

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс  
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"

Зайцев С.Д.

## РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. 1.

Электронное учебное пособие

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебные дисциплины: «Высокомолекулярные соединения», «Кинетика и механизм образования макромолекул»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия», специальности 020101 «Химия», 020801 «Экология»

Нижний Новгород

2010

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. 1.  
Зайцев С.Д. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 50 с.

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса.

Учебное пособие посвящено этапам развития теории радикальной сополимеризации, начиная от ее истоков. Рассмотрены существующие кинетические модели сополимеризации, проанализированы различные подходы к описанию скорости сополимеризации. Обобщены основные достижения концепций комплексно-радикальной сополимеризации и избирательной сольватации радикалов роста мономерами.

Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология», изучающих курсы «Высокомолекулярные соединения», «Кинетика и механизм образования макромолекул».

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Модель концевого звена .....	4
Модель предконцевого звена .....	5
Скорость сополимеризации .....	6
Комплексно-радикальная сополимеризация .....	16
Модель, учитывающая избирательную сольватацию макрорадикалов мономерами .....	29
Литература.....	41

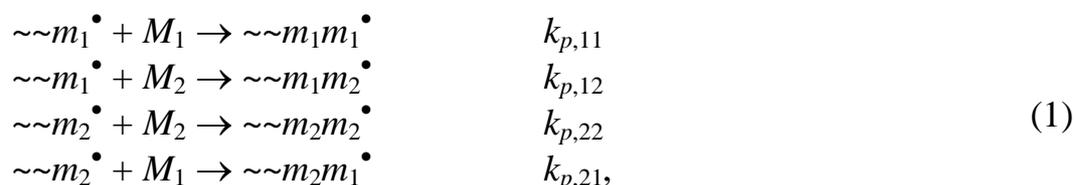
## ВВЕДЕНИЕ

Основу производства синтетических полимерных материалов составляют так называемые крупнотоннажные полимеры, это, прежде всего, полимеры олефинов, стирола, поливинилхлорида. Совершенно очевидно, что ограниченное количество типов крупнотоннажных полимеров не может удовлетворить по свойствам всевозможные комбинации требований в различных областях их использования. Номенклатуру выпускаемых полимерных материалов можно увеличить на порядок путем сополимеризации, т.е. совместной полимеризации двух или более мономеров. Это единственный процесс, который позволяет получать практически неограниченное число полимерных материалов путем изменения природы мономеров и их соотношения. Так, на основе десятка базовых мономеров методом сополимеризации ежегодно производится свыше 30 млн тонн полимерных материалов около 400 наименований. Основы формальной количественной теории статистической сополимеризации разработаны в 40-50-х годах XX века; тогда же применительно к радикальной сополимеризации были сформулированы представления о природе реакционной способности мономеров и радикалов роста, в частности, выявлена роль полярного, резонансного и стерического факторов. По мере накопления экспериментальных данных формировались новые разделы теории, отражающие специфические особенности чередующейся сополимеризации, влияние среды на состав сополимера, сополимеризации ионогенных мономеров и др. В последние годы предложены методы, позволяющие управлять также молекулярно-массовым распределением и, в некоторых случаях, тактичностью (со)полимеров; соответствующее направление получило название контролируемой радикальной (со)полимеризации.

### 1. Модель концевого звена

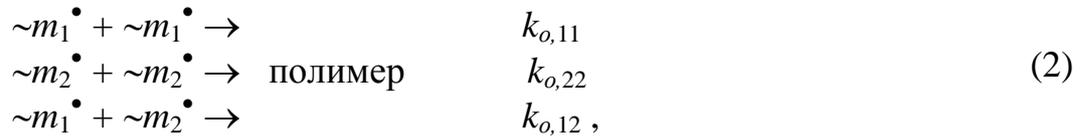
Примерно 90% потенциальных систем бинарной сополимеризации могут быть описаны моделью концевого звена, разработанной одновременно и независимо друг от друга Майо и Льюисом [1], а также Алфреем и Голдфингером [2]. Согласно этой модели реакционная способность радикала роста определяется природой последнего звена, что приводит к двум типам радикалов, четырем элементарным реакциям роста и трем реакциям обрыва цепи.

Рост цепи:



где  $k_{p,11}$ ,  $k_{p,12}$ ,  $k_{p,22}$ ,  $k_{p,21}$  – константы скоростей соответствующих реакций,  $r_1 = k_{p,11}/k_{p,12}$ ,  $r_2 = k_{p,22}/k_{p,21}$  – относительные активности мономеров.

Обрыв цепи:



где  $k_{o,11}$  и  $k_{o,22}$  – константы скорости реакции обрыва при гомополимеризации,  $k_{o,12}$  – константа скорости реакции перекрестного обрыва цепи.

В этом случае уравнение состава сополимера имеет вид:

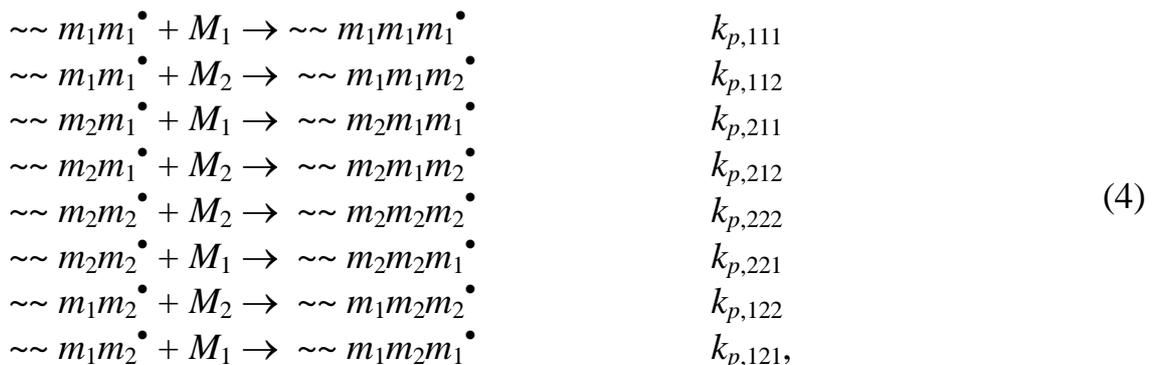
$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_2 f_2 + f_1}, \tag{3}$$

где  $F_1$  и  $F_2$  – мольные доли мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере,  $f_1$  и  $f_2$  – в мономерной смеси.

Уравнение (2) также может быть получено статистическим методом, не прибегая к допущению о стационарном состоянии [2].

## 2. Модель предконцевого звена

При сополимеризации мономеров с полярными и объемными заместителями применение количественной схемы Майо-Льюиса часто приводит к неудовлетворительным результатам. В этом случае используют модель предконцевого звена, предложенную Мерцем и соавт. [3], согласно которой реакционная способность радикала роста определяется природой как концевого, так и предконцевого звена:



где  $k_{p,iii}$  – константы скоростей соответствующих реакций.

В рамках этой модели константами сополимеризации являются относительные активности мономеров

$$r_{11} = k_{p,111} / k_{p,112}, \quad r_{21} = k_{p,211} / k_{p,212}, \quad r_{22} = k_{p,222} / k_{p,221}, \quad r_{12} = k_{p,122} / k_{p,121}$$

и относительные активности радикалов

$$s_1 = k_{p,211} / k_{p,111}, \quad s_2 = k_{p,122} / k_{p,222}.$$

Математическая обработка этой схемы приводит к следующему уравнению состава сополимера:

$$\frac{F_1}{F_2} = \left( 1 + \frac{r_{21} f_1/f_2 (1 + r_{11} f_1/f_2)}{1 + r_{21} f_1/f_2} \right) / \left( 1 + \frac{(r_{22} + f_1/f_2) r_{12}}{f_1/f_2 (r_{12} + f_1/f_2)} \right). \quad (5)$$

### 3. Скорость сополимеризации

Количественное описание скорости сополимеризации подразумевает, прежде всего, получение уравнений, связывающих скорости инициирования процесса с составом мономерной смеси. При этом скорость реакции инициирования довольно часто рассматривают как аддитивную величину. На самом деле, это правило нередко нарушается.

При гомополимеризации в присутствии инициатора:

$$V_{ин} = 2fk_{расн}[I], \quad (6)$$

где  $f$  – эффективность инициирования,  $k_{расн}$  – константа гомолитического распада инициатора,  $[I]$  – концентрация инициатора. Естественно предположить, что в случае сополимеризации величина  $f \cdot k_{расн}$  определяется составом мономерной смеси. Так, при сополимеризации ЭА со Ст\* в бензоле величина  $f \cdot k_{расн}$  может быть рассчитана по уравнению [4]:

$$2f \cdot k_{расн} = 1.58 - 0.05 \cdot f_{ЭА} + 0.15 \cdot f_{Ст}, \quad (7)$$

где  $f_{ЭА}$  и  $f_{Ст}$  – мольные доли мономеров в растворе. В то же время, при сополимеризации АН с МА [5] величина  $f \cdot k_{расн}$  не зависит от соотношения мономеров в исходной смеси.

В работе [6] методом ингибирования изучена скорость инициирования при сополимеризации мономерных пар Ст–АН, Ст–ММА, ММА–АН термическим распадом ПБ и ДАК при 25 и 75°C. Для количественного описания зависимости скорости инициирования от состава мономерной смеси предложено следующее уравнение, дающее хорошие результаты для всех исследованных ими сополимеризационных систем:

$$\lg V_{ин} = \lg V_{ин,о} + K_M [M_i], \quad (8)$$

где  $[M_i]$  – концентрация полярного мономера в смеси;  $\lg V_{ин,о}$  и  $K_M$  – в интерпретации авторов отрезок координаты и коэффициент пропорциональности, равный тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\lg V_{ин} - [M_i]$ . Кроме того, для сополимеризации тех же мономерных пар была найдена корреляция между  $V_{ин}$  и диэлектрической проницаемостью среды  $\varepsilon$  (мономерной смеси) и предложено уравнение, связывающее эти величины [6]:

$$V_{ин} = A + B\varepsilon. \quad (9)$$

Таким образом, на основании рассмотренных литературных данных можно сделать вывод о том, что в настоящее время не существует единого подхода

---

\* Список использованных сокращений приведен в конце пособия.

к количественному описанию скорости реакции инициирования в сополимеризации.

Впервые уравнение, описывающее зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси, основанное на представлениях о кинетическом контроле реакции обрыва и концевой модели сополимеризации Майо-Льюиса, предложено Уоллингом и Мелвиллом [7, 8]:

$$V = \frac{[M]V_{ин}^{0.5}(r_1f_1^2 + 2f_1f_2 + r_2f_2^2)}{(\delta_1^2r_1^2f_1^2 + 2\varphi\delta_1\delta_2r_1r_2f_1f_2 + \delta_2^2r_2^2f_2^2)^{0.5}}, \quad (10)$$

где  $\delta_1 = k_{o,11}^{0.5}/k_{p,11}$ ,  $\delta_2 = k_{o,22}^{0.5}/k_{p,22}$ ,  $\varphi = k_{o,12}/(k_{o,11} \cdot k_{o,22})^{0.5}$ ,  $[M]$  – суммарная концентрация мономеров, моль/л.

Из приведенного выражения для параметра  $\varphi$  видно, что он характеризует роль перекрестного обрыва. Экспериментальная проверка уравнения (10) показала, что, как правило, фактор  $\varphi$  значительно превышает единицу и очень часто зависит от состава мономерной смеси. Последнее обстоятельство, естественно, вызывает сомнение в корректности уравнения (10). В работах [9, 10] была найдена корреляция между параметром  $\varphi$  и величиной произведения  $r_1 \cdot r_2$ : с уменьшением второй первый возрастает. Эти результаты были интерпретированы с точки зрения полярного фактора реакционной способности [10], либо путем постулирования эффекта предконцевого звена в реакции обрыва [9, 11, 12].

В 1962 году Атертоном и Нортон было установлено [13], что начальная скорость сополимеризации обратно пропорциональна квадратному корню из вязкости смеси мономера и растворителя. Эти факты явились прямым указанием на диффузионный контроль реакции обрыва. При диффузионном контроле реакции обрыва тип концевого звена не должен влиять на ее скорость, поэтому имеет физический смысл лишь одна константа обрыва. С учетом этого обстоятельства и, исходя из концевой модели, получено следующее уравнение скорости сополимеризации, получившее название уравнения Норта:

$$V = \frac{[M]V_{ин}^{0.5}(r_1f_1^2 + 2f_1f_2 + r_2f_2^2)}{k_o^{0.5}(r_1f_1/k_{p,11} + r_2f_2/k_{p,22})}. \quad (11)$$

К настоящему времени предложено несколько эмпирических и полуэмпирических соотношений, позволяющих выразить  $k_o$  в сополимеризации через соответствующие константы гомополимеризации. Поскольку сегментальная подвижность макрорадикалов определяется их составом, в работе [13] сделано допущение, что константа скорости обрыва линейно связана с составом сополимера и описывается следующим уравнением:

$$k_o = k_{o,11}F_1 + k_{o,22}F_2. \quad (12)$$

При описании начальной скорости сополимеризации Ст с  $\alpha$ -метилстиролом лучшее соответствие с экспериментальными данными было достигнуто через квадратичную форму [14]:

$$k_o = k_{o,11}F_1 + 2k_{o,12}F_1F_2 + k_{o,22}F_2, \quad (13)$$

где  $k_{o,12} = (k_{o,11}k_{o,22})^{0.5}$ .

Авторами работы [15] была сделана попытка связать  $k_o$  с микроструктурой цепи, определяющей ее гибкость, ограничиваясь рассмотрением только диадных последовательностей звеньев:

$$k_o = k_{o,11}p_{11} + k_{o,12}p_{12}p_{21} + k_{o,22}p_{22}, \quad (14)$$

где  $p_{11}$ ,  $p_{22}$  и  $p_{12}$ ,  $p_{21}$  – мгновенные вероятности вхождения в цепь сополимера гомо- и гетеродин, соответственно:

$$p_{11} = \frac{r_1 f_1^2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (15)$$

$$p_{12} = p_{21} = \frac{f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (16)$$

$$p_{22} = \frac{r_2 f_2^2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}. \quad (17)$$

С помощью предложенного подхода можно с хорошим приближением описывать экспериментальные данные по начальным скоростям сополимеризации ММА с ВА и Ст во всем диапазоне составов мономерных смесей.

Дальнейшее развитие теория диффузионного обрыва в сополимеризации получила в работах Руссо и Мунари [11], которые предположили, что на начальных стадиях сополимеризации константа обрыва определяется сегментальной диффузией концов цепей, состоящих из 5-10 звеньев. Однако, для простоты они ограничились рассмотрением только двух последних звеньев цепи. Иными словами, авторы фактически ввели предконцевую схему для стадии обрыва, которая включает в себя 10 элементарных реакций с соответствующими константами скоростей  $k_{o,iii}$ . Уравнение скорости сополимеризации, основанное на данной модели, имеет вид:

$$V = \frac{[M]V_{un}^{0.5}(r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2)}{\frac{\delta_{11} r_1^2 f_1^2 + \delta_{21} r_1 f_1 f_2}{r_1 f_1 + f_2} + \frac{\delta_{22} r_2^2 f_2^2 + \delta_{12} r_2 f_1 f_2}{r_2 f_2 + f_1}}, \quad (18)$$

где  $\delta_{11} = k_{o,1111}^{0.5} / k_{p,11}$ ;  $\delta_{21} = k_{o,2112}^{0.5} / k_{p,11}$ ;  $\delta_{22} = k_{o,2222}^{0.5} / k_{p,22}$ ;  $\delta_{12} = k_{o,1221}^{0.5} / k_{p,22}$ .

В настоящее время экспериментальная проверка уравнения Руссо-Мунари затруднена из-за отсутствия соответствующих констант  $k_o$  в гомополимеризации.

Рассматривая диффузионную модель описания реакции обрыва при сополимеризации, можно заключить, что параметр  $k_{o,12}$  имеет смысл константы скорости реакции между макрорадикалами с чередованием мономерных звеньев в цепи, и для описания кинетики обрыва он является, по сути дела, вариационным, поскольку не может быть определен экспериментально. Учитывая это, Фукуда [16] предложил иной подход к количественному описанию константы обрыва в сополимеризации, используя уравнения, включающие лишь  $k_o$  гомополимеризации без привлечения эмпирических параметров. Первым из них является рассмотренное выше уравнение Атертона и Норта (11). Более сложной модели соответствует уравнение, предложенное Чиангом и Рудиным [17], в которое входят доли радикалов роста  $q_1$  и  $q_2$ , оканчивающихся звеньями  $m_1$  и  $m_2$ :

$$k_o = q_1 k_{o,11} + q_2 k_{o,22} . \quad (19)$$

В работе [18] показано, что модели диффузионного контроля физически более соответствует обратно пропорциональная зависимость между  $k_o$  и коэффициентом сегментального трения макрорадикалов  $\xi$ . В связи с этим Фукуда предложил связать параметр  $k_o$  с составом сополимера и относительными концентрациями радикалов следующим образом:

$$1/k_o = F_1/k_{o,11} + F_2/k_{o,22} , \quad (20)$$

$$1/k_o = q_1/k_{o,11} + q_2/k_{o,22} , \quad (21)$$

Рассмотренные выше четыре уравнения были апробированы при сополимеризации ММА–БМА, Ст–ММА (в массе, толуоле), ММА–ВА, Ст–ЭА, *пара*-хлорстирол–МА. В результате Фукуда пришел к выводу о том, что подвижность конечного звена радикала лимитируется лишь составом конечной последовательности звеньев, длина которой неодинакова для разных систем. Другими словами, в одном случае необходимо учитывать два звена, в других – три или четыре и т.д. На основании этих выводов Фукуда предложил трансформировать уравнение (20) в следующий вид:

$$1/k_o = C_{n,1}/k_{o,11} + C_{n,2}/k_{o,22} , \quad (22)$$

где  $C_{n,i}$  – состав активного участка конца цепи, состоящего из  $n$  мономерных звеньев  $i$ -типа.

До настоящего времени находит применение одно из первых уравнений скорости сополимеризации – уравнение Абкина [19]:

$$V = V_1 V_2 \left( \frac{\lambda_{ин} [M_1]^2 + [M_2]^2}{[M]^4} \right)^{0.5} \left( \frac{r_1 [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2 [M_2]^2}{V_1 r_2 [M_2] + \lambda_{ин}^{0.5} V_2 r_1 [M_1]} \right), \quad (23)$$

где  $\lambda_{ин}$  – отношение констант скоростей инициирования для мономеров  $M_1$  и  $M_2$ ;  $V_1$  и  $V_2$  – скорости их гомополимеризации;  $[M_1]$  и  $[M_2]$  – молярные концентрации мономеров;  $[M]$  – суммарная молярная концентрация мономеров. Данное уравнение учитывает различие в скоростях инициирования для сомономеров.

ров разного состава и предполагает независимость константы обрыва от природы активного центра макрорадикала.

В настоящее время в центре дискуссий по проблеме адекватного описания скорости радикальной сополимеризации оказалась реакция роста цепи. Это связано, в первую очередь, с распространением техники пульсирующей лазерной полимеризации (ПЛП), примененной впервые Олаи с сотр. [20], для определения константы роста цепи в радикальной (со)полимеризации. В отличие от метода вращающегося сектора и его модификаций, преимуществами метода ПЛП явились относительная простота эксперимента и высокая степень надежности результатов.

Исходя из модели концевой звена, среднюю эффективную константу реакции роста можно представить в виде:

$$\bar{k}_p = \frac{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{\frac{r_1 f_1}{k_{p,11}} + \frac{r_2 f_2}{k_{p,22}}} \quad (24)$$

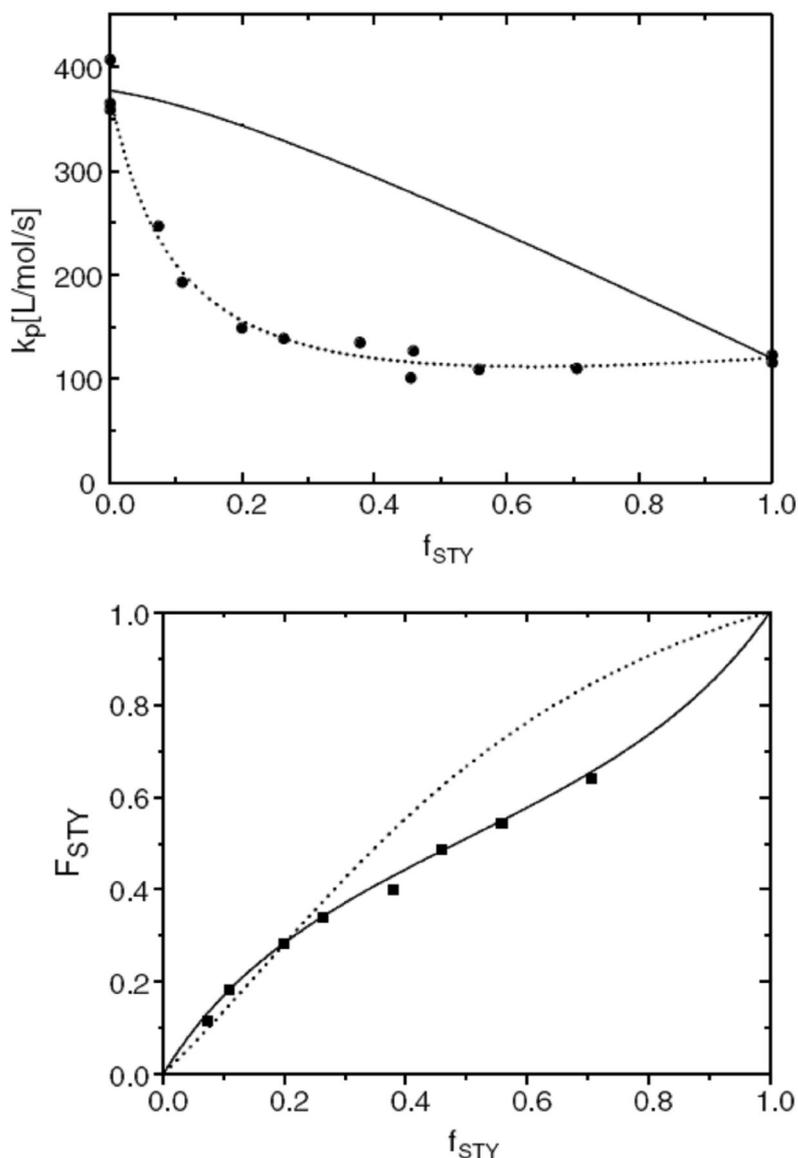
Однако, как было указано выше, данная модель во многих случаях оказывается неадекватной. Исходя из предконцевой модели Мерца [3], эффективная константа скорости реакции роста может быть представлена следующим образом:

$$\bar{k}_p = \frac{r_{21} f_1^2 \cdot \frac{r_{11} f_1 + f_2}{r_{21} f_1 + f_2} + 2f_1 f_2 + r_{12} f_2^2 \cdot \frac{r_{22} f_2 + f_1}{r_{12} f_2 + f_1}}{\frac{r_{12} f_2}{k_{p,222}} \cdot \frac{r_{22} f_2 + f_1 / s_2}{r_{12} f_2 + f_1} + \frac{r_{21} f_1}{k_{p,111}} \cdot \frac{r_{11} f_1 + f_2 / s_1}{r_{21} f_1 + f_2}} \quad (25)$$

Сопоставление величин  $\bar{k}_p$ , рассчитанных по уравнениям (24) и (25), с результатами прямых измерений  $\bar{k}_p$  методами псевдостационарной кинетики, особенно методом ПЛП, выявило явное несоответствие между ними, что явилось толчком для развития новых представлений.

Первым новую кинетическую интерпретацию стадии роста цепи в радикальной сополимеризации предложил Фукуда с сотр. на основании данных по скоростям сополимеризации Ст с ММА [21]. Ранее считалось, что, если в сополимеризации имеется склонность к чередованию звеньев ( $r_1 \cdot r_2 < 1$ ), то скорость процесса должна быть больше средней скорости гомополимеризации мономеров. В то же время, полученные в работе [21] экспериментальные данные по скорости сополимеризации, как и аналогичные данные многих предыдущих исследований, свидетельствуют, что чаще наблюдается обратная картина. Ранее подобные аномалии приписывали предпочтительности перекрестного обрыва, то есть значениям фактора  $\varphi$ , существенно большим единицы [10, 11]. Однако, опираясь на результаты по определению скоростей радикал-радикальных реакций низкомолекулярных соединений [22], Фукуда сделал предположение о физической необоснованности значений фактора  $\varphi$ , больших единицы, и впервые

предложил отнести указанные несоответствия не к стадии обрыва цепи в радикальной сополимеризации, а к стадии роста [12]. Полученные им зависимости констант роста от соотношения мономеров в смеси при сополимеризации Ст и ММА в массе и толуоле и *para*-хлорстирола с МА значительно отклонялись от рассчитанных на основании схемы конечного звена Майо-Льюиса, в то время как состав сополимера ей подчинялся (рис. 1). Подобные результаты были получены при изучении сополимеризации Ст с ЭА и ММА с ВА в массе методом вращающегося сектора [19].



**Рис. 1.** Экспериментальные зависимости средней константы скорости реакции роста (а) и состава сополимера (б) при сополимеризации Ст с ММА (черные точки) от состава мономерной смеси, и теоретические, построенные, исходя из модели конечного звена (сплошная линия) и предконцевого звена (пунктирная линия);  $s_{Ст} = 0.30$ ,  $s_{ММА} = 0.53$ ,  $40^\circ\text{C}$  [21].

Подтверждение результатов было получено Дэвисом [23] и Олаи [24] по исследованию сополимеризации Ст с ММА методом ПЛП, которые показали, что зависимость  $\bar{k}_p$  от состава мономерной смеси описывается только предконцевой моделью по уравнению (25), где  $r_{11}=r_{21}\equiv r_1$  и  $r_{22}=r_{12}\equiv r_2$ . При этом относительные активности радикалов  $s_1$  и  $s_2$  равны 0.3 и 0.8 ([21]), 0.466 и 0.175 ([23]), 0.3 и 0.8 ([24]).

В работе [25] Фукуда проанализировал факторы, приводящие к значительным расхождениям в значениях  $s_1$  и  $s_2$ , найденных различными авторами, и предложил использовать один параметр  $s=s_1=s_2$ , как меру влияния предконцевого звена на реакционную способность радикала:  $s=1$  свидетельствует об отсутствии эффекта предконцевого звена в стадии роста цепи,  $s\neq 1$  – о его наличии. Значение  $s=0.35$ , полученное при обобщении данных Олаи, Дэвиса и Фукуды, подтверждает наличие влияния предконцевого звена на кинетику стадии роста в сополимеризации Ст с ММА.

Другие исследования, проведенные методом ПЛП, показали аналогичные недостатки концевой модели в описании константы роста при сополимеризации следующих мономерных пар: Ст–ЭМА, Ст–БМА, Ст–додецилметакрилат, *para*-метоксистирол–ММА, Ст–МА, *para*-хлорстирол–МА, Ст–МАН, ММА–ВА, Ст–АН, ММА–АН, Ст–диэтилфумарат, Ст–ЭА.

Все рассмотренные выше мономерные пары, при сополимеризации которых проявляется эффект предконцевого звена, характеризуются значениями  $r_1$  и  $r_2$  и, соответственно, их произведением, меньшим единицы. В то же время, для систем *para*-метоксистирол–Ст и ММА–БМА, где  $r_1 \cdot r_2 \approx 1$ , обнаружено, что как зависимость  $\bar{k}_p$  от состава мономерной смеси, так и состав сополимера могут быть адекватно описаны в рамках концевой модели. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что эффект предконцевого звена является скорее правилом, нежели исключением, так как для большинства изученных на данный момент сополимеризационных систем произведение  $r_1 \cdot r_2 < 1$ .

Модель, рассматривающая происхождение эффекта предконцевого звена в сополимеризации с точки зрения стабилизации и дестабилизации радикала предконцевым звеном растущей цепи, была впервые предложена Фукудой с соавт. в работе [26]. Было сделано предположение, что неявный эффект предконцевого звена, то есть не отражающийся на составе сополимера, может возникать из-за небольших различий в энергиях стабилизации радикала предконцевой группой в переходных состояниях роста.

Принимая, что энергия стабилизации радикала различна не только при разных концевых звеньях цепи, но и при различных предконцевых звеньях, авторы [26] рассматривают реакцию типа:



энтальпия которой может быть записана в виде:

$$-\Delta H_{ijm} = -\Delta H_0 + U_{jm} - (U_{ij} + U_m), \quad (26)$$

где  $\Delta H_0$  – энтальпия реакции в отсутствие любых эффектов заместителей,  $U_{jm}$ ,  $U_{ij}$  и  $U_m$  – энергии стабилизации радикалов  $\sim\sim m_j m_m^\bullet$ ,  $\sim\sim m_i m_j^\bullet$  и мономера  $m$ , соответственно ( $i, j, m = 1$  или  $2$ ). Отмечается, что реакция стабилизированного радикала должна быть медленной, а реакция, приводящая к стабилизации, – быстрой, то есть налицо очевидная корреляция между относительными активностями мономеров ( $r_{ii}$ ) и радикалов ( $s_i$ ).

Далее авторы [26] вводят в рассмотрение правило Эванса и Поляни, линейно связывающее энергию активации реакции  $E_{ijm}$  и ее тепловой эффект  $\Delta H_{ijm}$ :

$$E_{ijm} = E_0 - \alpha(-\Delta H_{ijm}), \quad (27)$$

где  $E_0$  и  $\alpha$  – постоянные величины. Допуская, что частотный фактор в уравнении Аррениуса не зависит от типа  $i, j$  и  $m$ , на основании соотношений (26) и (27) уравнение для константы скорости присоединения мономера  $m$  к радикалу  $ij$  ( $k_{ijm}$ ) можно представить в виде:

$$k_{ijm} \sim \exp\{-E_{ijm}/RT\} \sim \exp\{(U_{jm} - U_{ij} - U_m) \cdot (\alpha/RT)\}. \quad (28)$$

Представив в таком виде константы скоростей всех реакций, указанных в схеме (4), можно получить следующие соотношения:

$$r_{11} = r_{21} (= r_1) \quad \text{и} \quad r_{22} = r_{12} (= r_2) \quad (29)$$

$$r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2 \quad (30)$$

$$s_i = \exp\{- (U_{ji} - U_{ii}) \cdot (\alpha/RT)\} \quad (i \neq j) \quad (31)$$

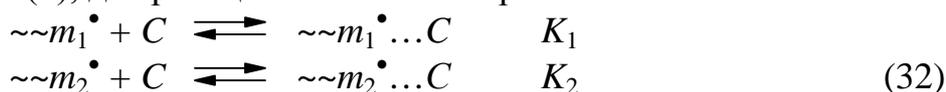
При этом, из уравнения (31) следует физический смысл параметра  $s_i$  в рамках стабилизационной модели как меры эффекта предконцевого звена. Равенства (29) свидетельствуют, что состав сополимера и распределение последовательностей звеньев, зависящие только от констант сополимеризации, могут быть описаны уравнением концевой модели даже, если  $s_i \neq 1$ , т.е. даже при наличии эффекта предконцевого звена, который в явном виде будет проявляться только в значениях суммарной константы скорости реакции роста. Предложенная интерпретация и количественное описание стадии роста в сополимеризации при наличии неявного эффекта предконцевого звена нашли подтверждение в многочисленных экспериментальных данных.

В то же время, существование неявного эффекта предконцевого звена было подвергнуто сомнению [27], ввиду того, что модель неявного предконцевого звена, предложенная Фукудой, игнорирует энтальпийные, энтропийные и полярные эффекты, которые играют существенную роль в реакции роста. Во-первых, при изучении сополимеризации Ст с ММА в широком интервале температур Кут и Дэвис [28] отмечают, что чрезвычайная чувствительность относительных активностей радикалов даже к небольшим ошибкам в определении кинетических параметров сополимеризации ( $\bar{k}_p$ , относительные активности мономеров) приводит к весьма значительной ошибке при расчете  $s_1$  и  $s_2$ . Во-вторых, использование равенства (30) неудовлетворительно описывает сополи-

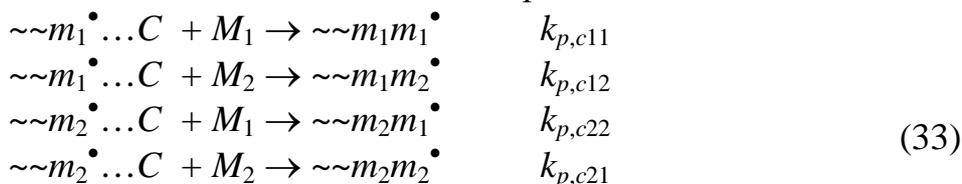
меризацию *para*-хлорстирола со Ст и *para*-метоксистиролом, что может быть связано с нарушением правила Эванса-Поляни в случае стабилизации переходного состояния полярным взаимодействием [29]. Кроме того, полярные эффекты также могут иметь место при взаимодействии предконцевого звена с мономером в переходном состоянии, что находится в соответствии с экспериментальными и теоретическими квантово-химическими расчетами по присоединению мономеров к низкомолекулярным радикалам, моделирующим два последних звена радикала роста [30]. Гилбертом с соавт. [31] было предложено другое объяснение происхождению предконцевых эффектов в сополимеризации. Проведенные ими квантово-химические расчеты показали, что эффект предконцевого звена может быть связан с изменением частотного фактора уравнения Аррениуса при замене предконцевой единицы макрорадикала за счет изменения вращательного потенциала в переходном состоянии элементарного акта роста цепи. Эта гипотеза нашла экспериментальное подтверждение при сополимеризации Ст с  $\alpha$ -метилстиролом, метилэтакрилатом, диметилитаконатом.

Кроме вышеуказанных моделей количественного описания стадии роста в радикальной сополимеризации существует ряд моделей, учитывающих влияние реакций комплексообразования между реагентами на кинетику данной стадии процесса.

В некоторых случаях радикалы роста могут образовывать устойчивые комплексы с растворителем, что приводит к существенному изменению величины  $\bar{k}_p$  [32-34]. Камачи [34] предложил кинетическую схему, позволяющую учесть эффект растворителя, в которую входят четыре реакции роста с участием свободных мономеров (1), две реакции комплексообразования:



и четыре реакции с участием комплексно связанных радикалов:



Проводя кинетический анализ данной схемы, Фукуда [16] получил выражение для средней константы скорости реакции роста в рамках модели концевой звена, аналогичное уравнению (24):

$$\bar{k}_p = \frac{\bar{r}_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + \bar{r}_2 f_2^2}{\frac{\bar{r}_1 f_1}{\bar{k}_{p,11}} + \frac{\bar{r}_2 f_2}{\bar{k}_{p,22}}}, \quad (34)$$

где

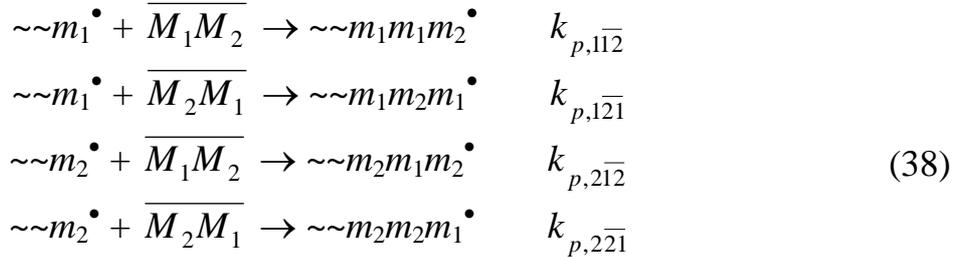
$$\bar{k}_{p,ii} = k_{p,ii} \frac{1 + \bar{s}_{ci} K_i [C]}{1 + K_i [C]}, \quad \bar{r}_i = r_i \frac{1 + \bar{s}_{ci} K_i [C]}{1 + (r_i / \bar{r}_{ci}) \bar{s}_{ci} K_i [C]} \quad (35)$$

$$r_i = \frac{k_{p,ii}}{k_{p,ij}}, \quad \bar{r}_{ci} = \frac{k_{p,cii}}{k_{p,cij}}, \quad \bar{s}_{ci} = \frac{k_{p,cii}}{k_{p,ii}} \quad (i, j = 1 \text{ или } 2, i \neq j) \quad (36)$$

При полимеризации мономеров, сильно различающихся по полярности, необходимо учитывать донорно-акцепторные комплексы, образуемые при мономер-мономерном взаимодействии. Существуют две модели сополимеризации с участием комплексов с мономерами. Первая модель, предложенная Бартлетом и Нозаки [35], развитая Сейнером и Литтом [36] и уточненная Кейсом [37] с сотр., предусматривает вхождение обеих молекул мономерного комплекса в цепь. Согласно этой модели, необходимо учитывать четыре реакции роста модели концевое звена (1), равновесную реакцию комплексообразования мономеров:



и четыре реакции с участием комплекса:



Уравнение состава сополимера и выражение для средней константы скорости реакции роста имеют следующий вид:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1^0 (A_2B_1)r_1f_1^0 + (A_1C_2)f_2^0}{f_2^0 (A_1B_2)r_2f_2^0 + (A_2C_1)f_1^0} \quad (39)$$

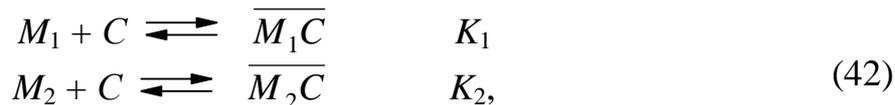
$$\bar{k}_p = \frac{(A_2B_1)r_1(f_1^0)^2 + (A_1B_2)r_2(f_2^0)^2 + (A_1C_2 + A_2C_1)f_1^0 f_2^0}{(A_2r_1f_1^0/k_{p,11}) + (A_1r_2f_2^0/k_{p,22})} \quad (40)$$

где

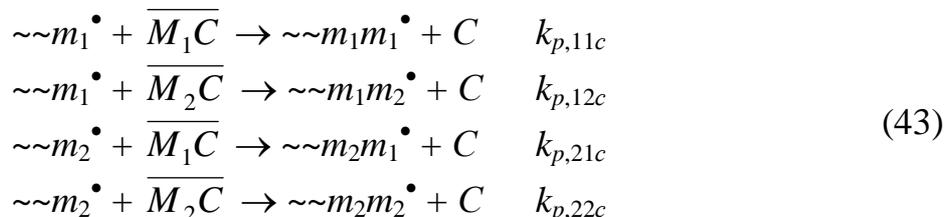
$$\begin{aligned} A_1 &= 1 + r_1s_{1c}Qf_1^0, \quad A_2 = 1 + r_2s_{2c}Qf_2^0 \\ B_1 &= 1 + s_{1c}(1 + r_{1c}^{-1})Qf_2^0, \quad B_2 = 1 + s_{2c}(1 + r_{2c}^{-1})Qf_1^0 \\ C_1 &= 1 + r_1s_{1c}(1 + r_{1c}^{-1})Qf_1^0, \quad C_2 = 1 + r_2s_{2c}(1 + r_{2c}^{-1})Qf_2^0 \\ 2Qf_1^0 &= \left\{ [Q(f_2 - f_1) + 1]^2 + 4Qf_1 \right\}^{1/2} - [Q(f_1 - f_2) + 1] \\ 2Qf_2^0 &= \left\{ [Q(f_1 - f_2) + 1]^2 + 4Qf_2 \right\}^{1/2} - [Q(f_2 - f_1) + 1] \\ Q &= K[M], \quad f_1^0 = [M_1^0]/[M], \quad f_2^0 = [M_2^0]/[M] \\ r_i &= \frac{k_{p,ii}}{k_{p,ij}}, \quad r_{ic} = \frac{k_{p,ij}}{k_{p,iji}}, \quad s_{ic} = \frac{k_{p,ij}}{k_{p,iii}} \quad (i, j = 1 \text{ или } 2, i \neq j) \end{aligned} \quad (41)$$

Вторая модель – "модели диссоциации" комплекса, разработанная Кардом и Шнейдером [38] и обобщенная Хиллом [39], предусматривает вхождение

в цепь только одного из мономеров комплекса. В данной модели рассматриваются восемь реакций роста: четыре с участием свободных мономеров (1), четыре с участием комплекса, а также реакция комплексообразования мономеров (37). Указанная модель может быть применима к сополимеризации в растворителе, образующем комплексы с мономером. В этом случае рассматриваются две реакции комплексообразования:



а реакции роста с участием комплексов в этом случае выглядят следующим образом:



Кинетический анализ модели приводит к выражению (34) для средней константы скорости реакции роста, в котором

$$\bar{k}_{p,ii} = k_{p,ii} \frac{1 + s_{ic} K_i [C]}{1 + K_i [C]}, \quad \bar{r}_i = r_i \frac{1 + s_{ic} K_i [C]}{1 + (r_i / \bar{r}_{ic}) s_{ic} K_i [C]} \quad (44)$$

$$r_i = \frac{k_{p,ii}}{k_{p,ij}}, \quad r_{ic} = \frac{k_{p,iic}}{k_{p,ijc}}, \quad s_{ic} = \frac{k_{p,iic}}{k_{p,ii}} \quad (i, j = 1 \text{ или } 2, i \neq j). \quad (45)$$

#### 4. Комплексно-радикальная сополимеризация

##### *Влияние водородной связи на радикальную сополимеризацию*

Долгое время после создания в конце 40-х годов классической теории сополимеризации величины относительных активностей мономеров считали независимыми от реакционной среды. Последующие исследования показали ошибочность такой точки зрения. Оказалось, что активные реакционные среды, содержащие компоненты, способные к специфическому взаимодействию с реагентами, например, путем образования водородных связей и донорно-акцепторных или координационных комплексов, могут оказывать значительное влияние на состав сополимера, величины относительных активностей мономеров и микроструктуру цепи. Имеющиеся в этой области данные обобщены в монографии [40].

Сополимеризация МАК в растворителях, способных к образованию водородных связей [41], явилась первым примером, где была показана принципиальная возможность изменения относительных активностей мономеров. При сополимеризации МАК с ММА и Ст, а также АК с МА и Ст добавки растворителей, образующих водородные связи, приводят к снижению содержания непредельных кислот в сополимере. Эффект наблюдается при использовании

ДМФА, пиридина, ДО, этилового спирта, ацетона, этиленгликоля и достигает предела при полутора-двукратном избытке растворителя по отношению к МАК или АК. Добавки растворителя во всех случаях приводят к возрастанию  $r_1$  и уменьшению  $r_2$ ; параметр  $Q$  Н-комплекса МАК или АК с ДМФА существенно ниже, чем у "свободных" кислот (табл. 1).

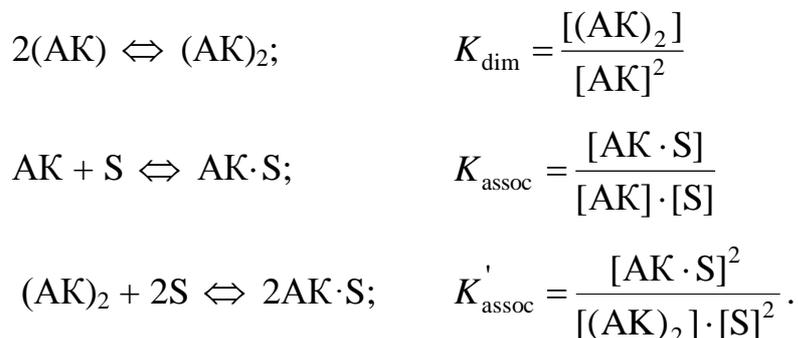
**Таблица 1**

Сополимеризация МАК ( $M_2$ ) и АК ( $M_2$ ) в различных условиях.

$$T = 45^\circ\text{C}; \text{ПБ}; [\text{ДМФА}]/[\text{Кислота}] = 2.5$$

Условия	Мономеры	$r_1$	$r_2$	$Q_2$	$e_2$
В массе	ММА–МАК	0.55±0.02	1.55±0.06	1.51	+0.68
	Ст–МАК	0.20±0.02	0.66±0.08		
В ДМФА	ММА–МАК	0.98±0.04	0.68±0.05	0.74	+0.40
	Ст–МАК	0.53±0.02	0.45±0.06		
В массе	МА–АК	0.95±0.02	1.10±0.06	0.70	+1.10
	Ст–АК	0.25±0.02	0.05±0.01		
В ДМФА	МА–АК	0.98±0.02	0.45±0.02	0.15	+0.45
	Ст–АК	1.10±0.02	0.08±0.03		

В работах Кербера [42, 43] изучена сополимеризация МА и МАК с ММА и Ст в массе и в ряде растворителей (ДМФА, ТГФ, ДО, МЭК, бензол,  $\text{CCl}_4$ ) и выявлено изменение величин относительных активностей сомономеров в зависимости от применяемого растворителя. Было показано, что непредельные кислоты в массе и инертных растворителях (бензол,  $\text{CCl}_4$ ) находятся в димеризованной форме. При введении растворителей, которые являются сильными акцепторами протонов и способны к образованию водородных связей, димеры кислот разрушаются и заменяются Н-комплексами кислота-растворитель:



Наличие Н-комплексов кислота–растворитель было доказано методами криоскопии и ИК-спектроскопии. Оказалось, что константа равновесия димеризации АК в инертных растворителях  $K_{\text{dim}}$  составляет величину 2600, что свиде-

тельствует о полном сдвиге равновесия в сторону образования димеров. В табл. 2 приведены данные по константам равновесия смешанной ассоциации и диэлектрической проницаемости растворителей при сополимеризации АК с ММА и Ст. Авторы [42, 43] отмечают, что величины  $r_2$  (АК) возрастают с увеличением способности растворителя к смешанной ассоциации, однако корреляции между диэлектрической постоянной и  $r_2$  установить не удается. Вышеуказанное позволяет предположить, что разрушение димеров АК (МАК) приводит к уменьшению ее реакционной способности.

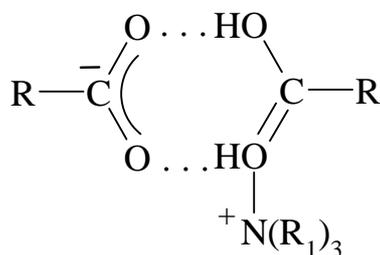
**Таблица 2**

Сополимеризация АК ( $M_1$ ) со Ст и ММА ( $M_2$ ) в различных растворителях

Растворитель	$r_2$ (Ст)	$r_2$ (ММА)	$\varepsilon^*$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$K_{\text{assoc}}$	$K'_{\text{assoc}}$
ДМСО	1.24	2.64	47	–	544	–
ДМФА	1.03	2.89	27	<3040	156	4
ТГФ	0.9	2.46	8.2	<3040	39	0.3
ДО	0.75	2.32	2.2	3080	10	–
МЭК	0.7	2.30	18.5	3190	10	0.05
Ацетонитрил		2.17	36	3263	3	–
Бензол	0.29	1.5	2.3	2990	–	–
$\text{CCl}_4$	–	–	–	2990	2	–

\*  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная растворителя

В работах Николаева и Гальперина с сотр. [44] изучена сополимеризация МАК со Ст в присутствии различных оснований Льюиса. Оказалось, что в присутствии растворителей, отличающихся по основности (ДМСО, хинолин, пиридин, ТГФ, ДО), эффективные активности мономеров имеют близкие значения, однако, при переходе к триэтиламину (ТЭА)  $r_{\text{Ст}}$  возрастает на порядок. Отмечается, что в присутствии оснований Льюиса реакционная способность МАК при сополимеризации заметно понижается. Совокупность вискозиметрических и спектральных данных для систем МАК – основание Льюиса позволяет предположить наличие комплексов МАК с растворителем. Доказательством таких комплексов может служить вязкость их смесей, имеющая наибольшее значение при определенном составе смеси; положение максимума указывает на вероятный состав комплексов. Спектральные измерения свидетельствуют о том, что комплексообразование МАК с гетероциклическими аминами осуществляется через протон, а отсутствие полос, характерных для карбоксилат-аниона, позволяет представить взаимодействие в виде водородной связи:  $\text{RCOON} \dots \text{NC}_5\text{H}_5$ . В спектрах смесей ТЭА с МАК появляются сильные широкие полосы в области  $1600\text{--}1520 \text{ см}^{-1}$ , характерные для карбоксилат-аниона, что свидетельствует о преобладании в данной системе комплексов солевого типа с соотношением ТЭА:МАК=1:2. Этому составу, как показано в работе [45] на примере ТЭА с уксусной кислотой, соответствует комплекс солевого типа с протоном, перенесенным от кислоты к амину:



Влияние растворителей на радикальную сополимеризацию АК и МАК изучали Шапиро с сотр. [46]. По их воздействию исследованные растворители авторы [46] разделили на две группы: I группа – вода, метанол, ДО – стабилизируют автоассоциаты АК и способствуют высокой скорости полимеризации с образованием преимущественно синдиотактического продукта; II группа – толуол, гексан, хлорированные углеводороды – разрушают ассоциаты кислоты и способствуют падению скорости полимеризации.

Разнообразно меняется активность неперелых кислот в более сложных полимеризующихся системах с использованием бинарного растворителя. Например, относительная активность МАК при сополимеризации с ММА и МА сильно зависит от соотношения ДО и воды в составе растворителя [47]. В среде ДО по сравнению с синтезом в массе, реакционная способность МАК уменьшается. По мере увеличения содержания воды в реакционной среде происходит дальнейшее обогащение сополимера звеньями ММА и МА.

Весьма актуальными являются работы по изучению влияния растворителей на константы скоростей реакции роста и обрыва цепи при полимеризации АК, МАК и  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (ФАК) [48, 49], результаты которых указывают на элементарные стадии полимеризации, ответственные за изменение активностей кислот. По уменьшению общей скорости полимеризации упомянутых мономеров изученные растворители можно расположить в ряд: вода > формамид > ДМСО. Уменьшение общей скорости процесса сопровождается меньшей величиной константы роста, константа обрыва при этом остается практически неизменной. При полимеризации МАК, и особенно ФАК, макро-радикалы которых обладают более низкой реакционной способностью, чем радикалы АК, влияние природы растворителя выражено в значительно меньшей степени. В результате исследований элементарных стадий сополимеризации АК с ФАК в воде и ДМСО показано [49], что в воде более активным является радикал АК и более активным мономером – ФАК, а при сополимеризации в ДМСО активности радикалов и мономеров близки.

В работе [50] рассмотрены особенности радикальной полимеризации АК и МАК. Авторы разделяют факторы, ответственные за эти особенности, на две группы. Факторы первой группы влияют на состояние радикалов роста, факторы второй группы связаны с комплексообразованием с участием мономеров. Отмечается, что при полимеризации ионогенных мономеров наблюдаемые явления не могут быть объяснены только на основе классических представлений о радикальной реакционной способности. Авторы [50] исследовали микроструктуру цепей поли(МАК), образующихся при радикальной полимеризации МАК в

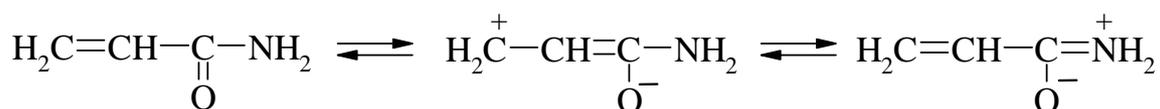


Таблица 3

Значения относительных активностей мономеров при сополимеризации непредельных амидов ( $M_1$ ) с MMA ( $M_2$ ) и Ст ( $M_2$ ) [53, 55]

$M_1$	$M_2$	Растворитель	$r_1$	$r_2$
АА	Ст	ДО	1.38	1.27
		Этанол	0.30	1.44
	ММА	ДО	2.45	2.55
		Этанол	0.44	2.60
Диацетонакриламид	Ст	ДО	0.47	1.85
		Этанол	0.30	1.80
		Бензол	0.49	1.77
		Этилацетат	0.49	1.70
	ММА	ДО	0.50	1.80
		Этанол	0.31	2.00
		Бензол	0.57	1.68
		Этилацетат	0.46	1.70
ММА	Ст	ДО	1.29	1.46
		Этанол	0.54	1.44
	ММА	ДО	1.27	1.55
		Этанол	0.43	1.68
N-метилакриламид	Ст	ДО	0.64	2.10
		Этанол	0.20	2.20
	ММА	ДО	1.03	3.50
		Этанол	0.28	3.30
N,N-диметилакриламид	Ст	ДО	0.44	1.28
		Этанол	0.42	1.33
	ММА	ДО	0.51	2.04
		Этанол	0.42	2.30

Сополимеризация непредельных амидов в растворителях, образующих водородную связь, во многом напоминает сополимеризацию МАК и АК. В табл. 3 приведены данные о влиянии растворителя на сополимеризацию амидов различного строения [53, 54], которые свидетельствуют о значительном влиянии растворителя на относительные активности мономеров при сополимеризации амидов, имеющих подвижный атом водорода. Было высказано предположение о том, что их реакционная способность обусловлена наличием амидо-енольного равновесия:

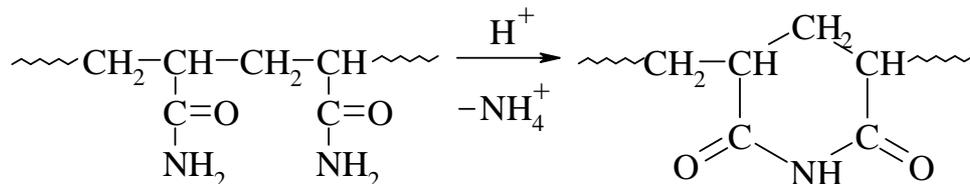


В случае N,N-дизамещенных акриламидов влияние растворителя на относительные активности мономеров незначительно по причине отсутствия подвижного атома водорода в амидной группе. Отсутствие влияния растворителя



Природа растворителя также не оказывает влияния на значения  $r_1$  и  $r_2$  при сополимеризации N-монозамещенных (мет)акриламидов, если заместитель стерически препятствует незамещенному амидному атому водорода участвовать в образовании комплексов с молекулами растворителя. Например, значения  $r_1$  и  $r_2$  не зависят от природы растворителя при сополимеризации N-(*n*-октадецил)акриламида с ММА и Ст.

В работах [56, 57] изучена микроструктура сополимеров Ст–АА, синтезированных в различных растворителях (бензол, бензонитрил, ДО, этанол, ДМСО), по доле циклизированных акриламидных звеньев, полученных путем кислотного гидролиза, осуществленного двумя методами, согласно схеме:



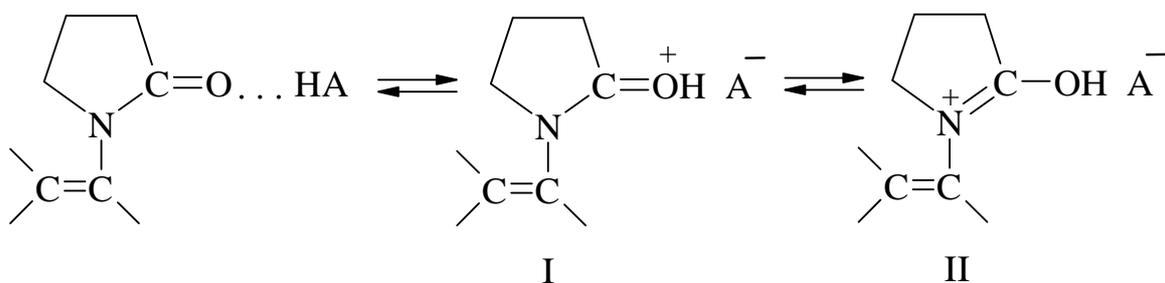
Несмотря на существенно различные кинетические параметры сополимеризации (значения  $r_1$  и  $r_2$ ) для данной системы в применяемых растворителях, доля циклизированных акриламидных структур, характеризующая последовательность распределения мономерных звеньев в макромолекуле, оказалась одинаковой для сополимеров тождественного состава независимо от используемого растворителя. Подобный факт авторы объясняют отличием мономерных концентраций в объеме растворителя и области растущего радикала. Данный постулат лег в основу новой модели сополимеризации, именуемой "bootstrap" моделью, которая подробно будет рассмотрена ниже.

В работе [58] был осуществлен расчет распределения триад для системы ММА–АА в рамках модели концевой и предконцевой звена. Согласно расчетным данным последовательность распределения мономеров в макромолекуле зависит от применяемого растворителя при использовании обеих моделей сополимеризации. Однако, в виду отсутствия экспериментальных данных по триадному составу сополимеров, авторы оставляют открытым вопрос о наиболее подходящей модели сополимеризации для системы ММА–АА.

Эффект водородной связи при сополимеризации азотсодержащих мономеров, не образующих самоассоциатов, в донорно-протонных средах был впервые изучен в работах Семчикова и Рябова с сотр. [59-61].

Особенно сильное влияние оказывает водородная связь на сополимеризацию ВПД – третичного амина, у которого двойная связь находится при атоме азота. Этот мономер имеет среднюю активность, поэтому его сополимеризация как с активным мономером Ст, так и с неактивным ВА приводит к чрезмерному обогащению продукта одним из компонентов [61] (табл. 5). При сополимеризации в среде доноров протона в обеих системах возникает эффект чередования, причем в случае системы ВА – ВПД – хлоруксусная кислота он близок к предельному. Значения параметров  $Q$  и  $e$  ВПД в Н-комплексе с карбоновыми кислотами существенно выше, чем для "свободного" ВПД. Это свидетельствует о значительной положительной поляризации двойной связи ВПД в Н-комплексе и

об увеличении степени ее сопряжения. Направление изменения реакционных параметров свидетельствует о существенной перестройке  $\pi$ -электронной системы сопряжения ВПД, вызванной вкладом предельной структуры Н-комплекса (II):



**Таблица 5**

Сополимеризация ВПД ( $M_2$ ) в различных средах.  
 $T = 25^\circ\text{C}$ ; ДЦК; [кислота]/[ ВПД] = 1.4 [61]

Мономеры	Условия	$r_1$	$r_2$	$Q_2$	$e_2$
ВДХ-ВПД ВА-ВПД Ст-ВПД	В массе	$0.35 \pm 0.05$ $0.25 \pm 0.02$ $5.20 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.04$ $2.80 \pm 0.10$ $0.05 \pm 0.03$	0.2	-1.0
ВДХ-ВПД ВА-ВПД	В уксусной кислоте	$0.55 \pm 0.03$ $0.05 \pm 0.03$	$0.20 \pm 0.03$ $0.40 \pm 0.03$	0.5	+1.5
Ст-ВПД ВА-ВПД	В хлоруксусной кислоте	$0.25 \pm 0.02$ $0.01 \pm 0.01$	$0.30 \pm 0.03$ $0.05 \pm 0.02$	0.8	+1.8

Увеличение степени сопряжения двойной связи ВПД объясняется возникновением элементов системы сопряжения  $\pi$ - $\pi$ -р взамен  $\pi$ -р- $\pi$ , ее поляризация – появлением заряда на атоме азота. Подтверждением предложенного механизма являются данные по закономерному сдвигу полосы ИК-спектра  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$   $1707 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область при образовании Н-комплексов ВПД с донорами протона различной силы:

НА	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\text{pK}_A$	2.86	4.75	9.99	16	18
$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$	48	40	25	16	15

Факт смещения полосы  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$  свидетельствует в пользу образования водородной связи через карбонил, направление и величина смещения согласуется с представлениями о роли структуры (II), вызывающей уменьшение двоесвязанности карбонильной группы.

Влияние донорно-акцепторных взаимодействий в Н-комплексе на реакционную способность винилпиридинов изучено для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -винилпиридинов (2ВП, 4ВП, 2М5ВП), что исчерпывает возможные варианты расположения двойной связи относительно атома азота в приридиновом кольце. Из табл. 6 следует, что при сополимеризации в уксусной кислоте наибольшие изменения

по сравнению с процессом в массе наблюдаются для 2ВП и 4ВП. При образовании Н-комплексов у обоих мономеров двойная связь испытывает значительную положительную поляризацию, что предопределяет возникновение значительного эффекта чередования при сополимеризации со Ст ( $r_1, r_2 < 1$ ). Для 2М5ВП изменение параметров  $Q$  и  $e$  в Н-комплексе, а также  $r_1$  и  $r_2$  при сополимеризации незначительны. Выявленные различия обусловлены характером сопряжения атома азота с двойной связью в молекуле винилпиридина. Прямое сопряжение в 2ВП и 4ВП в максимальной степени способствует распространению эффектов поляризации от частично протонированного атома азота к двойной связи.

**Таблица 6**

Влияние уксусной кислоты на сополимеризацию 2ВП ( $M_2$ ) и 4ВП ( $M_2$ ) с ММА ( $M_1$ ) и Ст ( $M_1$ ).  $T = 22^\circ\text{C}$ ; ДЦК; [кислота]/[ВП] = 1.4 [59]

Мономеры	Условия	$r_1$	$r_2$	$Q_2$	$e_2$
Ст–4ВП ММА–4ВП	В массе	0.78±0.02 0.42±0.07	1.10±0.03 0.65±0.06	1.12	–1.72
Ст–4ВП ММА–4ВП	В уксусной кислоте	0.10±0.04 0.24±0.06	0.34±0.03 0.55±0.07	3.10	+1.35
Ст–2ВП ММА–2ВП	В массе	0.57±0.04 0.48±0.03	1.33±0.08 0.68±0.04	1.35	–0.70
Ст–2ВП ММА–2ВП	В уксусной кислоте	0.16±0.04 0.43±0.08	0.33±0.07 0.30±0.06	1.80	+1.30
Ст–2М5ВП ММА–2М5ВП	В массе	0.88±0.03 0.42±0.05	1.10±0.02 0.58±0.06	1.10	–0.80
Ст–2М5ВП ММА–2М5ВП	В уксусной кислоте	0.73±0.04 0.47±0.05	0.76±0.03 0.75±0.06	1.00	–1.20

Несмотря на одинаковые системы сопряжения, довольно значительная разница в реакционной способности наблюдается и для Н-комплексов 2ВП и 4ВП. В уксусной кислоте скорости полимеризации 4ВП и сополимеризации его со Ст значительно увеличиваются, тогда как для 2ВП – падают. Из табл. 6 следует, что константа скорости присоединения Н-комплекса 4ВП к радикалу Ст выше, чем Н-комплекса 2ВП. Эти различия находят объяснение при рассмотрении стереохимии комплексов. Известно, что три атома, связанные водородной связью, стремятся расположиться на прямой линии. При соблюдении этого принципа возможно экранирование реакционных центров мономера и радикала 2ВП донором протона.

Роль силы донора протона проявилась при сополимеризации 2ВП, 4М2ВП [59] в хлоруксусной кислоте, уксусной кислоте, феноле, метаноле и этаноле. С увеличением  $pK$  донора протона возрастает положительная поляризация мономера и радикала 2ВП, что проявляется в линейном возрастании параметра  $e$ . Это, в свою очередь, приводит к закономерному усилению эффекта

чередования (уменьшение  $r_1$  и  $r_2$ ) при сополимеризации со Ст, в частности, к увеличению константы скорости присоединения Н-комплексов 2ВП и 4М2ВП к полистирольному радикалу. Известно, что в ароматических соединениях влияние природы заместителя на реакционную способность какой-либо группы удовлетворительно описывается уравнением Хаммета. Модификация этого уравнения применительно к рассматриваемым случаям приводит к выражению:

$$\lg \frac{k_{12}}{k_{12}^0} = -\rho_1 pK \quad \text{или} \quad \lg \frac{r_1^0}{r_1} = -\rho_1 pK, \quad (46)$$

где  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ,  $r_1^0 = k_{11}^0/k_{12}^0$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{12}^0$  – константы скорости присоединения Н-комплексов и "свободного" винилпиридина ( $M_2$ ) к радикалу Ст ( $M_1$ ).

Линейная корреляция между  $\lg r_1^0/r_1$ ,  $Q$ ,  $e$  и  $pK$  донора протона и симбатный ход этих зависимостей свидетельствуют о том, что в изученных системах изменение донорно-протонных свойств среды эквивалентно изменению природы заместителя в ароматическом ядре. Аналогичные изменения были обнаружены в ИК спектрах Н-комплексов.

Препаративные возможности метода хорошо иллюстрируются данными по сополимеризации 2ВП с неактивными мономерами – ВА и ВБЭ [62]. В обоих случаях при сополимеризации в массе их мономерных смесей любого состава образуется практически гомополимер 2ВП. При сополимеризации в присутствии карбоновых кислот (уксусная и бензойная) образуются сополимеры эквимолярного состава с регулярным чередованием мономерных звеньев. Скорость сополимеризации экстремально зависит от состава мономерной смеси и максимальна в случае полимеризации эквимолярных смесей мономеров. В системе ВБЭ–2ВП перекрестному росту мономеров способствует исключительно большая разница в полярностях реакционных центров реагентов ( $e = -1.7$  и  $+1.3$  для ВБЭ и 2ВП–СН<sub>3</sub>СООН соответственно). В случае системы ВА–2ВП определенное значение также имеет подавление гомополимеризации 2ВП за счет экранирующего действия бензойной кислоты.

При сополимеризации N-ВК, непредельного амина, у которого двойная связь присоединена непосредственно к атому азота, с ВА в среде фенола и уксусной кислоты интервал изменения параметра  $e$  при образовании Н-комплекса исключительно широк: от  $e = -1.4$  для "свободного" N-ВК, что отвечает наиболее электронно-донорным мономерам, до  $e = +1.9$  (в феноле) и  $e = +2.1$  (в уксусной кислоте), что отвечает наиболее электроно-акцепторным мономерам.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что наличие водородных связей между сомономерами должно оказывать существенное влияние на закономерности их сополимеризации. Подобный подход был реализован при сополимеризации непредельных карбоновых кислот с винилпиридинами. Авторы [38] обратили внимание на несоответствие наблюдаемых относительных активностей мономеров 2ВП с МАК при сополимеризации в массе представлений о идеальной реакционной способности мономеров: при сополимеризации электронодонорного мономера (2ВП) с электроноакцепторным (МАК) следует

ожидать выраженный эффект чередования звеньев. Указанное несоответствие объяснено образованием Н-комплекса между сомономерами, а кинетический анализ комплексообразования проведен на примере сополимеризации 2М5ВП и АК. Для объяснения особенностей сополимеризации данной мономерной пары предположено, что в сополимеризации участвуют четыре мономерные частицы – свободные и комплексно-связанные, обладающие разной активностью: 2М5ВП, (АК)<sub>2</sub>, АК...2М5ВП, 2М5ВП...АК. Рассмотрение кинетической схемы, включающей 16 элементарных реакций роста, с учетом поликомпонентности системы приводит к уравнению состава сополимера, которое совпадает с уравнением Майо-Льюиса, однако вместо истинных относительных активностей мономеров в него входят эффективные параметры  $r_1^{эф}$  и  $r_2^{эф}$ , выраженные через концентрации "свободных" и комплексно-связанных частиц и зависящие от состава мономерной смеси. Теоретическая кривая состава сополимера, предсказанная уравнением, оказалась близка к экспериментальным данным. При сополимеризации 2М5ВП с АК в избытке растворителей – неполимеризующихся аналогов мономеров (пиридин и уксусная кислота) система описывается простым уравнением Майо-Льюиса, поскольку избыток растворителя (основания или кислоты) полностью связывает один из мономеров, иными словами, эффективные относительные активности мономеров перестают зависеть от состава мономерной смеси из-за практически полного смещения равновесия в сторону Н-комплекса мономер–растворитель. Данный пример демонстрирует необходимость учета присутствия в системе комплексно-связанных частиц в случае, когда участвующие в сополимеризации ионогенные мономеры способны образовывать комплексы друг с другом.

Обобщая существующие к настоящему времени результаты по влиянию среды на радикальную сополимеризацию, можно заключить, что образование водородной связи приводит к существенным изменениям скорости полимеризации и относительных активностей тех мономеров, у которых двойная связь и атом (или группа атомов), участвующие в водородной связи, включены в единую систему сопряжения. Эффект обусловлен изменением реакционной способности мономеров и радикалов в Н-комплексе, вызванным перераспределением  $\pi$ -электронной плотности и (или) перестройкой их  $\pi$ -электронной структуры.

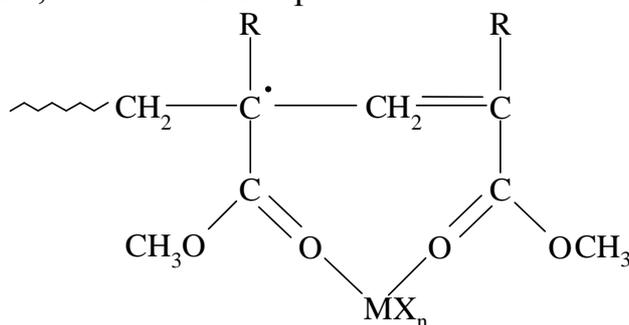
### ***Радикальная (со)полимеризация в присутствии кислот Льюиса***

Впервые возможность регулирования относительных активностей мономеров при сополимеризации добавками солей показана в работе [63], в которой изучено влияние  $ZnCl_2$  на сополимеризацию ММА с ВДХ. Детальные исследования по влиянию солей на радикальную сополимеризацию выполнены Валугевым, Зубовым и Кабановым [64], которые рассматривали два типа систем:

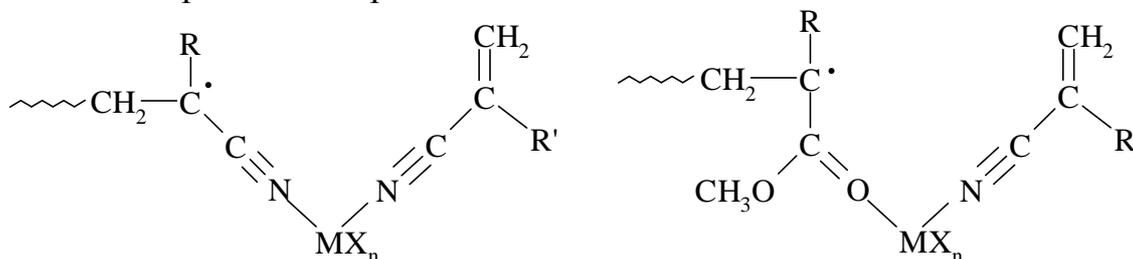
- комплексообразователь преимущественно взаимодействует с одним из мономеров;
- комплексообразователь взаимодействует с обоими мономерами.

Системы первого типа рассмотрены на примере сополимеризации ММА с ВДХ, Ст, *para*-хлорстиролом и 2,6-дихлорстиролом в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $AlBr_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl$ , а также ВХ с ММА, БА, АН в присутствии  $SnCl_4$ . При сополимеризации ММА с ВДХ в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $AlBr_3$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl$  увеличивается скорость процесса и содержание ММА в сополимере, наблюдается изменение эффективные величины относительных активностей мономеров, характеризующееся увеличением  $r_{MMA}$  и уменьшением  $r_{ВДХ}$ . Существенно, что предельные изменения в составе сополимера наблюдались при относительно невысоком содержании комплексообразователя ( $[КО]:[MMA] = 0.2-0.3$ ).

К числу принципиальных можно отнести результаты изучения систем второго типа – сополимеризацию ММА с МА, БА и  $\alpha$ -хлорметилметакрилатом в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $AlBr_3$ ,  $SnCl_4$  [65]. Оказалось, что при сополимеризации указанных мономерных пар в присутствии комплексообразователей происходит выравнивание эффективных относительных активностей мономеров ( $r_1, r_2 \rightarrow 1$ ), иными словами, теряются различия в индивидуальной реакционной способности мономеров. Это дало основание выдвинуть гипотезу о существовании циклического переходного комплекса, где комплексообразователь связан одновременно как с радикалом, так и с мономером:



Как независимое доказательство этой гипотезы можно рассматривать данные работы [66], где было показано, что при сополимеризации непредельных нитрилов с эфирами (мет)акриловых кислот в присутствии кислот Льюиса последние всегда активны, тогда как в отсутствие комплексообразователя более активны нитрилы. Эти результаты были объяснены невозможностью образования циклического переходного комплекса с участием нитрила вследствие пространственного разделения реакционных центров:



Механизм сополимеризации ММА с электроакцепторными мономерами в присутствии солей тесно связан с механизмом гомополимеризации ММА. Наблюдаемые эффекты обусловлены совокупностью следующих причин [40, 65]:

1. При образовании комплекса с галогенидами металлов электрофильность мономера и радикала увеличиваются, идеальная реакционная способность увеличивается для мономера и уменьшается для радикала.
2. Комплексообразователь является комплементарной частицей циклического переходного комплекса по отношению к радикалу и мономеру.
3. Радикалы образуют более прочные комплексы по сравнению с мономерами.

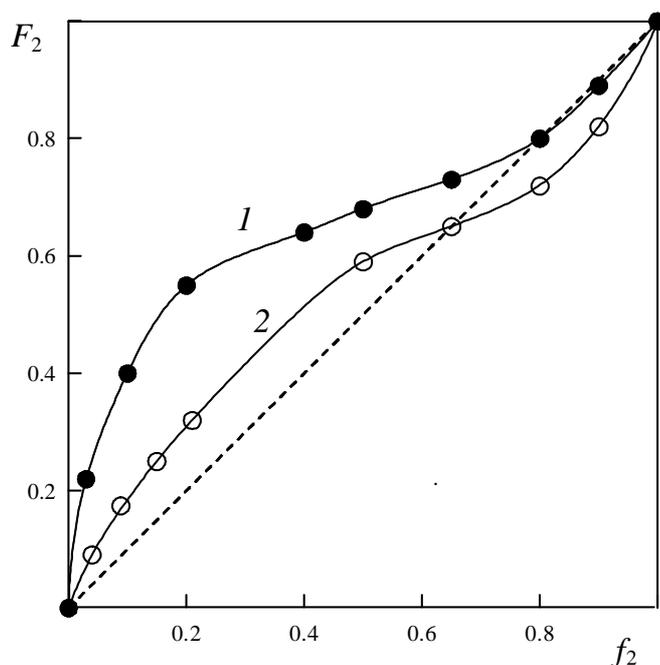
## **5. Модель, учитывающая избирательную сольватацию макрорадикалов мономерами**

Проблема влияния избирательной сольватации (сорбции) мономеров полимерными цепями на кинетику радикальной (со)полимеризации была выдвинута еще в 70-х годах в работе [67]. Она имеет под собой фундаментальное обоснование, следующее из термодинамической теории растворов полимеров в бинарных растворителях, разработанной Флори и Шульцем [68]. В работе [67] изучено влияние избирательной сольватации на скорость (со)полимеризации, однако, возможное изменение концентрации мономера на 10-15 мол.% (по отношению к растворителю), очевидно, не может оказать существенного влияния на скорость сополимеризации, что и было констатировано. Ясно, что эффекты избирательной сольватации следовало искать в экспериментах по изучению состава сополимера, поскольку ожидаемые, исходя из величины коэффициента избирательной сольватации, изменения относительных концентраций мономеров могут оказать значительное влияние на состав сополимера.

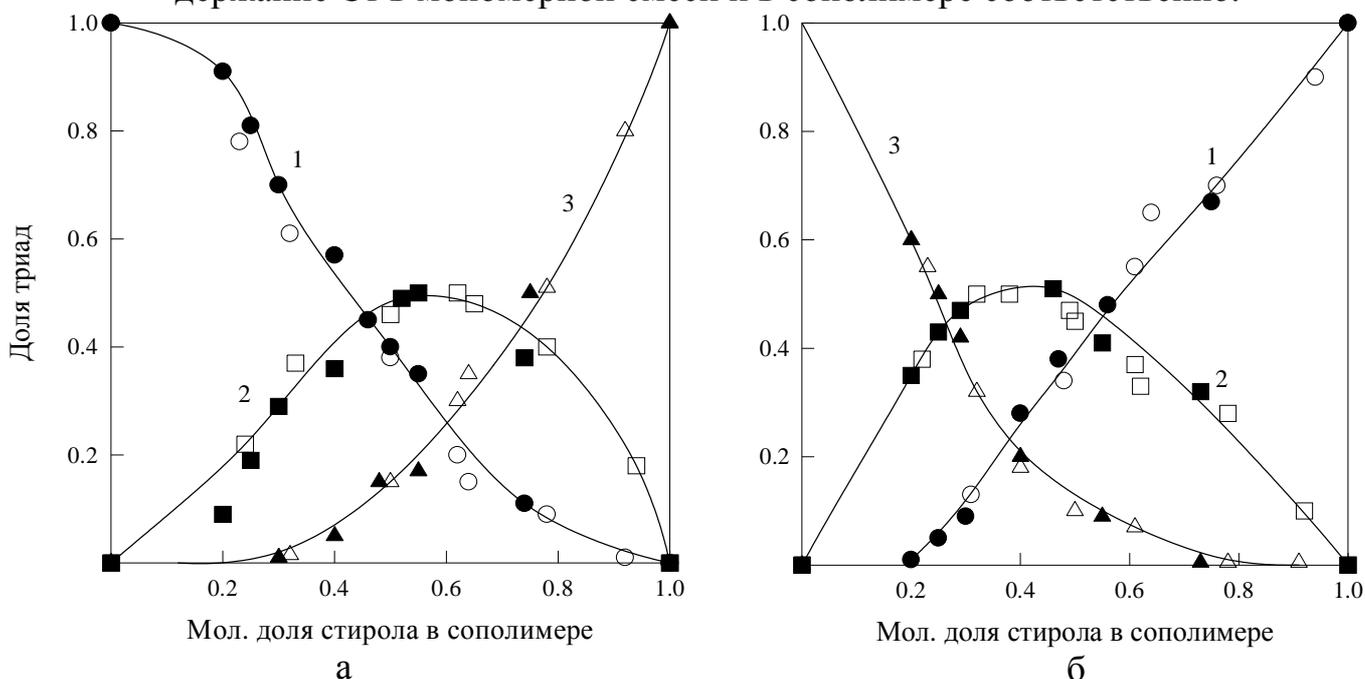
Гипотеза об избирательной сольватации одного из мономеров полимерными цепями и возможном влиянии этого явления на кинетику сополимеризации неоднократно привлекалась различными исследователями для интерпретации экспериментальных данных, не укладывающихся в рамки классической схемы [69-71]. Однако доказательство существования этого эффекта было показано позднее двумя группами авторов – Харвудом с сотр. [72, 73], которые изучали микроструктуру сополимера, и Семчиковым и Смирновой с сотр. [74-77], которые оперировали данными по составу сополимеров.

На рубеже 70-80-х годов в лаборатории Харвуда было обнаружено, что сополимеры Ст–МАК, Ст–АК, Ст–АН и ВДХ–МАН, полученные в разных растворителях, имеют одну и ту же микроструктуру, несмотря на то, что все изученные растворители оказывали существенное влияние на состав сополимера и величины относительных активностей мономеров  $r_1$  и  $r_2$  [72, 73]. Уже в первом сообщении на эту тему [73] Харвуд и Плочока сделали вывод о том, что эти необычные результаты связаны с отличием локальных эффективных относительных концентраций мономеров от задаваемых, то есть средних по объему. Позднее, на первом Международном симпозиуме по радикальной полимеризации Харвуд выступил с развернутой концепцией "bootstrap" эффекта [74]. В качестве примера, иллюстрирующего упомянутые выше результаты, на рис. 2 представлены кривые состава сополимера, на рис. 3 – данные по триадному составу сополимера Ст–МАК в ДО и  $CCl_4$ . Несмотря на очень большое отличие кривых

состава и, как следствие, величин  $r_1$  и  $r_2$ , сополимеры одного состава, полученные в разных растворителях, имеют одинаковую микроструктуру (триадный состав).



**Рис. 2.** Кривые состава сополимера Ст–МАК в  $\text{CCl}_4$  (1) и в ДО (2).  $f_2$  и  $F_2$  – содержание Ст в мономерной смеси и в сополимере соответственно.



**Рис. 3.** Зависимость распределения композиционных триад, центрированных Ст (а) и МАК (б), от состава сополимеров Ст–МАК, полученных радикальной сополимеризацией в ДО (светлые точки) и в  $\text{CCl}_4$  (темные точки).

Согласно [1], триадный состав сополимера определяется его химическим составом и величинами относительных активностей мономеров  $r_1$  и  $r_2$ . В рамках модели концевго звена как химический состав сополимера, так и триадный оп-

ределяются переходными вероятностями. Так, в первом случае дифференциальное уравнение состава сополимера непосредственно следует из уравнения Голдфингера:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{p_{21}}{p_{12}}, \quad (47)$$

а микроструктура может быть количественно охарактеризована через вероятности триад, центрированных тем или другим мономером, например,  $M_1$ :

$$F_{111} = (1 - p_{12})^2 \quad (48)$$

$$F_{112} + F_{211} = 2p_{12}(1 - p_{12}) \quad (49)$$

$$F_{212} = p_{12}^2, \quad (50)$$

где

$$p_{12} = (1 + r_1[M_1]/[M_2])^{-1} \quad (51)$$

$$p_{21} = (1 + r_2[M_2]/[M_1])^{-1}. \quad (52)$$

Исключение концентраций мономеров из уравнений (47), (51) и (52) приводит к

$$p_{12} = \frac{1 - [4F_1^2(1 - r_1r_2) - 4F_1(1 - r_1r_2) + 1]^{0.5}}{2F_1(1 - r_1r_2)}. \quad (53)$$

Из полученного выражения видно, что микроструктура (триадный состав) сополимера заданного химического состава определяется лишь величинами произведения  $r_1 \cdot r_2$ . Следовательно, результаты, полученные в лаборатории Харвуда [72], могут быть объяснены согласованным изменением  $r_1$  и  $r_2$  в различных растворителях при соблюдении условия  $r_1 \cdot r_2 = \text{const}$ . Харвуд [72] предложил учитывать изменение эффективных, локальных концентраций мономеров, по сравнению с задаваемыми с помощью коэффициента распределения  $K$ :

$$K = \frac{[M_1]/[M_2]}{[M_1^0]/[M_2^0]}, \quad (54)$$

что дало возможность использовать существующий количественный аппарат теории сополимеризации:

$$p_{12} = (1 + r_1[M_1]/[M_2])^{-1} = (1 + r_1K[M_1^0]/[M_2^0])^{-1} \quad (55)$$

$$p_{21} = (1 + r_2[M_2]/[M_1])^{-1} = \left(1 + \frac{r_2}{K[M_1^0]/[M_2^0]}\right)^{-1}, \quad (56)$$

где  $[M_1^0]/[M_2^0]$  – задаваемое или текущее, среднее по объему отношение концентраций мономеров;  $[M_1]/[M_2]$  – эффективное отношение концентраций мономеров, отвечающее "реакционной клетке" или микрообласти, в которой протекает реакция роста активного конца макрорадикала;  $r_1, r_2$  – эффективные,  $r_1^0, r_2^0$  – "истинные" значения относительных активностей мономеров, определяемые их строением. Поскольку

$$r_1 = r_1^0 K, r_2 = r_2^0 / K, \quad (57)$$

то

$$r_1 \cdot r_2 = r_1^0 \cdot r_2^0 = \text{const.} \quad (58)$$

С учетом последнего уравнение состава сополимера в рамках модели конечного звена приобретает вид:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{r_1^0 K f_1 + f_2}{(r_2^0 / K) f_2 + f_1}. \quad (59)$$

Соответственно в рамках модели предконцевого звена:

$$\frac{F_1}{F_2} = 1 + \frac{r_{21}^0 K \frac{f_1}{f_2} \left( 1 + r_{11}^0 K \frac{f_1}{f_2} \right)}{1 + r_{21}^0 K \frac{f_1}{f_2}} \bigg/ 1 + \frac{\left( \frac{r_{22}^0}{K} + \frac{f_1}{f_2} \right) \frac{r_{12}^0}{K}}{\frac{f_1}{f_2} \left( \frac{r_{12}^0}{K} + \frac{f_1}{f_2} \right)}, \quad (60)$$

где  $K$  определяется аналогично (54):

$$r_{i1} = r_{i1}^0 K, r_{i2} = r_{i2}^0 / K. \quad (61)$$

Анализ этих уравнений показывает, что состав сополимера определяется индивидуальными значениями относительных активностей, тогда как микроструктура цепи, определяемая условными вероятностями, зависит от произведения относительных активностей  $r_1 \cdot r_2$  в случае модели конечного звена и произведения  $r_{11} \cdot r_{22}$  и отношений  $r_{11}/r_{21}, r_{22}/r_{12}$  в случае модели предконцевого звена (данный вывод становится понятным, если записать условные вероятности в виде зависимости от состава сополимера, как это сделали авторы [78]). Из изложенного следует, что в качестве экспериментального доказательства влияния избирательной сольватации на сополимеризацию можно считать изменение состава сополимера (относительных активностей мономеров) в различных растворителях и совпадение микроструктуры цепи сополимеров одинакового состава, полученных в разных условиях (равенство произведений  $r_1 \cdot r_2$  или  $r_{11} \cdot r_{22}$  и отношений  $r_{11}/r_{21}, r_{22}/r_{12}$ ).

Харвуд [72] относил наличие "bootstrap" эффекта к полярным мономерным системам, однако работа [79], в которой была обнаружена нечувствитель-

ность микроструктуры сополимера Ст с ММА к применяемому растворителю, показала возможность применения "bootstrap" модели к мономерным парам, обладающим слабой полярностью. Анализируя данные работ [77, 78] по микроструктуре сополимеров Ст–ММА, Дэвис [79] показал, что зависимость триадного состава от состава сополимера в бензонитриле, хлорбензоле и бензоле совпадает, что указывает на одинаковую микроструктуру цепи независимо от растворителя.

Позднее Клюмперманом и О'Дрисколом [78] были получены значения относительных активностей мономеров (по данным работы [80]) и рассчитаны значения коэффициента распределения  $K$  по следующим уравнениям, с учетом, что  $K$  при сополимеризации в массе ( $K^B$ ) равен единице:

$$r_1^S / r_1^B = K^S, \quad r_2^B / r_2^S = K^S, \quad (62)$$

где  $r_1^B$ ,  $r_2^B$  и  $r_1^S$ ,  $r_2^S$  – относительные активности мономеров при сополимеризации в массе и растворителе.

Из табл. 7 видно, что предсказания постоянства произведения  $r_1 \cdot r_2$  удовлетворительно выполняются. Авторы [78] отмечают, что увеличение  $K$  в ряду бензол < в массе < хлорбензол < бензонитрил связано с различием в полярности растворителя и полимерных цепей. Анализируя значения  $K$ , можно видеть, что в полярных ароматических соединениях сольватная оболочка полимерной цепи обогащена ММА, а в массе и бензоле – стиролом.

**Таблица 7**

Значения относительных активностей мономеров и коэффициент распределения  $K$  при сополимеризации Ст ( $M_1$ ) с ММА ( $M_2$ ) в различных растворителях

Растворитель	$r_1^*$	$r_2^*$	$r_1 \cdot r_2$	$K$ (по $r_1$ )	$K$ (по $r_2$ )
В массе	0.45	0.47	0.21	1.00	1.00
Бензол	0.44 (0.43)	0.51 (0.51)	0.23 (0.22)	0.97 (0.95)	0.92 (0.93)
Хлорбензол	0.47 (0.49)	0.43 (0.47)	0.20 (0.23)	1.40 (1.04)	1.10 (1.00)
Бензонитрил	0.65 (0.62)	0.47 (0.38)	0.31 (0.24)	1.04 (1.36)	1.00 (1.24)

\* Значения  $r_1$  и  $r_2$  получены по составам сополимера, определенным методом ЯМР, значения в скобках – элементным анализом.

Как показали дальнейшие исследования, предположение  $K^B = 1$  не является верным. Определенные в работе [81] коэффициенты распределения для блочной и растворной сополимеризации Ст с ММА оказались приблизительно равными, т.е. сополимеризацию в массе можно рассматривать как вариант растворной сополимеризации. По мнению авторов, растворитель оказывает влияние на локальные мономерные концентрации вблизи растущих радикалов, а не на их соотношение. Увеличение эффекта растворителя для системы Ст – ММА

в ряду бензол < толуол < бензиловый спирт < фенол объясняется полярностью растворителя и способностью к образованию водородной связи. В рамках модели концевой звена были оценены истинные относительные активности и локальные мономерные концентрации. На основании полученных данных высказано предположение, что сомономерное отношение растущего радикала зависит от типа концевой мономерной звена, и, следовательно, необходимо рассматривать два коэффициента распределения  $K_1$  и  $K_2$ .

Сочетание "bootstrap" модели с предконцевой моделью сополимеризации было использовано в работах [78, 82, 83] при анализе растворной сополимеризации Ст с МАН и АН. Исследуя сополимеризацию Ст ( $M_1$ ) с МАН ( $M_2$ ) в массе, толуоле, МЭК и хлороформе, авторы [78] установили, что во всех случаях зависимость триадного состава от химического состава сополимера одинакова и совпадает с теоретической кривой при условии  $r_{11}/r_{21} = 0.4$ . Последнее обстоятельство, наряду с заметно отличающимися кривыми состава сополимера, указывает на реализацию "bootstrap" модели сополимеризации применительно к данной системе.

При изучении сополимеризации Ст ( $M_1$ ) с АН ( $M_2$ ) в массе, толуоле и ацетонитриле было обнаружено [82], что микроструктура сополимеров одинакова, независимо от условий синтеза, и наилучшим образом может быть описана в рамках модели предконцевой звена. Постоянство произведения  $r_{11} \cdot r_{22}$  и отношений  $r_{11}/r_{21}$  и  $r_{22}/r_{12}$  при сополимеризации в массе, толуоле и ацетонитриле может быть признано довольно удовлетворительным. Авторы [82] полагают, что "bootstrap" модель сополимеризации скорее всего реализуется при сополимеризации в толуоле, поскольку в этом случае значение  $r_{22}$  наиболее велико, сополимер в наибольшей степени обогащен АН, и, кроме того, величина  $r_{22}$  сильно зависит от содержания АН в мономерной смеси. Дальнейшее исследование сополимеризации Ст с АН [83] в массе, толуоле, МЭК и ДМФА подтвердило наличие "bootstrap" эффекта и влияние предконцевой звена для данной мономерной пары, однако, как отмечают авторы, коэффициент распределения  $K$  может зависеть от состава сополимера и хорошо описывается эмпирическим уравнением:

$$K = AF_1 + B, \quad (63)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные (для сополимеризации в массе  $A = 0, B = 1$ ).

Однако предположение о том, что коэффициент распределения при сополимеризации в массе равен единице, было подвергнуто сомнению [84]. Авторами [84] по данным работы [82] были рассчитаны значения локальной концентрации мономеров вблизи реакционного центра растущего радикала. Для взаимосвязи локальной и глобальной концентраций мономеров было предложено равенство:

$$\frac{M_{ji}}{M_j} = M_{ji}(1 - A) + A, \quad (64)$$

где  $M_j$  – глобальная концентрация,  $M_{ji}$  – локальная концентрация молекул  $j$  в окружении молекулы  $i$ ; при  $A = 1$   $M_{ji} = M_j$ . Согласно произведенным расчетам, при сополимеризации Ст с АН в массе  $A$  отлично от единицы, а, следовательно, и  $K^B \neq 1$ .

Из вышеизложенного следует, что нахождение коэффициента распределения  $K$  является весьма непростой задачей. Однако в работе [85] утверждается, что иногда в ее решении нет необходимости. Предполагая, что:

$$[M_2] = [M_2^0] + k_1 \lambda_2 \quad (65)$$

и при условии  $[M_1^0] + [M_2^0] = \text{const}$ , приближенно можно допустить, что

$$K = 1 + k \lambda_2 / f_2^0, \quad (66)$$

где  $[M_2]$  – истинная концентрация мономера  $M_2$  в зоне реакции роста;  $f_2^0 = [M_2^0] / ([M_1^0] + [M_2^0])$ ;  $\lambda_2$  – коэффициент избирательной сольватации мономером  $M_2$ ;  $k_1$  и  $k$  – постоянные. Таким образом, из уравнений (59) и (66) следует, что условием применимости (54) является  $K = \text{const}$ , что эквивалентно  $\lambda_2 / f_2^0 = \text{const}$ . На примере сополимеризации Ст–АН для различных составов мономерных смесей  $\lambda_2 / f_2^0$  составляет 0.25, 0.29 и 0.23, что с учетом ошибки определения можно считать постоянным. Из этого следует, что, по крайней мере, в некоторых случаях схема Майо-Льюиса и соответствующая ей формальная теория в условиях избирательной сольватации мономерами применимы. Однако более распространенным является случай, когда  $K \neq \text{const}$ , вследствие того, что величина коэффициента избирательной сольватации пропорциональна содержанию соответствующего мономера в смеси, т.е. эффективные величины относительных активностей мономеров становятся зависимыми от состава мономерной смеси, что приводит к большим ошибкам в их определении.

С позиции "bootstrap" модели интерпретированы результаты сополимеризации N-винилкарбазола с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и N,N-диметиламиноэтилакрилатом, 2-гидроксиэтилметакрилата с бутилметакрилатом, стиролом и циклогексилметакрилатом, 2-этилакриловой кислоты с метакриловой кислотой, итаконовой кислоты с 2-гидроксиэтилакрилатом.

На основании вышеизложенного можно заключить, что обнаруженный Харвудом эффект независимости микроструктуры сополимера от условий синтеза был подтвержден рядом авторов на разных системах. Несмотря на обилие публикаций, большинство из них посвящено лишь констатации обнаруженного несоответствия какого-либо из параметров процесса классической модели сополимеризации, без анализа причин самого явления избирательной сольватации.

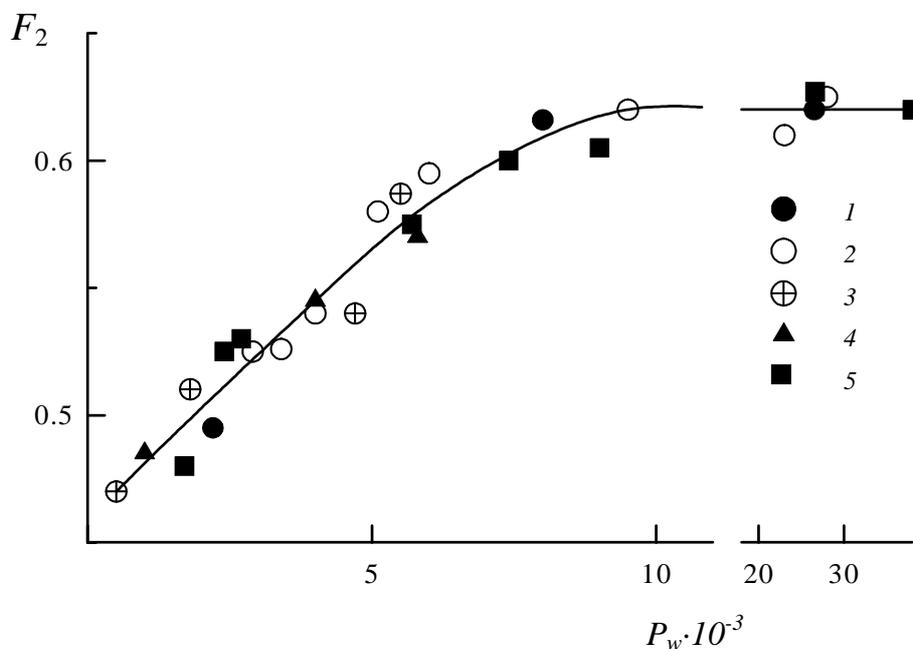
Одновременно с появлением работ Харвуда, предложившего "bootstrap" модель сополимеризации, Семчиковым и Смирновой с сотр. [74-77] было обнаружено необычное явление, из которого следовало, что при гомогенной радикальной сополимеризации на начальных конверсиях состав сополимера оказал-

ся зависимым от его ММ, имеющее, как оказалось впоследствии также сольватационную природу. В отличие от зарубежных исследователей эксперименты проводились для блочной сополимеризации.

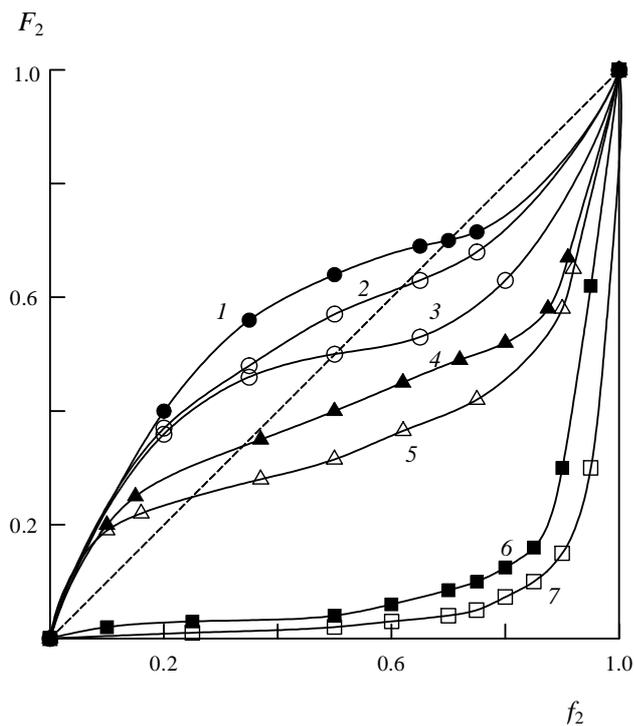
Первые данные о значительном влиянии сильных передатчиков, включая меркаптаны, на состав сополимера, а, следовательно, на величины относительных активностей мономеров при гомогенной сополимеризации ММА со МАК и Ст были получены в 70-е г.г. [86] и объяснялись комплексообразованием передатчика с мономером. В дальнейших исследованиях [77, 87, 88] было установлено, что передатчики различного химического строения (меркаптаны, трехзамещенные гидриды кремния, германия,  $CCl_4$ ,  $CBr_4$ ), влияют на состав широкого круга сополимеров (Ст-АН, Ст-МАК, ММА-АК, ВА-ВПД и др.), однако наиболее существенным результатом явилась зависимость состава сополимера от концентрации инициатора. Уже из первых систематических опытов стало ясно, что зависимость состава сополимера от концентрации радикального инициатора и (или) передатчика цепи связана с изменением ММ сополимера и является достаточно общей – указанный эффект обнаружен для 2/3 систем из 33 изученных [76]:

Эффект сильный	Ст-ВА, Ст-МАК, Ст-АН, ВА-ВПД, ВА-4ВП, ВА-2М5ВП, ВА-МАК, ВА-АК, ММА-МАК, Ст-БМА (30°C)
Эффект слабый	ВДХ-ВА, ВДХ-ММА, БА-АН, Ст-БА, Ст-4ВП, Ст-2М5ВП, ММА-ВПД
Эффект отсутствует	Ст-ММА, Ст-ВДХ, Ст-ВПД, Ст-МА, АН-МА, АН-ММА, АН-БМА, БА-МАК, Ст-БМА (70°C)

Как иллюстрирует рис. 4, все данные по составу и ММ сополимера Ст-МАК, безотносительно способа регулирования последней, а также аналогичные данные для фракций сополимера группируются вокруг единой зависимости. На рис. 5 и в табл. 8 представлены типичные данные, отражающие влияние концентрации инициатора и передатчика цепи на состав сополимера и относительные активности мономеров.



**Рис. 4.** Зависимость состава сополимера Ст–МАК( $M_2$ ) от степени полимеризации для образцов, полученных при различных концентрациях ДАК (1), ПБ (2) и передатчиков цепи:  $\text{CBr}_4$  (3),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$  (4), а также фракций образца, выделенных методом последовательного осаждения (5),  $60^\circ\text{C}$ , конверсия 5%,  $[\text{ДАК}] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (3–5).



**Рис. 5.** Кривые состава сополимеров Ст–МАК (1–3), Ст–АН (4,5) и Ст–ВА (6,7).  $[\text{ДАК}]$ , моль/л: 0.005 (1), 0.03 (2) и 0.1 (3),  $60^\circ\text{C}$ ;  $[\text{ДЦК}]$ , моль/л: 0.005 (4) и 0.2 (5),  $40^\circ\text{C}$ ;  $[\text{ПБ}]$ , моль/л: 0.005 (6) и 0.2 (7),  $80^\circ\text{C}$ .  $f_2$  и  $F_2$  – содержание МАК, АН и ВА в исходной смеси и в сополимере соответственно.

Таблица 8

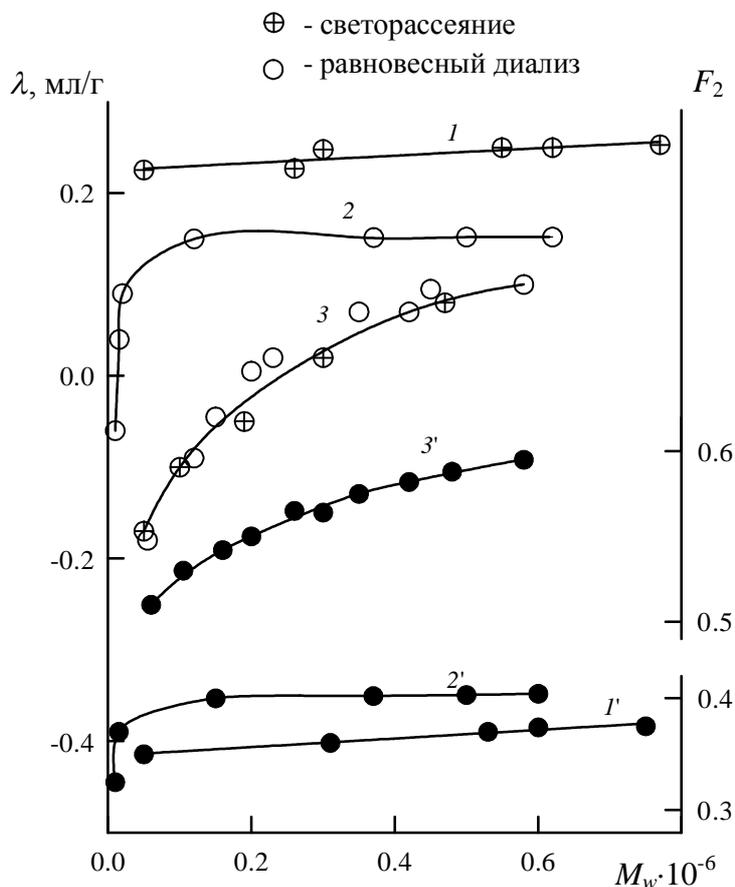
Значения эффективных относительных активностей мономеров  
(в массе, конверсия 5%)

Система		Условия синтеза			$r_1^{эф}$	$r_2^{эф}$
$M_1$	$M_2$	$T, ^\circ\text{C}$	Инициатор (I) / передатчик (S)	$([I] \cdot 10^3) /$ $([S] \cdot 10^3), \text{ моль/л}$		
Ст	МАК	60	ДАК	12	0.16	0.62
			— » —	200	0.13	0.20
			ДАК / $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	12 / 25	0.40	0.30
			ДАК / $\text{CBr}_4$	12 / 50	0.10	0.20
			ДАК / $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$	12 / 25	0.26	0.35
			ПБ	5	0.17	0.85
			— » —	200	0.23	0.35
Ст	АН	60	ДАК	5	0.38	0.05
			— » —	200	0.48	0.03
			ДАК / $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$	5 / 25	0.62	0.02
			ДАК	1	0.15	4.87
ВА	ВПД	70	— » —	5	0.31	2.56
			— » —	100	0.26	0.65
			ДАК / $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	5 / 10	0.37	0.76
			ПБ	5	53	0.02
Ст	ВА	80	— » —	200	32	0.08

Совокупность приведенных результатов свидетельствует о существовании нового явления в области гомогенной радикальной сополимеризации в массе, не находящего объяснения в рамках классической теории. В работе [88] впервые показано, что данное явление обусловлено избирательной сорбцией (сольватацией) одного из мономеров полимерным клубком, приводящей к отличию локальной концентрации мономеров в зоне реакции роста от заданной. Были измерены коэффициенты избирательной сольватации в системах Ст–АН, Ст–МАК, ВА–ВПД, Ст–ММА и ММА–АН в реакционных растворах сополимер – мономерная смесь [74, 75, 89]. При этом мономерная смесь – растворитель сополимера – соответствовала составу смеси, из которой был получен сополимер. Типичные зависимости коэффициента избирательной сольватации ( $\lambda$ ) от ММ приведены на рис. 6, из которого следует, что с увеличением ММ фракций коэффициенты избирательной сольватации АН или МАК возрастают симбатно изменению содержания их в сополимере в зависимости от его ММ. В системе ММА–АН  $\lambda_{\text{АН}}$  не зависит от ММ; для этого сополимера не обнаружено зависимости состава от его ММ. То же самое наблюдали для системы ММА–Ст, для которой избирательная сольватация макромолекул не обнаружена.

Приведенные данные не оставляют сомнения в том, что новое для сополимеризации явление зависимости состава сополимера от ММ связано с избирательной сольватацией, точнее зависимостью коэффициента избирательной сольватации от ММ.

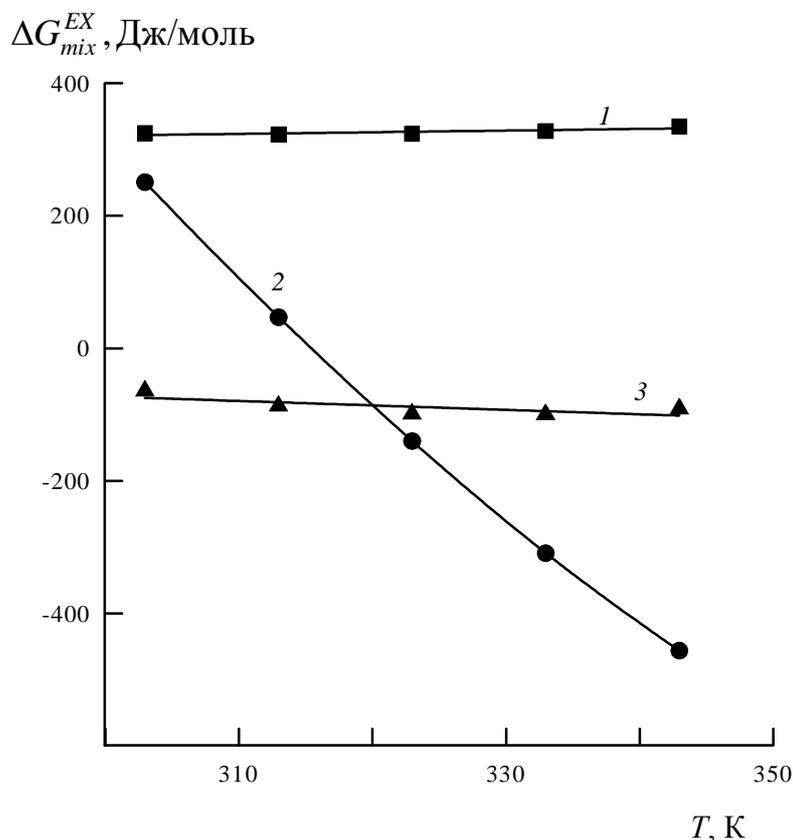
Основываясь на том, что избирательная сольватация зависит от термодинамического качества растворителя [90], в работах [77, 91, 92] методами осмометрии и светорассеяния определены значения вторых вириальных коэффициентов  $A_2$  фракций сополимеров в "собственных" мономерных смесях. Оказалось, что в системах, подчиняющихся классической схеме, с ростом ММ второй вириальный коэффициент уменьшается относительно мало, и мономерная смесь остается хорошим растворителем для высокомолекулярного сополимера. Для мономерных пар, сополимеризация которых осложнена избирательной сольватацией макрорадикалов мономерами, при увеличении ММ  $A_2 \rightarrow 0$ , т.е. термодинамическое качество мономерной смеси как растворителя сополимера падает, система приближается к  $\theta$ -условиям. Именно в этих условиях эффекты избирательной сольватации особенно заметны [90].



**Рис. 6.** Зависимость состава ( $I'$ - $3'$ ) и коэффициентов избирательной сольватации ( $I$ - $3$ ) от ММ сополимеров ММА-АН ( $I$ ), Ст-АН ( $2$ ) и Ст-МАК ( $3$ ), полученных из эквимольной мономерной смеси.  $I, 3$  -  $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ ;  $2$  -  $[ДЦК] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $40^\circ\text{C}$ ;  $F_2$  - содержание АН и МАК в сополимере.

В работах [93-95] было обнаружено, что наиболее надежным критерием, позволяющим предсказать возникновение эффектов избирательной сольватации при сополимеризации, является избыточное изменение функции Гиббса смешения мономеров  $\Delta G_{mix}^{EX}$ . Показано, что величина  $\Delta G_{mix}^{EX}$  является полной термо-

динамической характеристикой состояния исходных мономерных смесей – взаимодействия между молекулами сомономеров, предопределяющей направленность межмолекулярных взаимодействий при образовании в ней полимерных цепей. Авторы [93-95] предлагают в качестве меры для описания эффекта зависимости состава сополимера от ММ выбрать максимальное отклонение кривых состава сополимера для каждой из систем при изменении концентрации инициатора или передатчика цепи. Количественно это отклонение характеризовали величиной  $\Delta S/S$  – отношением площади между предельно расходящимися кривыми состава сополимера ( $\Delta S$ ) к площади квадрата диаграммы кривых состава ( $S$ ). Сопоставлением значений  $\Delta G_{mix}^{EX}$  смешения мономеров с величиной  $\Delta S/S$  была выявлена связь между ними, а именно: при значениях  $\Delta G_{mix}^{EX} > 100$  Дж/моль наблюдается эффект зависимости состава сополимера от ММ, причем, тем в большей мере, чем больше величина  $\Delta G_{mix}^{EX}$  (рис. 7). На примере системы Ст–БМА [93, 95] показана возможность применения параметра  $\Delta G_{mix}^{EX}$  для прогнозирования влияния температуры на характер сополимеризации, то есть переход от "неклассического" к "классическому" типу.



**Рис. 7.** Зависимость изменения избыточной функции Гиббса смешения мономеров  $\Delta G_{mix}^{EX}$  от температуры; 1 – Ст–АН, 2 – Ст–БМА, 3 – Ст–ММА.

Зависимость между составом и ММ сополимера при гомогенной радикальной сополимеризации приводит и к другой, неизвестной ранее, закономерности – градиентной внутримолекулярной неоднородности макромолекул, т.е.

изменению состава вдоль цепи сополимера начальной конверсии, существенно превышающей мгновенную неоднородность по Штокмайеру. В работах [77, 97, 98] доказано существование градиентной внутримолекулярной неоднородности на примере сополимеризации мономерных пар: Ст–МАК, Ст–АК, Ст–АН, АА–ВА, ВА–2М5ВП и Ст–ММА. Показано, что разрыв цепей "классического" сополимера Ст–ММА не приводит к возникновению распределения по составу; при деструкции цепей сополимеров Ст–АН, Ст–МАК и ВА–2М5ВП появляется распределение по составу сополимера вдоль цепи, что является кинетическим последствием избирательной сольватации макромолекул. Существование неоднородности по составу сополимеров начальной конверсии и внутримолекулярной градиентной неоднородности по составу макромолекул подтверждено в работе [98], где изучена сополимеризация Ст–АН, ВА–2М5ВП, Ст–МАК в массе, Ст–АА в бензонитриле, ДО и Ст–АК в ДМФА.

\*\*\*

Таким образом, в данном учебном пособии были последовательно рассмотрены каноническая теория радикальной сополимеризации и последующие работы, раскрывающие роль реакционной среды, которая может оказывать существенное влияние на кинетику полимеризации, состав и структуру сополимеров. Несмотря на более чем полувековую историю практического применения, теоретические основы сополимеризации продолжают развиваться. Это, в первую очередь, контролируемая/"живая" радикальная сополимеризация и радикально-координационная сополимеризация с участием металлоорганических соединений. В самое последнее время особую актуальность приобретают исследования, направленные на одновременный контроль молекулярно-массового распределения, состава и микроструктуры в радикальной сополимеризации. Указанные новые и перспективные направления современной химии высокомолекулярных соединений заслуживают отдельного рассмотрения.

## Литература

1. Mayo F.R., Lewis F.M. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization, the copolymerization of styrene and methyl methacrylate // J. Am. Chem. Soc. – 1944. – V. 66. – № 9. – P. 1594-1601.
2. Alfrey T., Goldfinger G. The mechanism of copolymerization // J. Chem. Phys. – 1944. – V. 12. – № 6. – P. 205-209.
3. Merz E., Alfrey T., Goldfinger G. Intramolecular reaction in vinyl polymers as a means of investigation of the propagation step // J. Polym. Sci. A., Polym. Chem. – 1946. – V. 1. – № 2. – P. 75-82.
4. Fehervari A., Foldes-Bereznich T., Tudos F. Sztírol és etil-akrilát polimerizációs rendszerek vizsgálata // Magyar. kem. lapja. – 1977. – V. 32. – № 11. – P. 561-564.

5. Czajlik J., Foldes-Bereznich T., Tudos F., Vertes E. A gyokos polimerizacio kinetikaja. VIII. Molecula-inhibitorok hatasanak vizsgalata kopolimerizatioban. 1. Tomb kopolimerizatio // *Magy. kem. folyoirat.* – 1979. – V. 88. – № 1. – P. 1-5.
6. Булавин А.В. Изучение стадии обрыва цепи при сополимеризации стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом / Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. – Донецк: Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1991. – 170 с.
7. Walling C. Copolymerization. XIII. Over-all rates in copolymerization. Polar effects in chain initiation and termination // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – V. 71. – № 6. – P. 1930-1940.
8. Melville H.W., Noble B., Watson W.F. Copolymerization. I. Kinetics and some experimental considerations of a general theory // *J. Polym. Sci.* – 1947. – V. 2. – № 2. – P. 229-245.
9. Prochazka O., Kratochvil P. Termination in radical copolymerization: Correlation of experimental data // *J. Polym. Sci.* – 1983. – V. 21. – № 11. – P. 3269-3279.
10. Melville H.W., Valentine L. Studies in copolymerization. I. The evaluation of the kinetic coefficients for the system styrene – methyl methacrylate // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1950. – V. 200. – № 1062. – P. 337-341.
11. Russo M., Munari S. The model for the termination stage of some radical copolymerizations // *J. Macromol. Sci. A.* – 1968. – V. 2. – № 7. – P. 1321-1332.
12. Madruga E.L., San Roman J., del Puerto M.A. Effect of solvent on the termination step for the radical copolymerization of methyl methacrylate and styrene // *Polymer.* – 1981. – V. 22. – № 7. – P. 951-955.
13. Atherton J.N., North A.N. Diffusion-controlled termination in free radical copolymerization // *Trans. Faraday Soc.* – 1962. – V. 58. – P. 2049-2057.
14. Rudin A., Chiang S.S.M. Kinetics of free-radical copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene and styrene // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* – 1974. – V. 12. – № 10. – P. 2235-2254.
15. Литвиненко Г.И., Брун Е.Б., Каминский В.А., Иванов В.А. Кинетическая модель радикальной сополимеризации // *Высокомолек. соед. А.* – 1992. – Т. 34. – № 9. – С. 22-33.
16. Fukuda T., Kubo K., Ma Y.-D. Kinetics of free radical copolymerization // *Prog. Polym. Sci.* 1992. – V. 17. – № 5. – P. – 875-916.
17. Chiang S.S.M., Rudin A. Termination rates in free radical copolymerizations // *J. Macromol. Sci. A.: Pure Appl. Chem.* – 1975. – V. 9. – № 2. – P. 237-256.
18. Mahabadi H.K., O'Driscoll K.F. Termination rate constant in free-radical polymerization // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* – 1977. – V. 15. – № 2. – P. 283-300.
19. Абкин А.Д. Кинетика и механизм совместной полимеризации // *Докл. АН СССР.* – 1950. – Т. 75. – № 3. – С. 403-407.
20. Olaj O.F., Bitai I., Gleixner G. The laser flash-initiated polymerization as a tool of evaluating (individual) kinetic constants of free radical polymerization, 1. Outline of method and first results // *Makromol. Chem.* – 1985. – B. 186. – № 12. – S. 2569-2580.

21. Fukuda T., Ma Y.-D., Inagaki H. Free-radical copolymerization. 3. Determination of rate constants of propagation and termination for styrene/methyl methacrylate system. A critical test of terminal-model kinetics // *Macromolecules*. – 1985. – V. 18. – № 1. – P. 17-26.
22. Ito K. An approach to the termination rate in radical copolymerization // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* – 1978. – V. 16. – № 10. – P. 2725-2728.
23. Davis T.D., O'Driscoll K.F., Piton M.C., Winnik M.A. Determination of propagation rate constants for the copolymerization of methymethacrylate and styrene using a pulsed laser technique // *J. Polym. Sci. C.: Polym. Lett.* – 1989. – V. 27. – № 6. – P. 181-185.
24. Olaj O.F., Schnoll-Bitai I., Kremminger P. Evaluation of individual rate constants from the chain-length distribution of polymer samples prepared by intermittent (rotating sector) photopolymerization. 2. The copolymerization system styrene-methyl methacrylate // *Eur. Polym. J.* – 1989. – V. 25. – № 6. – P. 535-541.
25. Fukuda T., Ma Y.-D., Kubo K., Takada A. Free-radical copolymerization VII. Reinterpretation of velocity-of-copolymerization data // *Polymer J. (Tokyo)*. 1989. – V. 21. – № 21. – P. 1003-1009.
26. Fukuda T., Ma Y.-D., Inagaki H. Free-radical copolymerization, 6. New interpretation for the propagation rate versus composition curve // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* – 1987. – B. 8. – № 10. – S. 495-499.
27. Coote M.L., Davis T.P. The mechanism of the propagation step in free-radical copolymerisation // *Prog. Polym. Sci.* – 1999. – V. 24. – № 9. – P. 1217-1251.
28. Coote M.L., Johnston L.P.M., Davis T.P. Copolymerization propagation kinetics of styrene and methyl methacrylate-revisited. 2. Kinetic analysis // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30. – № 26. – P. 8191-8204.
29. Wong M.W., Pross A., Radom L. Addition of tert-butyl radical to substituted alkenes: a theoretical study of the reaction mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – № 26. – P. 11938-11943.
30. Coote M.L., Davis T.P., Radom L. Effect of the penultimate unit on radical stability and reactivity in free-radical polymerization // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. – № 9. – P. 2935-2940.
31. Heuts P.A.J., Gilbert R.G., Maxwell I.A. Penultimate Unit Effect in Free-Radical Copolymerization // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30. – № 4. – P. 726-736.
32. Bamford C. H., Brumby S. The effect of aromatic solvents on the absolute rate coefficients in the polymerization of methyl methacrylate at 25°C // *Makromol. Chem.* – 1967. – V. 105. – № 1. – P. 122-131.
33. Burnett G.M., Cameron G.G., Joiner S.N. Solvent effects on the free radical polymerization of styrene // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1973. – V. 69. – P. 322-327.
34. Kamachi M. Influence of solvent in free radical copolymerization of vinyl compounds // *Adv. Polym. Sci.* – 1981. – V. 38. – P. 56-87.
35. Bartlett P.D., Nozaki K. The polymerization of allyl compounds. III. The Peroxide-induced copolymerization of allyl acetate with maleic anhydride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1946. – V. 68. – № 8. – P. 1495-1504.

36. Seiner J.A., Litt M. The role of monomer charge-transfer complexes in free radical copolymerization. I. Derivation of terminal complex model equations // *Macromolecules*. – 1971. – V. 4. – № 3. – P. 308-311.
37. Cais R.E., Farmer R.G., Hill D.J.T., O'Donnell J.H. An analysis of the complex participation model for free-radical copolymerization // *Macromolecules*. – 1979. – V. 12. – № 5. – P. 835-839.
38. Karad P., Schneider C. Role of monomer charge-transfer complexes in the free-radical copolymerization of styrene and fumarodinitrile // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* – 1978. – V. 16. – № 5. – P. 1137-1145.
39. Hill D.J.T., O'Donnell J.H., O'Sullivan P.W. Analysis of the complex-dissociation model for free-radical copolymerization // *Macromolecules*. – 1983. – V. 16. – № 8. – P. 1295-1300.
40. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
41. Семчиков Ю.Д. Влияние комплексообразования на процесс свободно-радикальной сополимеризации / Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. – Горький: Горьковский государственный университет, 1964. – 106 с.
42. Kerber R. Anderung der Copolymerisationsparameter im System Styrol/Acrylsaure durch Lösungsmittelleffekte // *Makromol. Chem.* – 1966. – Bd. 96. – № 1. – S. 30-40.
43. Kerber R., Glamann H. Zur Lösungsmittel-abhängigkeit der Copolymerisationsparameter von Systemen Acrylsaure enthalten // *Makromol. Chem.* – 1971. – Bd. 144. – № 1. S. 1-16.
44. Николаев А.Ф., Гальперин В.М., Пирожная А.Н. О влиянии структуры комплексов метакриловой кислоты с аминами на ее реакционную способность в реакциях полимеризации и сополимеризации // *Высокомолек. соед. Б.* – 1969. – Т. 11. – № 8. – С. 625-629.
45. Barrow C.M., Yerger E.A. Acid-base reactions in non-dissociating solvents. Acetic acid and triethylamine in carbon tetrachloride and chloroform // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1954. – V. 76. – № 20. – P. 5211-5216.
46. Chapiro A. Polymerization and copolymerization in associated monomer aggregates // *Eur. Polym. J.* – 1973. – V. 9. – № 5. – P. 417-427.
47. Безуглый В.Д., Воскресенская И.Б., Алексеева Т.А., Гернер М.М. Изучение влияния системы растворителей диоксан – вода на процесс сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой полярографическим методом // *Высокомолек. соед. А.* – 1972. – Т. 14. – № 3. – С. 540-544.
48. Гальперина Н.И., Громов В.Ф., Хомиковский П.М., Абкин А.Д., Моисеев В.Д. Влияние природы растворителя на радикальную полимеризацию акриловых кислот // *Высокомолек. соед. Б.* – 1976. – Т. 18. – № 5. – С. 384-387.
49. Гальперина Н.И., Громов В.Ф., Хомиковский П.М., Абкин А.Д. Совместная полимеризация акриловой и  $\alpha$ -фторакриловой кислот в различных растворителях // *Высокомолек. соед. А.* – 1976. – Т. 18. – № 3. – С. 557-560.

50. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Об особенностях радикальной полимеризации ионогенных мономеров // *Высокомолек. соед. А.* – 1971. – Т. 13. – № 6. – С. 1324-1347.
51. Bando Y., Minoura Y. Effect of pH on radical polymerization of butadiene 1-carboxylic acid in aqueous solutions // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1976. – V. 14. – № 5. – P. 1183-1206.
52. Plochocka K. Effect of the reaction medium on radical copolymerization // *J. Macromol. Sci. C., Polymer Rev.* – 1981. – V. 20. – № 1. – P. 67-148.
53. Saini G., Leoni A., Franco S. Solvent effect in radical copolymerization. I-IV. // *Makromol. Chem.* – 1971-1973.
54. Minsk L.M., Kotlarchik C., Darlak R.S. Effect of solvent upon the copolymerization of acrylamide and styrene // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1973. – V. 11. – № 2. – P. 353-365.
55. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кашаева В.Н. Влияние водородной связи на реакционную способность метакриламида при сополимеризации // *Высокомолек. соед. Б.* – 1972. – Т. 14. – № 2. – С. 138-141.
56. Jordan E.F., Bennett R., Schuman A.C., Wrigley A.N. Reactivity ratios and copolymerization parameters for copolymers incorporated n-octadecyl acrylate and N-n-octadecylacrylamide // *J. Polym. Sci. A-1.* – 1970. – V. 8. – № 11. – P. 3113-3121.
57. Park K.Y., Santee E.R., Harwood H.J. Characterization of styrene – acrylamide copolymers in various solvents by intrasequence cyclization // *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.* – 1989. – V. 27. – P. 81-82.
58. Kaim A., Oracz P. Penultimate model in the study of the "bootstrap" effect in methyl methacrylate – acrylamide copolymerization systems // *Polymer.* 1997. – V. 38. – № 9. – P. 2221-2228.
59. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кашаева В.Н. Связь реакционной способности винилпиридинов с их строением при сополимеризации в уксусной кислоте // *Высокомолек. соед. Б.* – 1968. – Т. 10. – № 1. – С. 57-60.
60. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кашаева В.Н. Чередующиеся сополимеры винилацетата с активными азотсодержащими мономерами // *Высокомолек. соед. Б.* – 1970. – Т. 12. – № 8. – С. 567-568.
61. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кашаева В.Н. Сополимеризация N-винилпирролидона в среде карбоновых кислот // *Высокомолек. соед. Б.* – 1970. – Т. 12. – № 5. – С. 381-384.
62. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кашаева В.Н. Сополимеризация 2-винилпиридина с винилбутиловым эфиром в различных условиях // *Высокомолек. соед. Б.* – 1969. – Т. 11. – № 10. – С. 726-729.
63. Imoto M., Otsu T., Shimizu S. Vinyl polymerization. LXVI. The effect of zinc chloride on the radical polymerization of vinyl monomers // *Makromol. Chem.* – 1963. – Bd. – 65. – № 1. – S. 174-179.
64. Валуев Л.И., Зубов В.П., Федорова С.Ю., Кабанов В.А. Радикальная сополимеризация винильных мономеров в присутствии комплексообразователей // *Высокомолек. соед. А.* – 1973. – Т. 15. – № 6. – С. 1360-1371.

65. Kabanov V.A. Effect of formation of complexes on radical polymerization processes // IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry. Budapest. – 1969. – P. 435-462.
66. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Хватова Н.Л., Мильченко Е.Н. Влияние солей на сополимеризацию эфиров акрилового и метакрилового ряда // Высокомолек. соед. А. – 1973. – Т. 15. – № 3. – С. 451-453.
67. Козлов С.В., Ениколопян Н.С. Селективная адсорбция в растворах макромолекул и константы скорости элементарных актов полимеризации // Докл. АН СССР. – 1970. – Т. – 191. – № 4. – С. 839-840.
68. Shultz A.R., Flory P.J. Polymer chain dimensions in mixed-solvent media // J. Polym. Sci. – 1955. – V. 15. – № 79. – P. 231-242.
69. Kratochvil P., Strakova D., Stejskal J., Tuzar Z. Preferential solvation in polymer-monomer-solvent systems and its potential effect on the kinetics of polymerization // Macromolecules. – 1983. – V. – 16. – № 7. – P. 1136-1143.
70. Masegosa R.M., Prolongo M.G., Hernandez-Fuentes I., Horta A. Preferential and total sorption of poly(methyl methacrylate) in the cosolvents formed by acetonitrile with pentyl acetate and with alcohols (1-butanol, 1-propanol, and methanol) // Macromolecules. – 1984. – V. 17. – № 6. – P. 1181-1187.
71. Pichot C., Guyot A., Strazielle C. Copolymerisations de l'acrylonitrile. XII. Phenomenes de solvation preferentielle et effet de conversion dans la copolymerisation (acrylonitrile-styrene) // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. – 1979. – V. 17. – № 8. – P. 2269-2281.
72. Harwood H.J. Structure and composition of copolymers // Makromol. Chem., Macromol. Symp. – 1987. – V. 10/11. – P. 331-354.
73. Plochocka K., Harwood H.J. Copolymerization and sequence distribution of monomers in copolymers of styrene with methacrylic acid // Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polymer Preprints. – 1978. – V. 19. – № 1. – P. 240-245.
74. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.Ye., Bulgakova S.A., Sherstyanykh V.I. Dependence of copolymer composition upon molecular weight in homogeneous radical copolymerization // Eur. Polym. J. – 1990. – V. 26. – № 8. – P. 883-887.
75. Semchikov Yu.D. Preferential sorption of monomers and molecular weight effect in radical copolymerization // Makromol. Chem., Macromol. Symp. – 1996. – V. 111. – P. 317-328.
76. Смирнова Л.А. Явление зависимости состава сополимера от молекулярной массы в радикальной сополимеризации и его термодинамическая сущность // Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.06. – М.: МГУ, 1991. – 267 с.
77. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Булгакова С.А., Воскобойник Г.А., Шерстяных В.И. Об общности эффекта влияния молекулярной массы на состав сополимера при гомогенной радикальной сополимеризации // Высокомолек. соед. А. – 1984. – Т. 26. – № 4. – С. 704-710.
78. Klumperman B., O'Driscoll K.F. Interpreting in copolymerization of styrene with maleic anhydride and with methyl methacrylate in terms of the bootstrap model // Polymer. – 1993. – V. 43. – № 5. – P. 1032-1037.

79. Davis T.P. Solvent effects on the copolymerization of styrene with methyl methacrylate: existence of a bootstrap effect? // *Polym. Commun.* – 1990. – V. 31. – № 3. – P. 442-444.
80. San Roman J., Madruga E.L., Del Puerto M.A. Microstructure and tacticity in radical copolymerization. II. Stereochemical configuration of styrene – methyl methacrylate copolymers synthesized in solution // *Angew. Makromol. Chem.* – 1980. – Bd. 86. – № 1. – S. 1–16.
81. Kaim A., Oracz P. Solvent effect on true terminal reactivity ratios for styrene – methyl methacrylate copolymerization system // *Polymer.* – 1999. – V. 40. – № 25. – P. 6925-6932.
82. Hill D.J.T., Lang A.P., Munro P.D., O'Donnel J.H. Effect of solvent on the styrene – acrylonitrile copolymerization // *Eur. Polym. J.* – 1992. – V. 28. – № 4. – P. 391-398.
83. Klumperman B., Kraeger I.R. Effect of solvent on the copolymerization of styrene and acrylonitrile. Application of the bootstrap effect to the penultimate unit model // *Macromolecules.* – 1994. – V. 27. – № 6. – P. 1529-1534.
84. Kaim A., Oracz P. Terminal and penultimate models of copolymerization in the styrene – acrylonitrile system in bulk according UNIFAC // *Polymer.* – 1998. – V. 39. – № 17. – P. 3901-3904.
85. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. О применимости количественной теории сополимеризации в условиях избирательной сорбции мономеров // *Высокомолек. соед. Б.* – 1996. – Т. 38. – № 3. – С. 508-509.
86. Рябов А.В., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Славницкая Н.Н., Хватова Н.Л., Кашаева В.Н. О некоторых возможностях регулирования радикальной сополимеризации // *Высокомолек. соед. А.* – 1971. – Т. 13. – № 6. – С. 1414-1423.
87. Князева Т.Е., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Егорочкин А.Н. О влиянии каталитических количеств комплексообразователей на радикальную сополимеризацию азотсодержащих мономеров // *Докл. АН СССР.* – 1980. – Т. 250. – № 3. – С. 650-653.
88. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Булгакова С.А., Шерстяных В.И., Князева Т.Е., Славницкая Н.Н. О причине взаимосвязи между составом и молекулярной массой сополимера // *Высокомолек. соед. Б.* – 1987. – Т. 29. – № 3. – С. 220-221.
89. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Булгакова С.А., Князева Т.Е., Шерстяных В.И., Славницкая Н.Н. О влиянии избирательной сорбции мономеров на гомогенную радикальную сополимеризацию // *Докл. АН СССР.* – 1988. – Т. 298. – № 2. – С. 411-414.
90. Gargallo L., Radic D., Katime I.A. Polymer cosolvent systems. II. Preferential adsorption of binary solvent acetone/cyclohexane by poly(*p*-tert-butylphenyl methacrylate) // *Eur. Polym. J.* – 1981. – V. 17. – № 4. – P. 439-441.
91. Semchikov Yu.D., Slavnitskaya N.N., Smirnova L.A., Sherstyanykh V.I., Sveshnikova T.G., Borina T.I. The influence of preferential sorption upon the copolymerization of vinylpyrrolidone with vinylacetate // *Eur. Polym. J.* – 1990. – V. 26. – № 8. – P. 889-891.

92. Егорочкин Г.А., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Тихонова З.А., Карякин Н.В., Свешникова Т.Г. Термодинамический анализ особенностей сополимеризации стирола с акрилонитрилом и N-винилпирролидона с винилацетатом // Высокомолек. соед. Б. – 1989. – Т. 30. – № 1. – С. 46-48.
93. Egorochkin G.A., Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Karyakin N.V., Kut'in A.M. Thermodynamics of mixing of some vinyl monomers. On the possibility of predicting deviations from the classical scheme of polymerization // Eur. Polym. J. – 1992. – V. 28. – № 6. – P. 681-684.
94. Смирнова Л.А., Егорочкин Г.А., Семчиков Ю.Д., Карякин Н.В. О термодинамических критериях отклонения гомогенной радикальной сополимеризации от классической схемы // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 313. – № 2. – С. 381-384.
95. Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Егорочкин Г.А., Свешникова Т.Г., Конкина Т.Н. Влияние температуры на радикальную сополимеризацию стирола с метилметакрилатом и бутилметакрилатом // Высокомолек. соед. Б. – 1990. – Т. 32. – № 8. – С. 624-628.
96. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Kopylova N.A., Izvilenskij V.V. The effect of monomer preferential salvation in radical copolymerization: reactivity ratios and compositional distribution // Eur. Polym. J. – 1996. – V. 32. – № 10. – P. 1213-1219.
97. Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Копылова Н.А., Свешникова Т.Г., Изволенский В.В., Гребнева М.В. О новом виде композиционной неоднородности сополимеров – внутримолекулярной // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 317. – № 2. – С. 410-412.
98. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Копылова Н.А., Свешникова Т.Г. Градиентная неоднородность сополимеров по составу // Высокомолек. соед. Б. – 1995. – Т. 37. – № 3. – С. 542-545.

## Список используемых сокращений

АА – акриламид  
АК – акриловая кислота  
АН – акрилонитрил  
БА – бутилакрилат  
БМА – бутилметакрилат  
ВА – винилацетат  
ВБЭ – винилбутиловый эфир  
ВДХ – винилиденхлорид  
N-ВК – N-винилкарбазол  
ВПД – N-винилпирролидон  
2ВП – 2-винилпиридин  
4ВП – 4-винилпиридин  
ДАК – динитрил азоизомасляной кислоты  
ДМСО – диметилсульфоксид  
ДМФА – диметилформамид  
ДО – 1,4-диоксан  
ДЦК – дициклогексилпероксидикарбонат  
МА – метилакрилат  
МАО – метакриламид  
МАК – метакриловая кислота  
МАН – метакрилонитрил  
2М5ВП – 2-метил-5-винилпиридин  
ММА – метилметакрилат  
ММ – молекулярная масса  
ММР – молекулярно-массовое распределение  
МЭК – метилэтилкетон  
ПБ – пероксид бензоила  
Ст – стирол  
ТГФ – тетрагидрофуран  
ТЭА – триэтиламин  
ЭА – этилакрилат  
ЭМА – этилметакрилат

# **РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. 1.**

Сергей Дмитриевич **Зайцев**

*Электронное учебное пособие*

Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского».  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23