

Влияние реакций передачи цепи на относительную активность мономеров в радикальной сополимеризации

The effect of chain transfer reactions on the relative activity of monomers in radical copolymerization

Н.А. ЛАВРОВ

N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Теоретически обоснована научная гипотеза о влиянии реакций передачи цепи на относительную активность мономеров в радикальной сополимеризации. Сделано заключение о том, что при проведении бинарной сополимеризации мономеров в присутствии активных переносчиков цепи будет ухудшаться композиционная однородность получаемых сополимеров.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, радикальная сополимеризация, реакции передачи цепи, переносчики цепи, относительная активность мономеров, константы сополимеризации, чередование звеньев в сополимерах, композиционная однородность сополимеров

A scientific hypothesis on the effect of chain transfer reactions on the relative activity of monomers in radical copolymerization is theoretically substantiated. It is concluded that when binary copolymerization of monomers is carried out in the presence of active chain carriers, the compositional homogeneity of the obtained copolymers will deteriorate.

Keywords: radical polymerization, radical copolymerization, chain transfer reactions, chain carriers, relative activity of monomers, reactivity ratios, alternation of links in copolymers, compositional uniformity of copolymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-26-28

Классическая теория радикальной сополимеризации разрабатывалась, исходя из постулата, что значения констант сополимеризации не зависят от природы растворителя. Этот вывод был сделан на основе результатов изучения сополимеризации стирола с метил-метакрилатом в бензоле, ацетоне, метаноле [1]. Положение о том, что реакционная способность радикалов не зависит от природы реакционной среды, использовалось при разработке теории Алфрей и Прайса [2].

При составлении справочных таблиц авторы часто не указывали, в каких условиях изучалась кинетика сополимеризации. Даже в известной монографии, составленной Хэмом и изданной в русском переводе [3], в справочных таблицах очень редко указываются условия проведения реакции. Этим же отличаются и последующие публикации, направленные, в основном, на уточнение значений констант сополимеризации и их перерасчет с использованием более современных методов обработки информации [4, 5].

В более поздние годы стали больше обращать внимание на условия проведения реакций. Например, таблицы, приводимые в монографии Спирина Ю.Л. [6], уже содержат информацию об используемых растворителях.

В 1970–1990 годах в различных организациях в разных странах стали активно проводить исследования по влиянию растворителей на кинетику сополимеризации, в журналах публикуются многочисленные статьи [7–26]. При этом наблюдаемые эффекты по влиянию растворителей на значения констант сополимеризации чаще всего объясняют различными видами взаимодействий молекул мономеров с молекулами растворителей, приводящими, в частности, к перераспределению электронной плотности в молекулах мономеров и изменению относительной активности мономеров. Результаты исследований за период до 2000 года подробно рассмотрены в монографии [27], при ее написании использовано более 400 литературных источников.

В последние годы опубликованы результаты работ, в которых более глубоко анализируется влияние растворителей на кинетику сополимеризации, рассматриваются межмолекулярные взаимодействия и комплексообразование в системах мономер-растворитель с

учетом перераспределения зарядов на атомах в молекулах мономеров и растворителей. Получены новые количественные данные, позволяющие охарактеризовать перераспределение зарядов на атомах. Помимо растворителей, изучено влияние других компонентов реакционной среды – мономеров, инициаторов – на кинетику протекающих реакций. Опубликованы работы по проблемам межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования в системах мономер-мономер [28–31], мономер-растворитель [31–34], мономер-инициатор [35, 36], приводящим к изменению электронного строения мономеров, перераспределению электронной плотности в молекулах мономеров и изменению их реакционной способности. Эти процессы оказывают сильное влияние на кинетику полимеризационных процессов и структуру получаемых полимеров, позволяют регулировать чередование звеньев в сополимерах.

В монографиях [37, 38] рассмотрены другие факторы, влияющие на процессы сополимеризации и осложняющие их кинетику. Мною в работе [39] на основании обобщения различных литературных источников был выделен 21 фактор:

- наличие динамического равновесия между прямым (полимеризация) и обратным (деполимеризация) процессом;
- образование мономерами гомоассоциатов и влияние полярности среды на возможность нахождения мономеров в разных реакционных формах;
- сольватация радикалов молекулами растворителя, приводящая к экранированию реакционного центра;
- зависимость констант скоростей элементарных реакций от состава исходной мономерной смеси;
- избирательная сольватация макрорадикалов мономерами;
- зависимость кинетики сополимеризации и состава сополимера от концентрации инициатора;
- возможность взаимодействия мономеров друг с другом с образованием комплекса;
- присутствие в реакционной системе компонентов (растворители, инициаторы, комплексообразователи и др.), образующих комплексы с мономерами;
- протекание реакций передачи цепи на макромолекулы сополимера;

- влияние на кинетику сополимеризации не только природы концевых звена, но и предконцевого звена растущей макроцепи;
- изменение состава образующегося сополимера с изменением скорости инициирования полимеризации;
- влияние на элементарные реакции гетерофазности процесса;
- влияние на элементарные стадии реакции степени полимеризации;
- полимеризационные системы в вязких средах можно рассматривать как микрогетерофазные;
- влияние pH среды при сополимеризации ионизирующихся мономеров;
- изменение кинетики реакции в условиях гетерогенной сополимеризации на твердой поверхности;
- влияние состава растворителя на конформацию макромолекул;
- гидрофобное взаимодействие, возникающее в растворах полимеров при проведении сополимеризации в водно-органических средах;
- влияние на состав сополимеров избирательной сорбции мономеров;
- взаимная растворимость компонентов реакционной среды;
- возможность регулирования состава сополимера и чередования мономерных звеньев в макроцепях с использованием реакций обратимой передачи цепи.

Причем указано, что возможно одновременное проявление нескольких факторов. Это обусловлено особенностями строения используемых мономеров, растворимостью мономеров и полимеров в используемых растворителях, а также многими другими причинами. В данной статье рассмотрен еще один фактор, который надо учитывать при анализе экспериментальных результатов, теоретически обоснована научная гипотеза о влиянии реакций передачи цепи на относительную активность мономеров в радикальной сополимеризации и чередование звеньев в сополимерах.

Известно, что реакции передачи цепи активно протекают в случае проведения полимеризации в органических растворителях. Опубликовано много работ по изучению бинарной сополимеризации в растворах органических растворителей, но никто из их авторов ранее не пытался объяснить полученные результаты с учетом возможного протекания реакций передачи цепи на растворитель.

На мой взгляд, необходимо учитывать, что если в сополимеризации участвуют мономеры разной активности, то они по-разному будут участвовать в реакциях передачи цепи. Более активные мономеры образуют менее активные радикалы и наоборот. Мономеры, образующие более активные радикалы, более активно участвуют в реакциях передачи цепи.

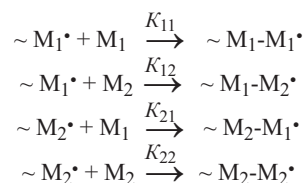
Для подтверждения этого вывода сопоставим, как ведут себя мономеры разной активности при проведении радикальной полимеризации в органических растворителях. В таблице приведены численные значения констант передачи цепи при проведении гомополимеризации стирола и винилацетата в разных растворителях. Причем выбранные растворители различаются по своей активности как переносчики цепи. Если сравнивать значения констант передачи цепи, то можно отметить, что при использовании винилацетата, существенно менее активного мономера, значение констант передачи цепи будут выше (таблица).

Таблица. Константы передачи цепи на растворитель [40].

Растворитель	C _s 10 ⁴ при 60°C	
	Стирол	Винилацетат
Бензол	0,023	1,2
Толуол	0,125	21,6
Этилбензол	0,67	55,2
Ацетон	0,40	11,7
Хлороформ	0,5	150
н-Дибутилсульфид	24	10000
Четыреххлористый углерод	90	9600
Четырехбромистый углерод	22000	28700
н-Бутилмеркаптан	210000	480000

Распространим эти рассуждения на реакции радикальной сополимеризации. Если менее активный мономер образует более активный радикал, то растущий макрорадикал с концевым звеном менее активного мономера будет с большей вероятностью участвовать в реакциях передачи цепи, чем макрорадикал с концевым звеном более активного мономера.

Рассмотрим сополимеризацию двух мономеров M₁ и M₂. Примем, что мономер M₁ является более активным, а мономер M₂ – менее активным. Исходя из классической теории радикальной сополимеризации на стадии роста цепи будут протекать следующие четыре реакции:



где K₁₁, K₂₁, K₁₂, K₂₂ – константы скоростей соответствующих реакций.

Представленные реакции описывают процесс, учитывающий влияние только концевых звена макроцепи, т.е. мы в данном случае не рассматриваем влияние строения предконцевого, предпредконцевого и других более удаленных звеньев.

Так как мономер M₁ более активен, чем M₂, макрорадикал с концевым звеном M₁ будет обладать меньшей активностью, чем макрорадикал с концевым звеном M₂.

Если сополимеризация проводится в среде органического растворителя или в присутствии какого-либо другого переносчика цепи, помимо приведенных четырех реакций роста цепи будут также протекать реакции передачи цепи:

- макрорадикал с концевым звеном M₁ будет участвовать в реакции передачи цепи с молекулой растворителя или иного переносчика цепи;

- макрорадикал с концевым звеном M₂ будет участвовать в аналогичной реакции передачи цепи с молекулой растворителя или иного переносчика цепи.

Так как макрорадикал с концевым звеном M₂ будет более активным, вероятность его взаимодействия с переносчиком цепи будет более высокой, чем с участием макрорадикала с концевым звеном M₁. Участие макрорадикала с концевым звеном M₂ в реакции передачи цепи будет снижать вероятность участия этого же макрорадикала в реакциях роста цепи, так как из общего количества макрорадикалов с концевым звеном M₂ какая-то часть будет участвовать в реакциях роста цепи, а какая-то – в реакциях передачи цепи. Чем активнее переносчик цепи, тем доля реакций, участвующих в передаче цепи будет выше, а в реакциях роста – ниже.

Макрорадикал с концевым звеном M₁ тоже может участвовать в реакциях передачи цепи, но так как он менее активен, вероятность протекания таких реакций будет ниже.

Все это приводит к тому, что за счет участия какой-то доли макрорадикалов с концевым звеном M₂ в реакциях передачи цепи значение K₂₂ будет снижаться относительно значений других констант, в частности, относительно K₁₁. Рассмотрим, как это скажется на значениях констант сополимеризации.

Напомним, что константы сополимеризации показывают отношение константы скорости взаимодействия макрорадикала со своим мономером к константе скорости реакции взаимодействия макрорадикала с чужим мономером. То есть r₁ – это отношение константы скорости взаимодействия макрорадикала с концевым звеном M₁ с мономером M₁ к константе скорости реакции взаимодействия макрорадикала с концевым звеном M₁ с мономером M₂:

$$r_1 = K_{11}/K_{12}, \text{ и, соответственно, } r_2 = K_{21}/K_{22}$$

Сохраняя допущения, сделанные Майо, Льюисом и Уоллом при выводе уравнения состава сополимера [41], в соответствии с которыми достаточно быстро достигается стационарное состояние и наблюдается равенство скоростей двух реакций:

$$K_{12}[M_1 \cdot] \cdot [M_2] = K_{21}[M_2 \cdot] \cdot [M_1],$$

можно сделать вывод о том, что отношение констант сополимеризации r₁/r₂ будет пропорционально отношению K₁₁/K₂₂, и в случае снижения величины K₂₂ отношение констант сополимеризации r₁/r₂ будет возрастать.

Величина r₁/r₂ может служить показателем композиционной однородности получаемых сополимеров. При величине r₁/r₂ = 1 образуется композиционно однородный, с регулярным чередованием звеньев, сополимер, а при росте этой величины возрастает неоднородность по составу макроцепи сополимера. Поэтому с возрас-

танием величины r_1/r_2 за счет протекания реакций передачи цепи будет проходить ухудшение однородности по составу синтезируемых сополимеров. Причем чем более активным переносчиком цепи будет используемый растворитель, тем в большей степени будет возрастать композиционная неоднородность. Эти же эффекты будут проявляться и в том случае, если в реакционную среду будут специально вводиться переносчики цепи.

Таким образом, с увеличением активности растворителя как переносчика цепи снижается относительная активность менее активного мономера и ухудшается эффект чередования звеньев в макроцепи получаемого сополимера.

Литература

1. Lewis F.M., Walling C., Cummings W. a.o. Copolymerization. Effects of temperature and solvents on monomer reactivity ratios // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70, №4. P. 1519–1523.
2. Alfrey T., Price C.C. Relative reactivities in vinyl copolymerization // J. Polymer Sci. 1947. №2. P. 101–106.
3. Хэм Д. Сополимеризация / Пер. с англ. Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1971. 616 с.
4. Greenley R.Z. Recalculation of some reactivity ratios // J. Macromol. Sci. A, Chem. 1980. V. 14, №4. P. 445–515.
5. Greenley R.Z. An expanded listing of revised Q and e values // J. Macromol. Sci. A, Chem. 1980. V. 14, №4. P. 427–443.
6. Спирин Ю.Л. Реакции полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977. 132 с.
7. Zedwith A., Galli G., Chiellin E., Solaro R. Solvent effect in radical copolymerization of N-vinylcarbazole and methylmethacrylate // Polym. Bull. 1979. Vol. 1, №7. P. 491–499.
8. Madruga E.L., San Roman J., Guzman J. Radical copolymerization of acrylic monomers. I. Effect of solvent on the copolymerization of methyl methacrylate and 1-naphthyl methacrylate // J. Macromol. Sci. 1979. Vol. A13, №8. P. 1089–1104.
9. Madruga E.L., San Roman J., Del Puerto M.A. Radical copolymerization of acrylic monomers. II. Effect of solvent on radical copolymerization of methyl methacrylate and styrene // J. Macromol. Sci. 1979. Vol. A13, №8. P. 1105–1115.
10. Лавров Н.А., Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Саутин С.Н. О влиянии способов получения на внутримолекулярное распределение звеньев в сополимерах N-винилсукцинимидов с винилацетатом // Журнал прикладной химии. 1984. Т. 57, №3. С. 618–621.
11. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О влиянии растворителя на сополимеризацию N-винилсукцинимидов с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, №7. – С. 1648–1650.
12. Лавров Н.А. К вопросу о кинетике получения (со)полимеров N-винилсукцинимидов и их полимераналогов // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, №6. – С. 1415–1419.
13. Лавров Н.А. Кинетические закономерности (со)полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в массе и в органических растворителях // Пласт. массы. 1995. №3. С. 24–26.
14. Лавров Н.А. Влияние среды на кинетику (со)полимеризации и свойства (со)полимеров N-винил-3(5) метилпиразола // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74, №5. С. 781–788.
15. Лавров Н.А. Влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимидов с винилацетатом // Пласт. массы. 2001. №12. С. 28–32.
16. Лавров Н.А. Сополимеризация N-винилсукцинимидов с 2-гидроксиэтилметакрилатом. // Пласт. массы. 2002. №9. С. 20–26.
17. Лавров Н.А. Кинетические особенности сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата. // Пласт. массы. 2003. №3. С. 26–33.
18. Lavrov N.A. Reaction medium and kinetics of N-vinylsuccinimide copolymerization // Russian Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol. 76, №9. P. 1369–1374.
19. Лавров Н.А. Реакционная среда и кинетика (со)полимеризации N-винил-3(5)метилпиразола // Пласт. массы. – 2006 – №9. – С. 31–37.
20. Иванов В.И., Фрейман А.Е. Влияние растворителя на радикальную сополимеризацию этилена с винилацетатом // Высокомолекулярные соединения Сер. А. 1985. Т. 27, №5. С. 993–999.
21. Perec L. Solvent effect on the Radiochemical Copolymerization of acrylamide with acrylonitrile // J. Polymer Sci., Polym. Letters Ed. 1973. Vol. 11. P. 267–270.
22. Minsk L.M., Kotlarchik C., Darlak R.S. Effect of solvents upon the copolymerization of acrylamide and styrene // J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. Vol. 11, №2. P. 353–365.
23. Saini G., Leoni A., Franco S. Solvent effects in radical copolymerization. I. Acrylamide // Makromol. Chem. 1971. Bd. 144. P. 235–244.
24. Saini G., Leoni A., Franco S. Solvent effects in radical copolymerization. II. N,N-dimethylacrylamide // Makromol. Chem. 1971. Bd. 146. S. 165–171.
25. Saini G., Leoni A., Franco S. Solvent effects in radical copolymerization. III. Methacrylamide // Makromol. Chem. 1971. Bd. 147. S. 213–218.
26. Chapiro A., Dulieu J., Mankowski Z., Schmitt N. Influence des solvents sur la copolymerisation de l'acide acrylique avec l'acrylonitrile et l'acrylamide // Eur. Polym. J. 1989. Vol. 25, №9. P. 879–884.
27. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. Реакционная среда и кинетика полимеризационных процессов. СПб: Синтез, 2001. 94 с.
28. Лавров Н.А. О комплексобразовании N-винильных соединений с малеиновым ангидридом // Известия СПбГТИ (ТУ). 2013. №18 (44). С. 30–31.
29. Lavrov N.A. Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Carboxylic Monomers // Polymer Science. Ser. D. – 2019. Vol. 12, №1. P. 64–68.
30. Lavrov N.A. Complexation in a Monomer–Monomer System upon Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Acrylic Acid // Polymer Science. Ser. D. 2021. Vol. 14, №1. P. 77–79.
31. Lavrov N.A. Complexation Features of N-Vinylsuccinimide in Monomer–Solvent and Monomer–Monomer Systems // Polymer Science. Ser. D. 2020. Vol. 13, №1. P. 101–105.
32. Lavrov N.A. Change in the Reactivity of N-Vinylsuccinimide after Complexation with Dimethyl Sulfoxide // Polymer Science. Ser. D. 2017. Vol. 10, №2. P. 173–178.
33. Lavrov N.A. Complexation of N-vinylsuccinimide with an Electron-Acceptor Solvent // Polymer Science. Ser. D. 2018. Vol. 11, №4. P. 443–447.
34. Lavrov N.A. Complexation in the Monomer–Solvent System under Copolymerization of N-Vinyl Succinimide with Styrene // Polymer Science. Ser. D. 2020. Vol. 13, №4. P. 439–442.
35. Rzhikhina E. K.; Lavrov N. A. Investigation of the emulsion polymerization of vinyl acetate, initiated by Mn(III) trisacetyl acetate // International Polymer Science and Technology. 2012. Vol. 39, №11. P. 29–32.
36. Lavrov N.A. Copolymerization of Vinyl Acetate Initiated by Manganese Tris(Acetylacetonate) // Polymer Science. Ser. D. 2017. Vol. 10, №3. P. 274–278.
37. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 256 с.
38. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. – Л.: Химия, 1988. 248 с.
39. Лавров Н.А. Теоретические основы синтеза полимерных производных N-винилсукцинимидов – носителей биологически активных веществ // Пласт. массы. 2013. №7. С. 12–26.
40. Дувакина Н.И., Чуднова В.М., Белгородская К.В., Шульгина Э.С. Химия и физика высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета. 1984. 284 с.
41. Саутин С.Н., Лавров Н.А., Пунин А.Е., Хартман К. Методы расчета относительных активностей мономеров при сополимеризации: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета. 1986. 72 с.