

Факт изменения соотношения аддуктов 2 и 1 несовместим с представлением о существовании общего для обоих аддуктов «неклассического» радикала, поскольку избыток реагента не может влиять на степень стабилизации того или иного положения в переходном состоянии.

В продуктах реакций МВЦК с тиолами отсутствуют какие-либо другие соединения, кроме аддуктов 2 и 1. Это следует из корреляции площадей пиков, характеристич-

ных для других аддуктов.

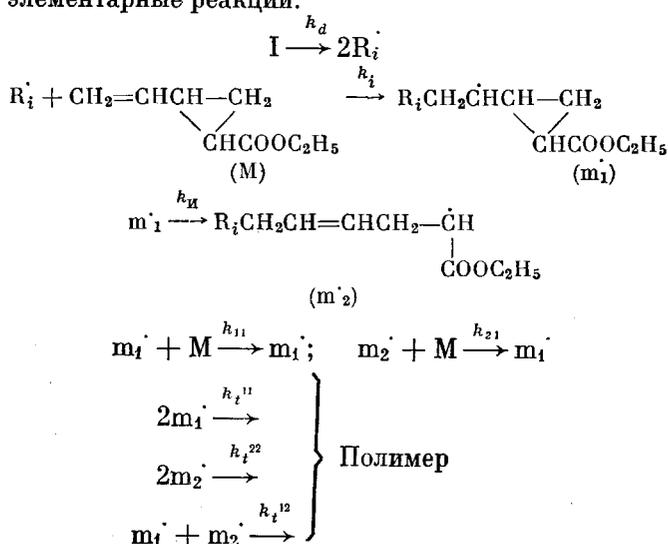
Для аддукта 2 (по реакции МВЦК с ФМ) $\tau_{4,62}$: $\tau_{2,85} = 2 : 5$ (рис. 2, спектр 1), для смеси аддуктов 2 и 1 (по реакции МВЦК с ПМ) равны площади пиков с $\tau = 4,56$ и $\tau = 6,91$ (рис. 2, спектр 2) и $\tau = 4,49$ и $\tau = 6,93$ (спектр 3, рис. 2).

Таким образом, реакции радикального присоединения тиолов к МВЦК, а следовательно и свободнорадикальная полимеризация последнего протекают в две стадии с участием промежуточного циклопропилкарбин и л ь н о г о радикала. Образование двух типов аддуктов определяется соотношением скоростей двух конкурирующих реакций: отрыва

водорода от тиола циклопропилкарбинильным радикалом и изомеризации последнего. В случае реакции с ПМ скорости этих реакций близки по порядку.

Рис. 2. ЯМР-спектры аддуктов МВЦК с тиолами: 1 — аддукт МВЦК с ФМ; ФМ : МВЦК = 2 : 1; 2 — аддукт МВЦК с ПМ; ПМ : МВЦК = 1 : 1; 3 — аддукт МВЦК с ПМ; ПМ : МВЦК = 10 : 1

Очевидно, что двухстадийность механизма полимеризации ЭВЦК должна проявиться и в кинетических характеристиках процесса, включающего следующие элементарные реакции:



Дифференциальные уравнения в обычном приближении стационарного состояния имеют вид:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{11}[m_1][M] + k_{21}[m_2][M], \quad (1)$$

$$\frac{d[m_1]}{dt} = k_{21}[m_2][M] - k_n[m_1], \quad (2)$$

$$k_{21}[m_2][M] = k_n[m_1], \quad (3)$$

$$[m_2] = \frac{k_n[m_1]}{k_{21}[M]}. \quad (4)$$

Комбинируя уравнения (1) и (3), получаем

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{11}[m_1][M] + k_n[m_1] \quad (5)$$

или

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_n + k_{11}[M])[m_1]. \quad (5')$$

Рассматривая отдельно возможные случаи обрыва цепи, получаем выражения для скорости процесса полимеризации.

1. Перекрестный обрыв за счет m_1 и m_2 :

$$2fk_d[I] = 2k_t^{12}[m_1][m_2]; \quad [m_1] = \frac{fk_d[I]}{k_t^{12}[m_2]}.$$

Из уравнения (4) следует:

$$[m_1] = \frac{fk_d[I]k_{21}[M]}{k_t^{12}k_n[m_1]}; \quad [m_1] = \left(fk_d[I] \cdot \frac{k_{21}[M]}{k_t^{12}k_n} \right)^{1/2};$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_n + k_{11}[M]) \left(fk_d[I] \cdot \frac{k_{21}[M]}{k_t^{12}k_n} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

2. Симметричный обрыв за счет m_2 и m_2 :

$$2fk_d[I] = 2k_t^{22}[m_2]^2; \quad [m_2] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t^{22}} \right)^{1/2}.$$

Из уравнения (4) следует:

$$[m_1] = \frac{k_{21}[M]}{k_n} \left(\frac{fk_d[I]}{k_t^{22}} \right)^{1/2};$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_n + k_{11}[M]) \frac{k_{21}[M]}{k_n} \left(\frac{fk_d[I]}{k_t^{22}} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

3. Симметричный обрыв за счет m_1 и m_1 :

$$2fk_d[I] = 2k_t^{11}[m_1]^2; \quad [m_1] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t^{11}} \right)^{1/2};$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_n + k_{11}[M]) \left(\frac{fk_d[I]}{k_t^{11}} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

В уравнениях (6) — (8) можно пренебречь членом $k_{11}[M]$ по сравнению с k_n , поскольку данные о структуре цепи полимера указывают на то, что $k_n \gg k_{11}$. Тогда в соответствии с уравнениями (6) — (8) скорость полимеризации должна иметь порядок по мономеру, равный $1/2$, 1 и 0 соответственно.

Рассматриваемый процесс обладает формальной аналогией с сополимеризацией (один мономер, но два радикала). Как известно, в реакциях сополимеризации обычно преобладает перекрестный обрыв [6]. Однако в эксперименте получен порядок реакции по мономеру, равный 0,84 (рис. 3, а), что заставляет предположить участие симметричного обрыва за счет радикалов m_2 ; возможность аналогичного обрыва за счет радикалов m_1 следует исключить, поскольку $[m_1] \ll [m_2]$ ($k_{21} \approx k_{11} \ll k_{12}$, т. е. радикалы m_1 исчезают в результате изомеризации значительно быстрее, чем m_2 расходуются по реакции роста). При учете обрыва по двум реакциям получаем

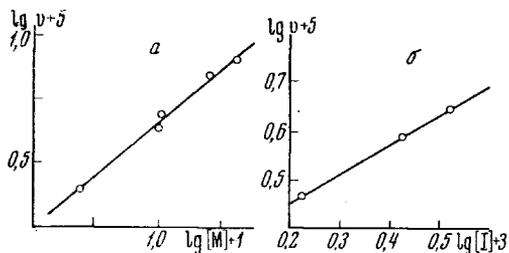


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ЭВЦК:

а — от концентрации мономера ($[M] = 0,487; 0,975; 1,56$ и $1,95$ моль/л; $[I] = 3,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 80°); б — от концентрации инициатора ($[I] = 1,68 \cdot 10^{-3}; 2,69 \cdot 10^{-3}; 3,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[M] = 0,975$ моль/л; 80°)

и

$$2jk_d[I] = 2k_t^{22}[m_2]^2 + 2k_t^{12}[m_1][m_2].$$

Подставляя значение для $[m_2]$ из уравнения (4), получаем выражение для $[m_1]$:

$$[m_1] = \left(\frac{fk_d[I]k_{21}^2[M]^2}{k_t^{22}k_{12}^2 + k_t^{12}k_{21}[M]k_{12}} \right)^{1/2}$$

Таким образом

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_{12} + k_{11}[M]) \left(\frac{fk_d[I]k_{21}^2[M]^2}{k_t^{22}k_{12}^2 + k_t^{12}k_{21}[M]k_{12}} \right)^{1/2}. \quad (9)$$

При подстановке в уравнение (9) значений констант элементарных реакций для близких по строению радикалов ($k_{d80}^0 = 15,3 \cdot 10^{-5}$, $k_p = 800$, $k_t = 3 \cdot 10^7$) [6, 7] и допущении $k_{12} \approx (50-100) \cdot k_{21}$, получается порядок реакции по мономеру в пределах 0,64—0,84, что удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Прочие кинетические параметры реакции гомополимеризации ЭВЦК являются обычными для радикальной полимеризации: порядок по инициатору 0,54, суммарная энергия активации 22,4 ккал/мол (рис. 3, б и 4).

Из представленной выше кинетической схемы следует, что структура цепи полимера (т. е. относительные доли присоединения в положение 1,5 и 1,2) определяется соотношением констант k_{12} и k_{11} . Можно показать, что структура цепи должна зависеть и от концентрации мономера. Доля структуры 1,5 в полимере f_{15} определяется соотношением скоростей изомеризации и общей скорости полимеризации, т. е.

$$f_{15} = \frac{v_{15}}{v_p} = \frac{k_{12}[m_1]}{(k_{12} + k_{11}[M])[m_1]} = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{11}[M]} \quad \text{или} \quad \frac{1}{f_{15}} = 1 + \frac{k_{11}}{k_{12}}[M].$$

Таким образом, с ростом концентрации мономера f_{15} должна убывать. Однако ненасыщенность образцов полимера, полученных при концентрациях мономера 0,975, 3,41 и 6,2 моль/л (конверсия 11—18%), составляет 85—92% и практически не зависит от концентрации мономера. Это согласуется с уже высказанным положением о том, что k_{12} отличается более чем на порядок от k_{11} . Учитывая, что k_{11} зависит как от активности радикала, так и от реакционной способности мономера, можно предположить, что при проведении сополимеризации с мономером более реакционноспособным, чем ЭВЦК, удастся в какой-то мере обеспечить рост цепи за счет неизомеризованного радикала.

Действительно, при сополимеризации смеси стирола с ЭВЦК (50 : 50) в сополимер входит 15% ЭВЦК, причем ненасыщенность составляет лишь 46%.

Экспериментальная часть

Исследование структуры полимера. Поли-ЭВЦК получен в следующих условиях: концентрация ЭВЦК $1,5 \text{ моль/л}$, концентрация динитрила азонзоемасляной кислоты $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, растворитель — бензол, температура 80° , глубина конверсии $\sim 16\%$, $[\eta] = 1,1$ (толуол, 20°), содержание двойных связей по Прилежаеву 87% .

Через раствор $1,588 \text{ г}$ полимера в 70 мл хлороформа барботировали при -55° кислород, содержащий 5% озона, определяя убыль концентрации озона подометрически. На рис. 5 представлена дифференциальная кривая скорости поглощения озона. Перегиб на кривой после 40 мин. отвечает теоретическому расходу озона на двойные связи в полимере. После удаления хлороформа в вакууме при $\sim 20^\circ$ озониды разло-

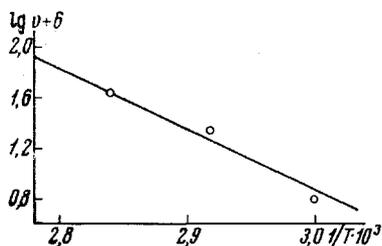


Рис. 4. Температурная зависимость скорости полимеризации ЭВЦК ($[M] = 0,975 \text{ моль/л}$; $[I] = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$)

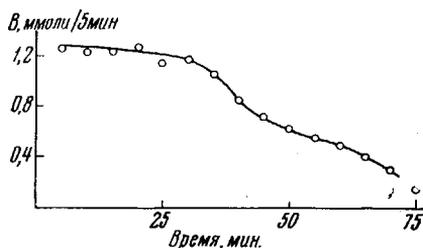


Рис. 5. Дифференциальная кривая поглощения озона раствором поли-ЭВЦК
 V — Количество поглощенного озона

жили избытком 5% -ной перекиси водорода, постепенно повышая температуру от 12 до 100° ($1^\circ/\text{мин.}$) и выдерживая 30 час. при 100° . Нерастворившийся остаток ($0,2056 \text{ г}$) отделили, избыток перекиси водорода разлагали платиновой чернью при 40° в течение 50 час. Омыление сложноэфирных групп проводили кипячением полученного раствора с двойным избытком КОН в течение 15 час. После подкисления 1 н. HCl до $\text{pH} = 2$ отогнали воду и из остатка этанолом извлекли органические кислоты. После отгонки спирта и высушивания получили $1,6060 \text{ г}$ смеси кислот.

Для идентификации образовавшихся кислот использован метод распределительной хроматографии [8, 9]. В стеклянную трубку диаметром 12 мм помещали 12 г силикагеля марки МСК ($100-150 \text{ меп}$). Неподвижным растворителем являлась вода, подвижным — насыщенные водой смеси хлороформа с постепенно возрастающим содержанием *n*-бутанола. Образцы вносили в раствор в третичном амиловом спирте; объем пробы $0,4 \text{ мл}$. Выходные хроматограммы составлены по данным титрования $0,0178 \text{ н.}$ спиртовым NaOH порций элюата объемом 3 мл .

Хроматографирование проведено дважды: а) $0,02184 \text{ г}$ исследуемой смеси кислот ($0,4 \text{ мл}$ раствора $0,0546 \text{ г}$ кислот в 1 мл третичного амилового спирта), (рис. 1, хроматограмма а); б) $0,02184 \text{ г}$ исследуемой смеси + $0,00654 \text{ г}$ пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты (рис. 1, хроматограмма б).

Пик 1 на хроматограмме а отвечает ПТКК, для которой характерно вымывание смесью, содержащей $\sim 35\%$ бутанола [10]. Идентификация пика 1 подтверждается хроматограммой б — возрастание площади пика 1 до пика 2 (расхода щелочи) соответствует количеству введенного эталона.

При хроматографировании заводской глутаровой кислоты порог вымывания и пик объема оказываются в диапазоне состава подвижного растворителя, при котором отсутствуют компоненты исследуемой смеси (пик 3).

Содержание ПТКК по данным хроматографии составляет $0,00689 \text{ г}$ в исследуемой пробе или $0,507 \text{ г}$ ($0,0029 \text{ моля}$) в растворимой части озонида. Таким образом, выход ПТКК составляет 26% углеродного скелета молекулы.

Модельные реакции. Взаимодействие МВЦК с ФМ и ПМ осуществляли в запаянных ампулах в отсутствие кислорода и влаги. В качестве инициатора применяли динитрил азонзоемасляной кислоты в количестве $0,7\%$ от веса реагентов. Температура реакции 80° , продолжительность — 12 час. Продукты реакции с ФМ отмывали раствором соды от избытка ФМ; избыток ПМ и непрореагировавший МВЦК отгоняли, и отсутствие последних в аддуктах проверяли газожидкостной хроматографией (неподвижная фаза трицианэтоксипропан).

Для аддукта МВЦК с ФМ найдено, $\%: S 13,68; 13,4. C_{14}H_{18}SO_2$. Вычислено, $\%: S 13,55$. Для аддукта МВЦК с ПМ найдено, $\%: S 15,6; 15,5. C_{11}H_{20}SO_2$. Вычислено, $\%: S 15,8$.

Спектры ЯМР снимали на спектрографе JNM-3 на частоте 40 Мгц при 20° без растворителя, внутренний эталон — тетраметилсилан.

Кинетику полимеризации ЭВЦК снимали с использованием ртутного дилатометра. Хроматографически чистый ЭВЦК сушили над CaH_2 , бензол отгоняли на

гребенке от бутиллития. ЭВЦК, бензол и раствор динитрила азоязomásляной кислоты в бензоле дозировали в dilatometer из сосудов Шленка. По окончании полимеризации полимер осаждали метанолом и пересаждали из раствора в бензоле.

Выводы

1. Методом озонлиза показано, что структура цепи полимера, образующегося при свободнорадикальной полимеризации этилового эфира 2-винилциклопропанкарбоновой кислоты, отвечает поли-(3-карбэтоксинептенамеру).

2. Кинетическими исследованиями гомополимеризации этилового эфира 2-винилциклопропанкарбоновой кислоты и модельными реакциями радикального присоединения тиолов к метиловому эфиру 2-винилциклопропанкарбоновой кислоты подтвержден двухстадийный механизм изомеризационной полимеризации алкенилциклопропанов, протекающий через образование циклопропилкарбинильного радикала, изомеризующегося с раскрытием трехчленного углеродного цикла.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. Ф. Федорова, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 7, 966, 1965.
2. T. Takahashi, I. Yamashita, T. Mijakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 131, 1964; T. Takahashi, I. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 869, 1965; J. Polymer Sci., B3, 251, 1965.
3. K. Ziegler, W. Hechelhammer, H. D. Wagner, H. Wilms, Liebigs Ann. Chem., 567, 99, 1950.
4. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Angew. Chemie, Intern. Ed., 3, 723, 1964.
5. И. С. Лишанский, А. М. Гулиев, А. Г. Зак, О. С. Фомина, А. С. Хачатуров, Докл. АН СССР, 170, 1084, 1966.
6. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 118.
7. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.
8. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Г. И. Демидова, Г. Б. Федорова, Ж. общ. химии, 27, 1195, 1957.
9. А. И. Якубчик, С. К. Зыкова, Ж. прикл. химии, 29, 1594, 1956.
10. А. И. Якубчик, А. И. Спасскова, А. Г. Зак, И. Д. Шоस्ताцкая, Ж. общ. химии, 28, 3090, 1958.

POLY-(3-CARBETHOXYPENTENAMER) AT RADICAL ISOMERIZATION POLYMERIZATION OF ETHYL ESTER OF 2-VINYLCYCLOPROPANECARBOXYLIC ACID

I. S. Lishanskii, A. G. Zak, E. I. Zherebetskaya, A. S. Khachaturov

Summary

Radical polymerization of ethyl ester of 2-vinylcyclopropanecarboxylic acid has been studied. Polymer ozonolysis proves the structure of poly-(3-carbethoxypentamer). Kinetics of homopolymerization and model reactions of radical thiol addition have confirmed the earlier proposed two-stage mechanism of isomerization polymerization of alkenylcyclopropanes proceeding through cyclopropylcarbiny radical isomerizing with opening of three-membered cycle.