

Особенности радикальной сополимеризации, инициируемой триацетилацетонатом марганца

Features of radical copolymerization initiated by manganese triacetylacetonate

Н.А. ЛАВРОВ

N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia
lna@liti-gti.ru

Проведено комплексное исследование по изучению кинетики реакций бинарной сополимеризации винилацетата с N-винильными (N-винилсукцинимид и N-винил-3(5)-метилпиразол) и акриловым (2-гидроксиэтилметакрилат) мономерами в разных средах. Показано, что использование триацетилацетоната марганца в качестве инициатора позволяет сблизить относительные активности мономеров за счет комплексообразования молекул триацетилацетоната марганца и винилацетата. Это приводит к изменению микроструктуры сополимеров, получению макроцепей с улучшенным чередованием мономерных звеньев.

Ключевые слова: винилацетат, N-винилсукцинимид, N-винил-3(5)-метилпиразол, 2-гидроксиэтилметакрилат, регулируемая сополимеризация винилацетата, сополимеры винилацетата, влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации, триацетилацетонат марганца, чередование звеньев в сополимере, композиционно однородные сополимеры

A comprehensive study of the kinetics of reactions of binary copolymerization of vinyl acetate with N-vinyl (N-vinylsuccinimide and N-vinyl-3(5)-methylpyrazole) and acrylic (2-hydroxyethylmethacrylate) monomers in different media was conducted. It is shown that the use of manganese triacetylacetonate as an initiator makes it possible to bring together the relative activities of monomers due to the complexation of manganese triacetylacetonate and vinyl acetate molecules. This leads to a change in the microstructure of copolymers and to the production of macrochains with improved interleaving of monomeric links.

Keywords: vinyl acetate, N-vinylsuccinimide, N-vinyl-3(5)-methylpyrazole, 2-hydroxyethylmethacrylate, adjustable vinyl acetate copolymerization, vinyl acetate copolymers, the effect of the reaction medium on the kinetics of copolymerization, manganese triacetylacetonate, alternating links in the copolymer, compositionally homogeneous copolymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-11-14

Научные исследования, направленные на разработку новых эффективных способов получения полимеров, обладающих комплексами заданных свойств, сохраняют свою актуальность. В связи с этим представляют интерес работы по изучению реакций (со)полимеризации с использованием в качестве инициаторов хелатных комплексов металлов переходной валентности (марганца, кобальта, никеля, меди и др.). Особенностью таких иницирующих систем является образование активного центра комплексного типа, реакционную способность и селективность которого по отношению к мономерам разного строения можно варьировать в широком диапазоне. В частности, их применение позволило получить линейный неразветвленный поливинилацетат высокой молекулярной массы, высокомолекулярный поливиниловый спирт [1].

Комплексообразование мономера с хелатом металла приводит к перераспределению электронной плотности не только в молекуле хелата, но и в молекуле мономера. Среди мономеров наибольшую склонность к комплексообразованию с триацетилацетонатом марганца (ТАМ) проявляют сложные виниловые эфиры [2].

При анализе химического строения сложных виниловых эфиров видно, что в их молекулах отсутствует эффект сопряжения, поэтому эти мономеры в реакциях сополимеризации с другими мономерами проявляют низкую активность (табл. 1). Но за счет комплексообразования с ТАМ относительная активность сложных виниловых эфиров повышается. Это позволяет синтезировать сополимеры сложных виниловых эфиров со стиролом, метилметакрилатом, содержащие значительные количества звеньев винилового эфира.

Таблица 1. Константы сополимеризации сложных виниловых эфиров с другими мономерами в присутствии разных инициаторов.

Мономеры		Инициатор	r_1	r_2	Лит. источник
M_1	M_2				
Винилацетат	Стирол	Пероксид бензоила	0,01	55	[3]
		ТАМ	0,01	3,9	
	Метилметакрилат	Пероксид бензоила	0,015	20	
		ТАМ	0,1	2,75	
	Бутилметакрилат	Пероксид бензоила	0,127	62,5	
		ТАМ	0,115	6,95	
Винилбутират	Стирол	Пероксид бензоила	0,02	40	[4]
Винилбензоат		ТАМ	0,02	25	
		Пероксид бензоила	0,02	40	
		ТАМ	0,02	20	

В табл. 1 представлены значения констант сополимеризации винилацетата, винилбутирата и винилбензоата с другими мономерами в присутствии пероксида бензоила и ТАМ. Видно, что при использовании ТАМ значения констант сополимеризации сближаются.

На основании литературных данных о сополимеризации сложных виниловых эфиров можно сделать вывод, что наиболее изученными являются реакции с участием винилацетата.

Полимеры на основе винилацетата (ВА) и их полимераналоги – сополимеры винилового спирта (ВС) – находят широкое применение в медицине. В частности, поливиниловый спирт был одним из первых синтетических полимеров, испытанных и примененных в качестве плазмозаменителя крови. На основе сополимеров ВС получены полимеры – носители биологически активных веществ (БАВ) и полимерные соединения лекарственных препаратов с широким спектром терапевтического действия [5].

Для расширения возможностей включения БАВ в структуру полимера проведены исследования по синтезу сополимеров ВС с сомономерами, имеющими различные по химической природе функциональные группы. Чаще всего для этих целей применяли N-винильные и акриловые мономеры [6–8]. Синтезировано значительное количество полимерных соединений БАВ, обладающих высоким уровнем биологической активности и отличающихся более широким спектром действия, чем низкомолекулярные аналоги.

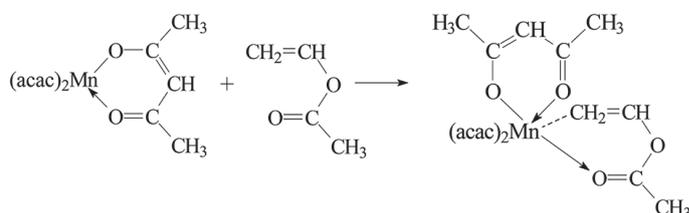
Поскольку сополимеры ВС невозможно получить непосредственно реакциями сополимеризации, их синтез проводят в несколько стадий. Сначала проводят сополимеризацию ВА с сомономером, а затем с использованием реакций полимераналогичных превращений получают сополимеры ВС.

Но при проведении сополимеризации ВА необходимо учитывать некоторые особенности этого мономера. Во-первых, как уже отмечалось, ВА является малоактивным мономером. При проведении сополимеризации с более активными мономерами – стиролом, акриловыми и N-винильными мономерами – образуются композиционно неоднородные сополимеры, макроцепи которых содержат блоки, состоящие из звеньев активного мономера, чередующиеся с одиночными звеньями ВА. Подобная микроструктура макроцепей оказывает влияние на протекание реакций в цепях сополимеров и возможность использования синтезированных полимераналогов при получении полимерных производных БАВ. Во-вторых, процессы синтеза полимеров ВА обычно сопровождаются протеканием реакций передачи цепи, приводящих к получению разветвленных полимеров, что ограничивает растворимость полимеров и их применение в качестве полимеров – носителей биологически активных веществ.

Существуют технологические приемы, позволяющие устранить или смягчить проявление этих факторов. В частности, при сополимеризации мономеров, сильно отличающихся по активности, может быть применен компенсационный метод, заключающийся в поддержании постоянного, рассчитанного для конкретного процесса концентрационного соотношения сомономеров в реакционной среде, достигаемого путем непрерывного дозирования более активного мономера в среду реакции. Расчет скорости дозирования базируется на продолжительности реакции сополимеризации, заданном количестве сомономеров и образующегося в итоге сополимера, на составе сополимера и значениях констант относительной активности сомономеров [9].

Другим способом, позволяющим улучшить композиционную однородность сополимеров, является проведение сополимеризации с учетом факторов, оказывающих влияние на реакционную способность сомономеров и кинетику сополимеризации. В обзоре [1] приведен 21 фактор, позволяющий в какой-то мере регулировать микроструктуру сополимеров. Наиболее часто для этой цели используются растворители или комплексообразователи, вступающие во взаимодействие с мономерами, что приводит к перераспределению электронной плотности в молекулах мономеров и изменению их реакционной способности [10–13].

Значительно реже подобные процессы проводят с учетом взаимодействия мономера с инициатором. Известно, что большинство инициаторов не оказывают влияния на относительную активность мономеров в реакции сополимеризации. Но экспериментальные результаты, полученные при изучении совместной полимеризации ВА со стиролом, метилметакрилатом [2–4], позволили выдвинуть гипотезу о том, что при проведении сополимеризации ВА с N-винильными и другими акриловыми мономерами в присутствии ТАМ также будет наблюдаться повышение относительной активности ВА за счет комплексообразования мономера с хелатом, что позволит получать сополимеры с улучшенным распределением по составу. Образование комплекса ТАМ с ВА приводит к ослаблению связи металла с ацетилацетоновым лигандом и в итоге к его вытеснению. Образование комплекса ВА с ТАМ идет по схеме [14]:



Для подтверждения этой гипотезы было проведено комплексное исследование по изучению кинетики реакций бинарной сополимеризации ВА с N-винильными и акриловыми мономерами в разных средах в присутствии ТАМ. В данной статье приведены результаты исследований по сополимеризации N-винилсукцинимид (ВСИ), N-винил-3(5)-метилпиразола (ВМП) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГОЭМА) с ВА.

Установлено, что ВСИ и ВМП во взаимодействии с ТАМ не вступают. Учитывая, что при проведении полимеризации мономеров с использованием ТАМ в присутствии органических соединений, содержащих гидроксильную группу (метанол, бутанол и др.), возможно взаимодействие между гидроксильной группой вводимых соединений и карбонильной группой ацетилацетонового лиганда [15]. Можно предположить [16], что подобное взаимодействие будет также наблюдаться между гидроксильными группами молекул ГОЭМА и ТАМ, но это не будет вызывать изменение относительной активности ГОЭМА.

При проведении исследований варьировались условия проведения процессов – температура реакции, природа реакционной среды и концентрация компонентов. Реакция проводилась в массе, в растворе органического растворителя, в водном растворе или в водной эмульсии. Выбор реакционной среды проводился с учетом растворимости сомономеров.

Установлено, что по сравнению с сополимеризацией в массе, инициируемой пероксидом бензоила (ПБ) или динитрилом азо-

Таблица 2. Значения констант сополимеризации мономеров (M_1) с ВА (M_2).

Мономер M_1	Условия проведения реакции			r_1	r_2	r_1/r_2	Литературный источник
	Растворитель	Инициатор	Температура, °C				
ВСИ	В массе	ПБ	65	5,10	0,17	30,0	[17]
	В массе	ПБ	60	6,05	0,18	33,6	
	Этанол	ПБ	70	5,62	0,17	33,1	
	Вода	ТАМ-УК	25	1,13	0,30	3,77	
ВМП	В массе	ДАК	70	6,9	0,03	230	[18]
	В эмульсии	ТАМ-УК	60	1,58	0,1	15,8	
ГОЭМА	Бензол	ДАК	60	14,26	0,01	1426	[19]
	Бензол	ТАМ	60	18,29	0,06	305	
	Вода	ТАМ-УК	20	4,9	0,03	163	

Таблица 3. Вероятность образования диад (f) и среднестатистическая длина блоков (L) в цепях сополимеров ВСИ (M_1) с ВА (M_2) в реакциях сополимеризации в разных средах.

Растворитель	Инициатор	Содержание ВСИ в смеси мономеров, мол. доли	f_{11}	f_{22}	$f_{12} = f_{21}$	L_1	L_2
В массе	ПБ	0,1	0,138	0,373	0,244	1,57	2,53
		0,2	0,322	0,172	0,253	2,28	1,68
		0,3	0,477	0,087	0,218	3,19	1,40
		0,5	0,702	0,023	0,138	6,10	1,17
		0,7	0,852	0,005	0,072	12,9	1,07
		0,9	0,958	0,0004	0,021	46,9	1,02
Этанол	ПБ	0,1	0,150	0,368	0,241	1,62	2,53
		0,2	0,344	0,166	0,245	2,41	1,68
		0,3	0,501	0,083	0,208	3,41	1,40
		0,5	0,721	0,022	0,128	6,62	1,17
		0,7	0,864	0,005	0,066	14,1	1,07
		0,9	0,962	0,0004	0,019	51,6	1,02
Вода	ТАМ-УК	0,1	0,026	0,560	0,207	1,126	3,70
		0,2	0,081	0,345	0,287	1,28	2,20
		0,3	0,152	0,220	0,314	1,48	1,70
		0,5	0,329	0,087	0,292	2,13	1,30
		0,7	0,553	0,027	0,210	3,64	1,13
		0,9	0,833	0,003	0,082	11,2	1,03

Таблица 4. Влияние реакционной среды на вероятность образования диад (f) и среднестатистическую длину блоков (L) в цепях сополимеров ВМП (M_1) с ВА (M_2).

Условия проведения реакции	Инициатор	Содержание ВМП в смеси мономеров, мол. доли	f_{11}	f_{22}	$f_{12} = f_{21}$	L_1	L_2
В массе	ДАК	0,1	0,253	0,089	0,330	1,77	1,27
		0,2	0,449	0,031	0,260	2,73	1,12
		0,3	0,588	0,014	0,199	3,96	1,07
		0,4	0,692	0,007	0,151	5,60	1,04
		0,5	0,773	0,003	0,112	7,90	1,03
		0,6	0,837	0,002	0,081	11,4	1,02
		0,7	0,889	0,0007	0,055	17,1	1,01
		0,8	0,932	0,0003	0,034	28,6	1,008
		0,9	0,969	0,0001	0,016	63,1	1,003
В эмульсии	ТАМ-УК	0,1	0,057	0,293	0,325	1,18	1,90
		0,2	0,141	0,143	0,358	1,40	1,40
		0,3	0,233	0,080	0,344	1,68	1,23
		0,4	0,329	0,047	0,312	2,05	1,15
		0,5	0,429	0,027	0,272	2,58	1,10
		0,6	0,534	0,015	0,225	3,37	1,07
		0,7	0,644	0,008	0,175	4,69	1,04
		0,8	0,757	0,003	0,120	7,32	1,03
		0,9	0,876	0,0007	0,062	15,2	1,01

Таблица 5. Влияние условий проведения реакции на вероятность образования диад (f) и среднестатистическую длину блоков (L) в цепях сополимеров ГОЭМА (M_1) с ВА (M_2).

Растворитель	Инициатор	Содержание ГОЭМА в смеси мономеров, мол. доли	f_{11}	f_{22}	$f_{12} = f_{21}$	L_1	L_2
Бензол	ДАК	0,1	0,431	0,024	0,272	2,58	1,09
		0,2	0,636	0,007	0,178	4,57	1,04
		0,3	0,751	0,003	0,123	7,11	1,02
		0,5	0,876	0,0006	0,061	15,3	1,01
		0,7	0,943	0,0001	0,028	34,3	1,004
		0,9	0,985	0,00001	0,008	129,3	1,001
Бензол	ТАМ	0,1	0,444	0,118	0,219	3,03	1,54
		0,2	0,671	0,035	0,147	5,57	1,24
		0,3	0,786	0,014	0,100	8,84	1,14
		0,5	0,899	0,003	0,049	19,3	1,06
		0,7	0,955	0,0006	0,022	43,7	1,03
		0,9	0,988	0,00004	0,006	165,6	1,007
Вода	ТАМ-УК	0,1	0,193	0,096	0,355	1,54	1,27
		0,2	0,366	0,036	0,299	2,23	1,12
		0,3	0,504	0,017	0,240	3,10	1,07
		0,5	0,707	0,004	0,144	5,90	1,03
		0,7	0,850	0,001	0,074	12,4	1,01
		0,9	0,957	0,00007	0,022	45,1	1,003

бисизомасляной кислоты (ДАК), сополимеризация в присутствии ТАМ или инициирующей системы ТАМ – уксусная кислота (УК) действительно позволяет сблизить значения констант сополимеризации (табл. 2).

Константы сополимеризации ВСИ и ВА в массе и в этаноле различаются незначительно. Но, как и ожидалось, при проведении сополимеризации ВСИ с ВА в воде в присутствии инициирующей

системы ТАМ-УК наблюдалось сближение значений констант сополимеризации, о чем свидетельствует снижение отношения r_1/r_2 (табл. 2). Это позволяет получать сополимеры с улучшенным чередованием звеньев (табл. 3). Из табл. 3 видно, что в присутствии инициирующей системы ТАМ-УК значительно возрастает вероятность перекрестного присоединения мономеров к растущим макрорадикалам, о чем свидетельствуют значения f_{12} и f_{21} .

Уменьшается длина блоков L_1 , содержащих звенья более активно-го мономера ВСИ.

Сравнивая значения констант сополимеризации ВМП с ВА с результатами, полученными при изучении сополимеризации в массе ВСИ с ВА ($r_{ВСИ} = 5,1$, $r_{ВА} = 0,17$, $r_{ВСИ}/r_{ВА} = 30$), можно отметить, что различие активностей мономеров в паре мономеров ВМП-ВА проявляется в большей степени, то есть ВМП является более активным мономером, чем ВСИ. При изучении кинетики (со)полимеризации ВМП с ВА в эмульсии в присутствии иницирующей системы ТАМ-УК отмечено, что значения констант сополимеризации, по сравнению с величинами, полученными при обработке результатов экспериментов, проведенных в массе, существенно сближаются (табл. 2). Также возрастает вероятность получения сополимеров с улучшенным чередованием звеньев (табл. 4).

При проведении сополимеризации ГОЭМА с ВА в массе при замене ДАК на ТАМ при той же молярной концентрации инициатора наблюдается некоторое сближение относительных активностей мономеров (в присутствии ДАК $r_1/r_2 = 1426$, в присутствии ТАМ – $r_1/r_2 = 305$). То есть и в данном случае за счет возможности комплексообразования мономера ВА с инициатором ТАМ наблюдается повышение его активности в реакции сополимеризации.

В связи с тем, что в неполярном бензоле (диэлектрическая проницаемость 2,28) ГОЭМА может вступать в реакцию сополимеризации в ассоциированной форме, что приводит к повышению активности мономера [20], представляет интерес проведение сополимеризации ГОЭМА с ВА в воде (диэлектрическая проницаемость 80), где гомоассоциаты ГОЭМА образовываться не могут, что должно приводить к сближению активностей мономеров.

При изучении сополимеризации ГОЭМА с ВА в воде [20] использовалась иницирующая система ТАМ-УК, что позволило снизить температуру реакции до 20°C.

Состав сополимеров ГОЭМА-ВА, получаемых в воде в присутствии системы ТАМ-УК, ближе к составу мономерной смеси, чем при проведении реакции в бензоле. Это свидетельствует о сближении активностей мономеров, что подтверждают значения констант сополимеризации (табл. 2).

Сополимеры, получаемые в воде, более однородны по составу (табл. 5): снижается вероятность образования диад ГОЭМА-ГОЭМА (f_{11}), повышается вероятность перекрестного присоединения с образованием диад ГОЭМА-ВА (f_{12} и f_{21}), уменьшается длина блоков, состоящих из звеньев ГОЭМА (L_1).

Таким образом, в результате проведенных комплексных исследований была подтверждена гипотеза [21], в соответствии с которой использование триацетилацетоната марганца в качестве инициатора должно приводить к повышению относительной активности винилацетата в реакциях сополимеризации с более активными мономерами и получению сополимеров, отличающихся более регулярным чередованием звеньев. Это наблюдалось во всех исследуемых случаях, во всех используемых реакционных средах, и является подтверждением того, что взаимодействие ВА с ТАМ может проходить в разных средах: не только в массе, но и в растворе органического растворителя, в водной эмульсии или в водном растворе.

Литература

- Лавров Н.А. Процессы направленного синтеза и модификации полимеров // Пласт. массы. – 2019. – № 9–10. – С. 3–7.
- Николаев А.Ф. Ацетилацетонаты металлов и их применение в химических реакциях // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 3–11.
- Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Дувакина Н.И. Механизм полимеризации и сополимеризации винильных мономеров в присутствии ацетилацетонатов металлов // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 11–18.
- Белгородская К.В. Комплексные соединения металлов переменной валентности – новые эффективные инициаторы процессов полимеризации и сополимеризации // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1978. – С. 69–77.
- Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ / Под редакцией Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 304 с.
- Лавров Н.А., Шальнова Л.И. Особенности получения полимеров – носителей физиологически активных веществ на основе производных N-винилсукцинимидов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – №9. – С. 18–21.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О возможности прогнозирования пролонгации фармакологического действия полимерных биологически активных веществ // Пласт. массы. – 2011. – №9. – С. 6–11.
- Лавров Н.А. Полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 176 с.
- Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимидов. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
- 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.
- 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.
- Lavrov N.A. Complexation of N-vinylsuccinimide with an Electron-Acceptor Solvent // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, №4. – P. 443–447.
- 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.
- Rzhekhina E.K., Lavrov N.A. Investigation of the emulsion polymerisation of vinyl acetate, initiated by Mn(III) trisacetylacetonate // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, №11. – P. 29–32.
- Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Дувакина Н.И., Андреева Е.Д. О полимеризации винилацетата в присутствии триацетилацетоната марганца и спиртов // Высокомолекулярный соед. – 1971. – Т. А13, №5. – С. 1018–1023.
- Lavrov N.A. Kinetic features of the homopolymerisation of 2-hydroxyethylmethacrylate in various media // International Polymer Science and Technology. – 2004. – Vol. 31, №5. – P. 44–59.
- Лавров Н.А. Влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимидов с винилацетатом // Пласт. массы. – 2001. – № 12. – С. 28–32.
- Lavrov N.A. Reaction medium and kinetics of (co)polymerisation of N-vinyl-3(5)-methylpyrazole // International Polymer Science and Technology. – 2007. – Vol. 34, № 9. – P. 17–27.
- Лавров Н.А. Кинетические особенности сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2003. – №3. – С. 26–33.
- Лавров Н.А. Межмолекулярные взаимодействия и кинетика сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата с винилацетатом // Пласт. массы. – 2018. – №9–10. – С. 12–16.
- Lavrov N.A. Copolymerization of Vinyl Acetate Initiated by Manganese Tris(Acetylacetonate) // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, №3. – P. 274–278.