

УДК 541.64:547.322

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С 1-(ВИНИЛОКСИЭТОКСИ)ПРОПИЛЕНОКСИДОМ-2,3

© 2001 г. Т. В. Раскулова, О. Н. Москаleva, Л. И. Волкова, Л. В. Каницкая,
С. В. Федоров, А. К. Халиулин

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

Поступила в редакцию 27.03.2000 г.
Принята в печать 23.10.2000 г.

Исследованы эффекты аprotонных растворителей в процессе радикальной сополимеризации 1-(винилоксиэтокси)пропиленоксида-2,3 с винилхлоридом. Природа растворителя влияет на состав сополимеров и на кинетические закономерности радикальной сополимеризации: наблюдаемую константу скорости реакции и отношение констант скорости роста и обрыва цепи. Установлена взаимосвязь между составом сополимеров и параметром растворимости Гильдебрандта используемых растворителей.

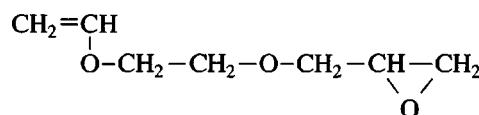
Имеется достаточно сведений о влиянии растворителя на процессы с участием свободных радикалов [1], в частности, реакции радикальной полимеризации [2]. Известно, что природа растворителя оказывает влияние на кинетике радикальных реакций не только ионизующихся, но и неионогенных мономеров, если они склонны к образованию ассоциатов между собой или донорно-акцепторных связей с молекулами растворителя [3].

В литературе накоплены также факты, свидетельствующие о влиянии растворителя на состав продуктов сополимеризации различных мономеров [4–8]. В частности, при исследованиях радикальной сополимеризации винилхлорида (**ВХ**) с ненасыщенными глицидиловыми эфирами (**НГЭ**) различного строения установлено, что для всех рассмотренных систем состав и микроструктура сополимеров меняются при варьировании природы растворителя [9]. Адекватного объяснения эти результаты пока не получили.

Специальных исследований влияния химической природы растворителя на состав и строение продуктов радикальной сополимеризации до настоящего времени практически не проводилось. Более того, в некоторых монографиях [10, 11] ут-

верждается, что свойства среды вообще не должны оказывать какого-либо воздействия на конечные продукты полимеризации.

Цель настоящей работы – изучение эффектов аprotонных растворителей в процессе радикальной сополимеризации 1-(винилоксиэтокси)-2,3-пропиленоксида (**ВЭП**)



с **ВХ**, а также исследование их влияния на реакционную способность **ВЭП** и состав получающихся продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВЭП очищали перегонкой в вакууме, $T_{\text{кип}} = 88^{\circ}\text{C}$ ($p = 3$ мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.4310$. Использованные растворители (гексан, циклогексан, толуол, ацетон, ацетонитрил, ДМСО) очищали согласно стандартным методикам [12]. ДАК перекристаллизовывали из насыщенного раствора в этиловом спирте.

Сополимеризацию проводили при 70°C в стеклянных ампулах и дилатометрах, предварительно

E-mail: khal@irioch.irk.ru (Раскулова Татьяна Валентиновна).

Таблица 1. Количественные характеристики процесса сополимеризации в системе ВХ (M_1)–ВЭП (M_2) в различных растворителях

| Растворитель | Состав исходной смеси, мол. % | | Состав сополимеров, мол. % | | r_i | $1/r_2$ | δ |
|--------------|-------------------------------|-------|----------------------------|-------|--------------|---------|----------|
| | M_1 | M_2 | M_1 | M_2 | | | |
| Гексан | 95 | 5 | 95.04 | 4.96 | $r_1 = 1.09$ | 1.08 | 52.8 |
| | 90 | 10 | 87.15 | 12.85 | | | |
| | 75 | 25 | 78.78 | 24.48 | | | |
| | 60 | 40 | 63.12 | 36.88 | | | |
| Циклогексан | 95 | 5 | 97.48 | 3.63 | $r_1 = 1.37$ | 1.22 | 67.2 |
| | 90 | 10 | 94.31 | 7.03 | | | |
| | 75 | 25 | 72.52 | 21.22 | | | |
| | 60 | 40 | 69.66 | 30.34 | | | |
| Толуол | 95 | 5 | 96.37 | 2.91 | $r_1 = 1.77$ | 1.35 | 79.4 |
| | 90 | 10 | 92.97 | 6.39 | | | |
| | 75 | 25 | 85.52 | 19.54 | | | |
| | 60 | 40 | 74.85 | 25.15 | | | |
| Ацетон | 95 | 5 | 98.43 | 2.52 | $r_1 = 1.87$ | 1.61 | 90.6 |
| | 90 | 10 | 93.61 | 5.56 | | | |
| | 75 | 25 | 80.46 | 19.22 | | | |
| | 60 | 40 | 75.02 | 24.98 | | | |
| Ацетонитрил | 95 | 5 | 97.44 | 2.56 | $r_1 = 1.96$ | 1000 | 137.8 |
| | 90 | 10 | 94.28 | 5.72 | | | |
| | 75 | 25 | 80.78 | 14.48 | | | |
| | 60 | 40 | 76.45 | 23.55 | | | |
| ДМСО | 95 | 5 | 97.09 | 1.57 | $r_1 = 2.51$ | 1000 | 168.8 |
| | 90 | 10 | 94.75 | 5.25 | | | |
| | 75 | 25 | 86.68 | 13.32 | | | |
| | 60 | 40 | 77.55 | 22.45 | | | |

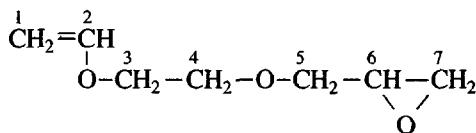
Примечание. δ – параметр Гильдебрандта, r_i – константы сополимеризации.

многократно замороженных и вакуумированных. В качестве инициатора использовали ДАК (концентрация 1.0 мас. %). Сополимеры очищали двукратным переосаждением метанолом из ацетона, после чего высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Состав сополимеров определяли по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C . Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian" (рабочая частота 125.5 МГц) с шумовой развязкой от протонов и с релаксационной задержкой 2.5 с. Импульс – 90°. Раствори-

тели ДМСО- d_6 и ацетон- d_6 . В качестве релаксанта использовали *трикс*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л).

За основу расчетов соотношения мономеров в сополимерах и их элементных составов по спектрам ЯМР ^{13}C брали интегральные интенсивности атомов углерода фрагмента – CHCl ВХ (хим. сдвиг ^{13}C 58.11 м.д.) и атома C-6 ВЭП (хим. сдвиг ^{13}C 50.81 м.д.):



Диапазоны хим. сдвигов ^{13}C ВЭП: 40.0–43.0, 74.4, 68.2–68.9, 71.0–72.2, 70.3–71.0, 50.81 и 43.8 м.д. для атомов C1–C7 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав полученных сополимеров и константы сополимеризации всех исследованных систем свидетельствуют о том, что ВЭП является менее активным мономером, чем ВХ (табл. 1). Полученные сополимеры обогащены ВХ при любом соотношении сомономеров в используемом диапазоне состава исходных смесей.

В анализируемых системах природа растворителя влияет на кинетические параметры процесса: общую скорость реакции, отношение констант ско-

Таблица 2. Кинетические параметры процесса сополимеризации ВХ и ВЭП в гексане и ДМСО

| Растворитель | Состав исходной смеси, мол. % | | $k \times 10^4$, с^{-1} | $w \times 10^3$, моль/л с | $k_p/k_o^{0.5}$ |
|--------------|-------------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------|
| | M ₁ | M ₂ | | | |
| Гексан | 90 | 10 | 1.804 | 1.950 | 0.196 |
| | 70 | 30 | 1.415 | 0.918 | 0.154 |
| | 50 | 50 | 0.641 | 0.308 | 0.069 |
| ДМСО | 90 | 10 | 2.251 | 2.430 | 0.244 |
| | 70 | 30 | 1.780 | 1.155 | 0.194 |
| | 50 | 50 | 1.090 | 0.525 | 0.118 |

рости роста и обрыва цепи ($k_p/k_o^{0.5}$) (табл. 2). В гексане, например, скорость сополимеризации и отношение констант скорости роста и обрыва цепи ниже, чем в ДМСО. Очевидно, что это объясняется большей активностью ВЭП в гексане (табл. 1), так как увеличение активности менее реакционноспособного мономера снижает общую скорость процесса (рис. 1).

Поскольку сополимеризация во всех системах проводилась в одинаковых условиях, расхождение в величинах констант относительной актив-

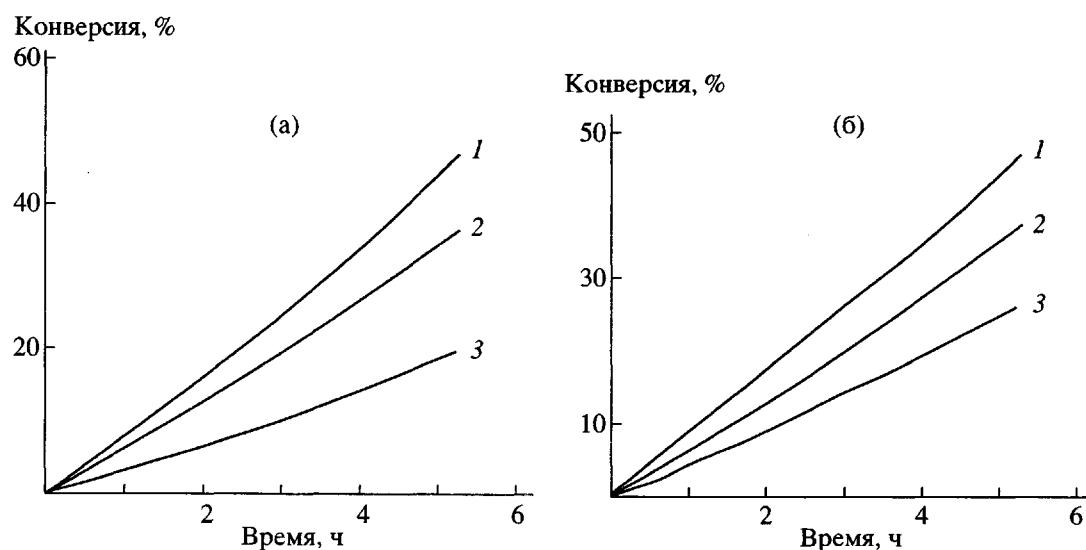


Рис. 1. Кинетические закономерности сополимеризации в системе ВХ–ВЭП при проведении реакции в гексане (а) и в ДМСО (б). Содержание ВХ в исходной смеси мономеров 90 (1), 70 (2) и 50 мол. % (3).

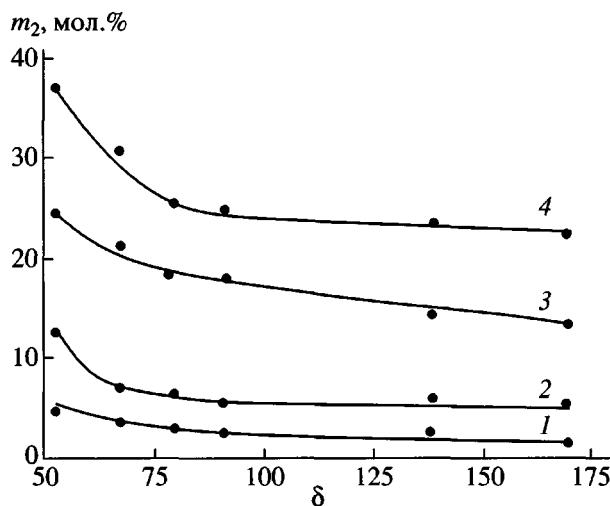


Рис. 2. Зависимость содержания ВЭП в составе сополимеров от параметра Гильдебрандта. Содержание ВЭП в исходной смеси сомономеров 5 (1), 10 (2), 25 (3) и 40 мол. % (4).

ности может быть объяснено только сменой используемого растворителя.

Растворитель может влиять на направление и скорость реакции свободных радикалов тремя способами: непосредственно участвуя в ней в качестве передатчика цепи; за счет специфического и неспецифического взаимодействия молекул растворителя с реагентами, интермедиатами и конечными продуктами реакции (например, диполь-дипольные ассоциаты, Н-комплексы и т.д.); посредством так называемых объемных эффектов [1], определяемых тем, что растворитель ограничивает подвижность молекул мономеров и область доступного для них пространства.

Предположение о непосредственном участии растворителей в реакции в качестве агентов передачи цепи не нашло экспериментального подтверждения.

Виниловые эфиры, и в их числе ВЭП, являются слабополярными соединениями и не способны быть донором водородной связи по отношению к апротонному инертному или протофильтрующему растворителю. В связи с этим в первом приближении взаимодействием растворителя с реагентами можно пренебречь. Допустимо предположение о том, что различие в составах сополимеров, выделенных из апротонных растворителей, различающихся своей химической природой, скорее всего, обусловлено влиянием объемных эффектов растворителя. В качестве меры, характеризующей

такого рода эффекты среды, нами был выбран параметр растворимости Гильдебрандта δ [13].

Представленная на рис. 2 взаимосвязь между составом сополимера, выраженного в мольных процентах ВЭП, и параметром Гильдебрандта демонстрирует, что вне зависимости от состава исходных смесей содержание ВЭП в сополимере вначале падает по мере роста δ , а затем наступает насыщение эффекта растворителя. Причем, при увеличении содержания ВЭП в составе исходной смеси область насыщения монотонно смещается к все большим и большим значениям δ . По-видимому, это обусловлено усилением тенденции к чередованию, которая меняется симбатно доле ВЭП в исходной мономерной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нонхibel Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977.
- Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
- Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.
- Czerwinski W.K. // Polymer. 1996. V. 37. № 24. P. 5545.
- Georgiev G.S. // J. Macromol. Sci. A. 1995. V. 32. № 3. P. 497.
- Brown P.G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6100.
- Rytel A. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. № 11. P. 1911.
- Klumperman B., Vonk G. // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. № 8. P. 955.
- Раскулова Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1997.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
- Уоллинг К. Свободные радикалы в растворе. М.: Мир, 1960.
- Гордон А., Форд Р.А. Спутник химика. М.: Химия, 1980.
- Abraham M.H., Grellier P.L., Abboud J.-L.M., Doherety R.M., Taft R.W. // Can. J. Chem. 1988. V. 66. P. 2673.

**Effect of Solvent on the Copolymerizaton of Vinyl Chloride
with 1-(Vinyloxyethoxy)propylene Oxide-2,3**

T. V. Raskulova, O. N. Moskaleva, L. I. Volkova, L. V. Kanitskaya,
S. V. Fedorov, and A. K. Khaliulin

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

Abstract—The effect of aprotic solvents on the free-radical copolymerization of 1-(vinyloxyethoxy)propylene oxide-2,3 with vinyl chloride was studied. It was shown that the nature of the used solvent affects the copolymer composition and the kinetic regularities of free-radical copolymerization: the apparent reaction rate constant and the ratio of the rate constants for chain growth and chain termination. A relationship between the copolymer composition and the Hildebrandt solubility parameters of the examined solvents was determined.