.74$
			$r_2 = 0.17$	$r_1' = 0.52$	$r_2 = 0.33$	$r_1' = 0.37$
				$r_2 = 0.17$		$r_2 = 0.33$
BX-ГМА			$r_1 = 0.45$	$r_1 = 1.26$	$r_1 = 0.08$	$r_1 = 0.43$
			$r_2 = 4.12$	$r_1' = 0.04$	$r_2 = 1.84$	$r_1' = 0.29$
				$r_2 = 24.2$		$r_2 = 12.22$
				$r_2' = 1.55$		$r_2' = 0.21$

Таблица 3. Средняя длина блоков звеньев BX (L_1) и НГЭ (L_2) в составе сополимеров в рамках традиционной модели (I) и модели предпоследнего звена (II)

Система	M ₁ , мол. %	I		II		M ₁ , мол. %	I		II		M ₁ , мол. %	I		II	
		L ₁	L ₂	L ₁	L ₂		L ₁	L ₂	L ₁	L ₂		L ₁	L ₂	L ₁	L ₂
	в суспензии				в массе				в растворе				в суспензии		в массе
BX-БГЭГ	95	10	1	33	1	95	26	1	47	1	95	20	1	30	1
	90	5	1	16	1	90	13	1	23	1	90	10	1	15	1
	85	4	1	10	1	85	9	1	15	1	89	9	1	11	1
	80	3	1	8	1	82	7	1	13	1	80	5	1	7	1
	75	2	1	6	1	75	5	1	8	1	75	4	1	6	1
	50	1	1	4	1	50	2	1	3	1	34	2	1	3	2
	25	1	1	2	1	35	2	1	2	1	25	1	2	2	2
BX-АГЭ						95	35	1	41	1	95	37	1	34	1
						90	17	1	20	1	90	18	1	17	1
						85	11	1	13	1	85	12	1	11	1
						80	8	1	9	1	74	6	1	6	1
						75	6	1	7	1	30	2	1	2	1
						50	3	1	3	1					
BX-ГМА						95	10	1	23	2	95	2	1	9	2
						90	5	1	12	4	90	2	1	5	2
						86	4	2	9	5	85	1	1	3	3
						85	4	2	8	5	58.6	1	2	2	9
						13	1	27	1	83	14.2	1	12	1	76

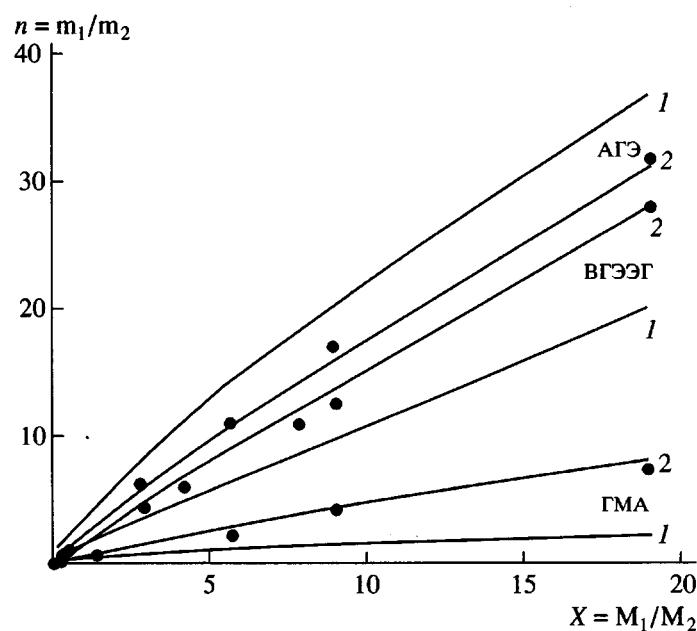


Рис. 1. Проявление эффекта предпоследнего звена при сополимеризации в системах BX (M_1)–НГЭ (M_2) при проведении сополимеризации в массе сомономеров: кривые 1 и 2 – состав сополимеров, рассчитанный в рамках модели последнего (1) и предпоследнего звена (2); точки – экспериментальный состав сополимеров.

проявляется эффект предпоследнего звена для данной пары сомономеров. При этом для мономера с отрицательным значением параметра e (табл. 4) эффект предпоследнего звена является

фактором, уменьшающим их активность в реакциях радикальной сополимеризации (ВГЭГ); для мономеров с положительными значениями параметра e (АГЭ, ГМА) эффект предпоследнего звена увеличивает их активность в радикальной сополимеризации с BX.

Таблица 4. Параметры активности ненасыщенных глицидиловых эфиров в рамках модели последнего и предпоследнего звена в зависимости от способа проведения сополимеризации

Способ сополимеризации	Q	e	Q'	E	Q	e	Q'	E
	модель последнего звена				модель предпоследнего звена			
ВГЭГ								
В суспензии	0.06	-2.03	0.001	-20.1	0.02	-0.95	0.004	-5.50
В массе	0.03	-0.86	0.006	4.65	0.02	-0.53	0.005	-3.83
В растворе	0.04	-0.84	0.009	-4.50	0.02	-0.86	0.03	-2.31
АГЭ								
В массе	0.03	1.28	0.005	4.44	0.03	1.20	0.004	3.81
В растворе	0.04	1.29	0.008	4.59	0.03	0.95	0.007	2.04
ГМА								
В массе	0.13	1.60	0.071	2.26	0.05	1.60	0.21	13.45
В растворе	0.77	1.60	0.060	7.68	0.13	1.60	0.16	6.39

Таблица 5. Взаимосвязь электронной структуры мономеров и проявления эффекта предпоследнего звена при сополимеризации ВХ с НГЭ

Способ сополимеризации	Мономер		r_1'	Радикал	
	$\Delta q_{\alpha\beta}$	$\Sigma q_{\alpha\beta}$		$\Delta q_{\alpha\beta}$	$\Sigma q_{\alpha\beta}$
АГЭ					
В массе			0.519	-0.117	-0.455
В растворе	0.010	-0.142	0.373		
ВГЭГ					
В массе			0.141	-0.056	-0.402
В растворе	0.329	-0.343	0.85		
ГМА					
В массе			0.044	0.068	-0.293
В растворе	0.009	-0.277	0.29		

Проявление эффекта предпоследнего звена зависит от электронной структуры мономеров и соответствующих им радикалов (табл. 5). При сополимеризации в массе чем более поляризована связь между α - и β -атомами углерода в радикале, тем сильнее проявляется эффект предпоследнего звена. При сополимеризации в растворе в толуоле наблюдается четкая корреляция между величиной r_1' и разностью зарядов на атомах винильной группы мономеров.

Таким образом, проявление эффекта предпоследнего звена в системах ВХ-НГЭ зависит от электронной структуры мономеров и метода проведения сополимеризации: чем более поляризована связь между α - и β -атомами углерода в радикале НГЭ, тем сильнее проявляется влияние эффекта предпоследнего звена при проведении сополимеризации в массе сомономеров; чем более поляризована винильная связь в мономере НГЭ, тем меньше проявляется влияние эффекта предпоследнего звена при проведении сополимеризации в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mayo F.R., Lewis F.M. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 9. P. 1594.
- Kuchanov S.I. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 103. P. 6.
- Merz E., Alfrey T., Goldfinger G. // J. Polym. Sci. 1946. V. 1. № 1. P. 75.
- Ham G.E., Fordyce R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 3. P. 1186.
- Ham G.E. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. № 145. P. 169.
- Ham G.E. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. № 145. P. 177.
- Ham G.E. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. № 145. P. 183.
- Ham G.E. // J. Polym. Sci. 1961. V. 54. № 159. P. 1.
- Motoc J., Muscutariu J. // J. Macromol. Sci. A. 1981. V. 15. № 1. P. 75.
- Liu Chang Xin // J. Macromol. Sci. A. 1991. V. 28. № 10. P. 1063.
- Motoc J., Vancea R., Holban St. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 7. P. 1587.
- Van der Meer R., Alberti J.M., German A.L., Linsen H.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 10. P. 3349.
- Maurice J. Von Eis, Franciscus J.J. De Kanter, Willem H. De Wolf, Friedrich Bickelhaupt // Macromolecules. 1997. V. 24. № 3. P. 370.
- Yung-Dae Ma, Takeshi Fukuda, Hiroshi Inagaki // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 26.
- Takeshi Fukuda, Yung-Dae Ma, Keiji Kubo, Hiroshi Inagaki // Macromolecules. 1991. V. 24. № 2. P. 370.
- Yung-Dae Ma, You-Chan Won, Keiji Kubo, Takeshi Fukuda // Macromolecules. 1993. V. 26. № 25. P. 6766.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
- Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Мир, 1960.
- Халиуллин А.К., Салауров В.Н., Шибанова Е.Ф., Раскулова Т.В., Трофимов Б.А. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 8. С. 686.
- Берлин А.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1336.
- Tidwell P.W., Mortimer G.A. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 2. P. 369.
- Каржаубаева Р.Г., Шайхутдинов Е.М., Будanova Т.Л., Осадчая Э.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 4. С. 279.
- Каржаубаева Р.Г., Осадчая Э.Ф., Будanova Т.Л. // Химия и химическая технология. Алма-Ата. Изд-во Казахского гос. ун-та, 1976. Вып. 19. С. 140.
- Шайхутдинов Е.М., Жубанов Б.А., Рафиков С.Р., Хусаинова С.Х. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1861.

Penultimate Effect in the Radical Copolymerization of Vinyl Chloride and Unsaturated Glycidyl Ethers

T. V. Raskulova, L. I. Volkova, A. V. Knizhnik, and A. K. Khaliullin

*Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—The radical copolymerization of vinyl chloride with unsaturated glycidyl ethers (allyl-glycidyl ether, ethylene glycol vinyl glycidyl ether, and glycidyl methacrylate) was studied in bulk, in a toluene solution, and in suspension. The reactivity ratios were calculated, and the relative activities of the monomers and the parameters of copolymer microstructure were determined. It is shown that the so-called penultimate effect is characteristic of all the systems studied. A correlation between a difference in the electron density on the carbons a vinyl group in the unsaturated glycidyl ether monomers (and in the corresponding radicals) and the penultimate effect was established.