

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФУРАНСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ СО СТИРОЛОМ**

Хр. О. Будевска, А. А. Берлин, М. Михайлов

Ранее сообщалось о синтезе и полимеризации 5-карбметоксифурфурилметакрилата. При этом было установлено, что при полимеризации этого мономера образуются либо спиртовые, либо растворимые полимеры, которые при хранении на воздухе теряют свою растворимость [1]. Аналогичные явления наблюдались и другими авторами при полимеризации и сополимеризации фурфурилакрилата [2].

Без сомнения, фурановое кольцо и его способность взаимодействовать с кислородом, являются причиной этого интересного поведения фурансодержащих мономеров. В связи с дальнейшим исследованием в области образования пространственно-сетчатых полимеров на основе фуриловых производных метакрилового ряда, целью данной работы являлось исследование сополимеризации фурфурилметакрилата (ФМА) и 5-карбметоксифурфурилметакрилата (КМФМА) со стиролом в присутствии и в отсутствие воздуха.

Экспериментальная часть

Стирол (99,5%-ный торговый продукт, т. кип. 144—145°, стабилизирован 0,02%-ной пиракатехиной) очищали двукратной перегонкой в вакууме, $n_D^{20} = 1,5463$; сохраняли при 0—5°.

ФМА получен видоизмененным нами методом [3] — переэтерификацией метилметакрилата фурфуриловым спиртом в присутствии фурфурилата натрия. Синтезированный продукт обладал т. кип. 95—96° 12 мм, $n_D^{20} = 1,4803$, числом омыления 308 (теоретическое 312). Найдено, %: С 65,47; Н 6,47. $C_9H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 65,10, Н 6,06. После очистки ФМА сохраняли при 0—5° в отсутствие воздуха.

КМФМА получен разработанным нами методом [4] и характеризовался следующими показателями: т. кип. 131—132°/1 мм, $n_D^{20} = 1,5032$, число омыления 500 (теоретическое — 500). Бензол, не содержащий тиофена, дважды перегнан над натрием, хранили над натрием. Перекись бензоила перекристаллизована из этилового спирта, т. пл. 103—104°.

Условия сополимеризации. Сополимеризацию смеси мономеров проводили в растворе в бензоле при общей концентрации мономеров 30%, в присутствии 1% инициатора от общего количества мономеров. Сополимеризацию в присутствии воздуха проводили в запаянных ампулах.

Для исследования влияния кислорода растворов мономеров и инициатора подвергали многократному замораживанию при температуре жидкого азота, вакуумированию при $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ мм и пропусканию отфильтрованного от кислорода азота. Вакуумированные ампулы отпаявали в вакууме и нагревали при 70°. Длительность полимеризации определялась глубиной превращения ($\Gamma \sim 10\%$). После осаждения и двукратного переосаждения полимера из бензольного раствора метанолом и его высушивания при 20—25°, образцы анализировали на содержание углерода и водорода, что позволило определить состав сополимера (m_1 и m_2) при различных соотношениях исходных мономеров.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Константы сополимеризации определяли методом Льюиса и Майо. Мы пользовались линейной формой уравнения состава сополимера:

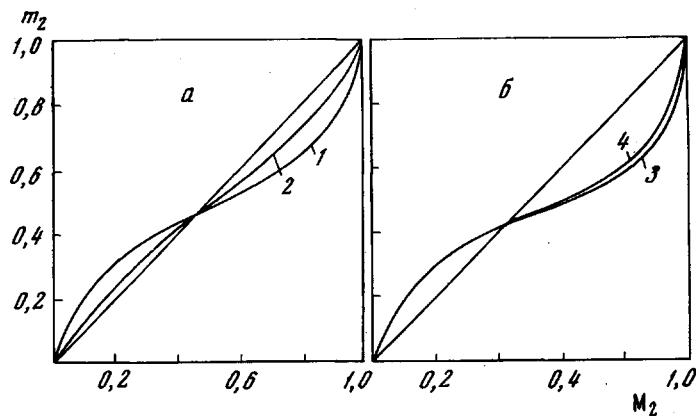
$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_1}{m_2} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right],$$

где M_1 — мольная доля стирола в мономерной смеси; m_1 — мольная доля стирольных звеньев в сополимере; M_2 , m_2 — соответствующие мольные

доли фурансодержащих полимеров в исходной смеси и фурансодержащих звеньев в сополимере.

Экспериментальные данные были нами обработаны методом наименьших квадратов. Значения r_1 и r_2 приведены в таблице. На основе полученных значений r_1 и r_2 при различных условиях определяли относительную активность (Q) и полярность (e) полимеров. При вычислении пользовались следующими значениями стирола: $Q_1 = 1,0$, $e_1 = -0,8$ [4].

Из таблицы видно, что во всех случаях r_1 и r_2 остаются меньше единицы, т. е. каждый свободный радикал реагирует предпочтительно с «чужим» мономером. Этот факт можно объяснить разницей значения e_1 и Q_1 и e_2 и Q_2 , которая обусловлена большим различием в поляризации двойных связей стирола и фурансодержащих метакрилатов. На кривых зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси (рис. 1) имеются точки перегиба. В этих точках состав сополимеров соответствует составу мономерной смеси. Из таблицы видно, что r_1 и r_2 , Q_2 и e_2 при сополимеризации КМФМА со стиролом сохраняются постоянными



Состав сополимеров ФМА (а) и КМФМА (б) со стиролом:

1, 3 — в присутствии кислорода воздуха; 2, 4 — в отсутствие кислорода;
 M_2 и m_2 — соответственно мольные доли фурансодержащих полимеров в исходной смеси и фурансодержащих звеньев в сополимере

(в пределе ошибки опыта) в присутствии или в отсутствие кислорода (O_2). В отличие от этого при сополимеризации ФМА со стиролом присутствие O_2 оказывает значительное влияние на константы сополимеризации и величины Q и e .

Параметры сополимеризации фурансодержащих метакрилатов в присутствии и в отсутствие кислорода

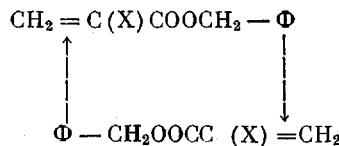
M_2	Газовая фаза	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Q_2	e_2
Фурфурилметакрилат	Воздух	$0,336 \pm 0,018$	$0,258 \pm 0,069$	0,889	0,851	0,767
	Азот	$0,733 \pm 0,037$	$0,711 \pm 0,111$	0,52	0,714	0,0046
5-Карбометоксифур- фурилметакрилат	Воздух	$0,352 \pm 0,022$	$0,143 \pm 0,077$	0,050	0,715	0,922
	Азот	$0,355 \pm 0,022$	$0,172 \pm 0,074$	0,061	0,738	0,870
Метилметакрилат	Воздух	0,52	0,46	0,24	0,74	0,40

Действительно, как видно из таблицы, в присутствии кислорода значения r_1 , r_2 и Q_2 почти такие же, как и при сополимеризации КМФМА. В отсутствие же кислорода значения r_1 и r_2 и особенно при сополимеризации ФМА со стиролом существенно отличаются от значений для других

опытов. Таким образом для исследовавшихся мономеров наблюдался не рассматривавшийся случай влияния среды (точнее влияния кислорода атмосферы) на их активность в радикальной сополимеризации.

Причина наблюдаемого эффекта, вероятно, обусловлена высокой нуклеофильностью фуранового цикла, легко образующего π -комплексы и аддукты с такими электрофильными соединениями, как кислород, α, β -ненасыщенные кислоты, их ангидриды, эфиры, нитрилы и т. п.

Введение в фурановое кольцо электроноакцепторных заместителей и, в частности, карбометоксильных групп, резко понижает его способность к образованию донорно-акцепторных комплексов и аддуктов. Учитывая, что в молекуле ФМА содержится электродонорное фурановое кольцо и электрофильная метакрильная группа, приходим к выводу о большой склонности этих соединений к интермолекулярной ассоциации за счет образования донорно-акцепторных комплексов типа:

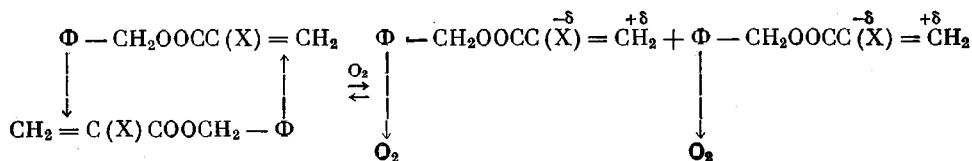


($\text{X} = \text{H}-\text{CH}_3, -\text{CN}, -\text{Cl}$ и т. п., Φ — фурановое кольцо).

Благодаря наличию таких комплексов уменьшаются электроноакцепторные свойства и кинетическая подвижность акрилатной группы, что должно понизить полярность переходного состояния при реакции сополимеризации со стиролом и рядом других мономеров. Иными словами, для фурфурилакрилатов реализуется случай, когда межмолекулярное комплексообразование приводит к образованию «заготовок», в которых, в отличие от ранее исследовавшихся диметакриловых эфиров [6], реакционно-способные двойные связи расположены в кинетически невыгодном положении.

Разумеется для таких мономеров следует ожидать сравнительно небольших значений констант скоростей роста цепи, а при сополимеризации — относительно высоких значений для r_1, r_2 или $r_1 \cdot r_2$ и малых для Q_2 и e_2 . Однако картина должна резко измениться в случае проведения полимеризации и сополимеризации в присутствии сильных электроноакцепторов, к которым относится кислород.

Наличие растворенного в мономере O_2 может обусловить «перекомплексование», так как его электронное сродство превышает электронное сродство метакрилатной группы:



В результате такого процесса молекулы мономера приобретают большую подвижность, увеличивается поляризация акрилатных групп и связанная с этим полярность промежуточного комплекса. Поэтому следует ожидать возрастания скорости полимеризации и повышения активности мономера при взаимодействии со стирольным радикалом.

Справедливость сказанного подтверждается наблюдавшимся уменьшением значений r_1, r_2 и $r_1 \cdot r_2$, а также повышением Q_2 и e_2 при сополимеризации ФМА со стиролом в присутствии воздуха.

Неизменность значений r_1, r_2, Q_2, e_2 в случае сополимеризации КМФМА со стиролом в отсутствие и в присутствии O_2 (см. таблицу) находится

в полном соответствии с развитыми представлениями, так как такой мономер не обладает высокой способностью к π -комплексообразованию вследствие внутримолекулярной деформации облака π -электронов фуранового кольца. В пользу сказанного также говорят близкие значения параметров сополимеризации со стиролом КМФМА и сополимеризуемого в присутствии O_2 ФМА.

Основываясь на представлениях, развитых в данной работе, авторы полагают, что наблюдавшийся ими эффект влияния кислорода на активность мономера не ограничивается лишь исследованными мономерами, а имеет более общее значение и относится не только к O_2 , но и другим электроноакцепторным соединениям, обладающим высоким значением электронного сродства.

Выводы

1. Исследована сополимеризация фурфурилметакрилата и 5-карбметоксифурфурилметакрилата со стиролом в отсутствие и в присутствии воздуха.

2. При сополимеризации фурфурилметакрилата со стиролом при наличии в системе кислорода параметры полимеризации (r_1 , r_2 , Q_2 и e_2) резко изменяются, а в случае сополимеризации 5-карбметоксифурфурилметакрилата остаются практически неизменными.

3. Дано теоретическое объяснение наблюдавшимся закономерностям, основанное на допущении наличия в фурфурилметакрилате интермолекулярных донорно-акцепторных комплексов, уменьшении вероятности образования таких ассоциатов в 5-карбметоксифурфурилметакрилате и при проведении сополимеризации в среде воздуха.

Институт химической физики АН СССР
Институт органической химии
Болгарской Академии Наук

Поступила в редакцию
12 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Michailov, Chr. Budewská, Докл. Болгарской АН, 16, 841, 1963.
2. C. E. Rehberg, C. H. Fisher, Chem. Zbl., 1, 215, 1948; I. W. C. Mast, C. H. Fisher, Chem. Abstrs, 43, 5988, 1949; C. E. Rehberg, C. H. Fisher, Chem. Abstrs, 43, 2034, 1949.
3. H. J. Vargat, D. E. Strain Chem. Abstrs, 31, 8759, 1937, Англ. пат. 467900, 1937.
4. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных полимеров, Изд. АН КацССР, 1964, стр. 210.
5. A. F. Dunlop, T. N. Peters, The Furans, New-York, 1953.
6. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 193.