

УДК 678.01:(53+54):678.769

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
И ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛЕНОВ
С МАЛЕЙНОВЫМ АНГИДРИДОМ И БЕНЗОХИНОНОМ МЕТОДОМ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

*В. Г. Задонцев, И. Д. Калихман, М. И. Черкашин,
А. А. Берлин*

В работах [1, 2] было показано, что при взаимодействии полиарилвиниленов с малеиновым ангидридом в растворе в декалине или в расплаве образуются блок-привитые сополимеры и на основании предварительных данных о структуре высказаны соображения о механизме блок-сополимеризации. Для получения более полной информации о строении и структурных особенностях блок-сополимеров, позволяющей объяснить некоторые их свойства и подойти к более углубленному представлению о механизме их образования, в настоящей работе был применен метод ЯМР.

В качестве объектов исследования были использованы блок-сополимеры, полученные при различных исходных соотношениях в расплаве и в растворе в декалине, на основе термического (ПФАТ) и каталитического (ПФАЦ) полифенилацетиленов, политолава (ПТТ), поли-2-метил-5-этилпиридина термического (ПМЭП) и полиацетилена (ПАЦ) (табл. 1).

Методика выделения продуктов аналогична принятой в [2]. Для выяснения зависимости химических сдвигов от природы растворителя, а также получения полных спектров использовали ряд соединений: D_2O , CCl_3COOH , CF_3COOH , CD_3OD , CCl_4 и диоксан. Измерения проводили для 10—15%-ных растворов полимеров при 60° на приборе JNM ЗН-60.

В табл. 1 приведены значения химических сдвигов τ сигналов исследованных сополимеров.

На рис. 1 представлены типичные спектры полимеров и спектры исходных продуктов.

Спектры блок-сополимеров состоят из широких сигналов, характерных для полимеров с насыщенной и ненасыщенной цепью, и узких сигналов олефиновых протонов.

Широкий сигнал (опыты 1, 3, 4, 8—10) в слабом поле (2,5—3,5 м.д.), характерный для полиарилвиниленов [3], подтверждает наличие последних в составе блок-сополимеров. Это согласуется с ранее полученными данными ЭПР и ИК-спектроскопии [1, 2]. Однако для большинства блок-сополимеров этот сигнал находится на уровне шумов и наблюдается лишь при значительном усилении, что связано с низкой концентрацией концевых сопряженных блоков в макромолекулах блок-сополимеров. Интенсивный размытый сигнал в области 5,7—8,0 м.д., обусловленный метиновыми протонами, свидетельствует о наличии в блок-сополимере насыщенных полиангидридных блоков, значительно превосходящих по величине блоки полиарилвиниленов.

При использовании растворителей, не содержащих карбоксильных групп (диоксан), в спектрах заметен сигнал $COOH$ -групп блок-сополимеров, химический сдвиг которого изменяется в пределах 0—4 м.д. в зави-

симости от температуры и концентрации. Для образцов, синтезированных в декалине, сигнал метиновых протонов перекрывается интенсивным широким сигналом 8,0—9,5 м.д. метиленовых протонов декалина, что указывает на участие его в реакции блок-сополимеризации. Кроме перечисленных сигналов блок-сополимеры, независимо от типа исходного полимера (ПФАТ, ПФАЦ, ПТТ, ПАЦ) и способа их получения, дают два характерных синглета, 3,3 и 3,7 м.д. Было обнаружено, что по химическому сдвигу эти сигналы совпадают с сигналами олефиновых протонов малеиновой

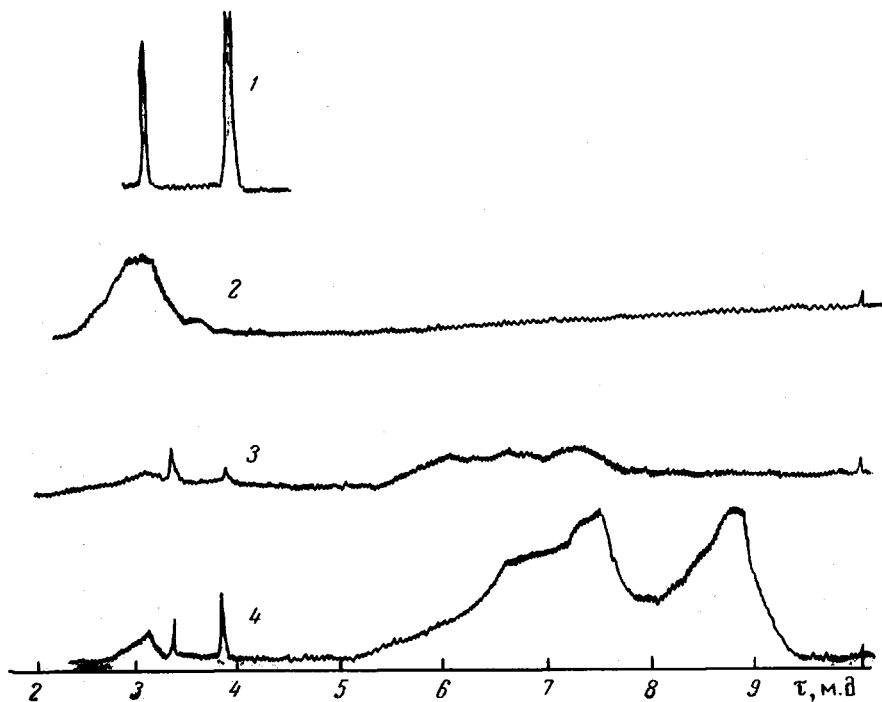


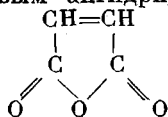
Рис. 1. Спектры ЯМР:

1 — малеиновый ангидрид (3,0 м.д.) и кислота (3,7 м.д.) в CD_3OD ; 2 — ПФАТ в CCl_4 ;
3 — блок-сополимер на основе ПФАТ, полученного в расплаве в CF_3COOH (опыт 8);
4 — то же в растворе декалина в CF_3COOH (опыт 4)

(3,7 м.д.) и фумаровой (3,3 м.д.) кислот. Однако при попытке удаления мономерных кислот из блок-сополимеров возникли большие трудности. Так, многократное переосаждение блок-сополимеров не привело к исчезновению этих сигналов. После вакуумирования (10^{-3} мм) образцов при нагревании вплоть до 100° лишь незначительно снижается интенсивность сигнала 3,7 м.д. и только после вакуумирования при 200° исчезают оба сигнала (опыт 9). Все это вызвало необходимость обсуждения других возможных отнесений сигналов.

Характер и химические сдвиги, отличные от сигналов исходных полимеров, исключают отнесение их к протонам полиарилвиниленов. Они не могут быть приписаны также олефиновым протонам аддукта Дильса — Альдера, хотя образование последнего предполагалось нами в работе [2]. Во-первых, в ЯМР-спектрах блок-сополимеров на основе политолана (опыты 13, 14), для которого вообще невозможно образование аддуктов по стерическим причинам [4], присутствуют те же два характерных пика. Во-вторых, эти сигналы обнаружены у сополимеров на основе ПМЭП (опыты 15, 16). В случае аддуктообразования сигнал неэквивалентных протонов пиридинового кольца [5] должен оставаться мультиплетным. Наконец, образование аддукта отвергается сравнением со спектром специально синтезированного аддукта малеинового ангидрида (МА) с дифенилбутадиеном

(опыт 18), в котором сигнал 3,3 м.д. вообще отсутствует. Этот сигнал не может быть приписан бензольным протонам полимера или аддукта еще и потому, что он наблюдается в спектрах блок-сополимера ПАЦ с малеиновым ангидридом (опыт 17). Появление в спектрах сигналов протонов $\text{CH}=\text{CH}$ -групп, которые могли возникнуть на концах полимерных це-



пей в результате обрыва или передачи цепи через мономер, представляется маловероятным.

Таблица 1
Химические сдвиги и основные характеристики блок-сополимеров на основе полимеров с системой сопряжения и малеинового ангидрида

Опыт, №	Исходный полимер	M_n исходного полимера	Количество МА на введено исходного полимера	Содержание МА в блок-сополимере, %	Растворитель	Химические сдвиги наблюдаемых сигналов τ , м. д.				
1*	ПФАТ	600	0,5	49,1	CF_3COOH	9,5—7,9	7,9—6,2	3,7	—	3,5—2,7
2	ПФАТ	600	1,3	42,0***	D_2O	—	—	3,5	3,1	—
3	ПФАТ	600	2,5	82,4	CF_3COOH	9,6—7,9	7,9—6,2	3,7	3,3	3,5—2,7
4	ПФАТ	1000	10	82,4	CF_3COOH	9,5—8,0	8,0—5,7	3,7	3,2	3,5—2,2
5	ПФАТ	1000	20	73,2	D_2O	—	8,0—6,2	3,7	3,2	—
6	ПФАТ	1000	20	73,2	CD_3OD	—	8,0—6,1	—	3,4	—
7**	ПФАТ	1000	20	73,2	CD_3OD	—	8,0—6,1	3,7	3,2	—
8	ПФАТ	1000	20	83,2	CF_3COOH	—	8,0—5,7	3,7	3,3	3,5—2,7
9	ПФАТ	1000	20	83,2****	CF_3COOH	—	8,0—5,7	—	—	3,5—3,0
10	ПФАТ	1000	20	83,2	CD_3OD	—	8,0—5,8	3,8	3,3	3,5—3,0
11	ПФАЦ	6000	10	85,5	CF_3COOH	—	8,0—5,7	3,7	3,3	—
12	ПФАЦ	6000	10	84,8	CF_3COOH	9,5—8,0	8,0—5,7	3,7	3,4	—
13	ПТТ	760	20	80,5	Диоксан	—	8,0—5,7	3,6	3,1	2,0
14	ПТТ	760	20	80,5	CCl_3COOH	—	8,0—6,5	3,7	3,3	3,1
15	ПМЭТ	800	2	35,8	CF_3COOH	7,8—3,0	7,0—5,4	3,8	3,3	2,8—1,0
16	ПМЭП	820	2	35,8	CD_3OD	—	—	—	3,6	3,1
17	ПАЦ	220	8	55,0	CF_3COOH	—	8,0—5,8	3,8	3,3	—
18	Аддукт-1,4-дифенилбутандиена с МА	—	—	—	CCl_3COOH	—	6,5	3,8	—	2,9

* Опыты 1—4, 12 и 18 проведены в декалине ($T = 195^\circ$), остальные в расплаве ($T = 195^\circ$).
** Калиевая соль блок-сополимера. *** Опыты 2, 5—7, 13—18 — водорастворимые фракции.
**** Образец блок-сополимера вакуумировали при 200° в течение 6 час.

Таким образом, сигналы 3,3 и 3,7 м.д. действительно могут быть отнесены лишь к протонам малеиновой и фумаровой кислот, которые прочно удерживаются в системе.

Малеиновая кислота, скорее всего, образуется в результате гидролиза на стадиях синтеза и выделения продуктов. Появление сигналов олефиновых протонов фумаровой кислоты 3,3 м.д. указывает на то, что в условиях блок-сополимеризации не исключена возможность протекания процессов *цис-транс*-изомеризации и переход малеиновой кислоты в фумаровую. Такое заключение находится в согласии с экспериментальными данными по изучению *цис-транс*-переходов «малеинат — фумарат» в присутствии добавок полимеров с системой сопряжения [6].

Трудность удаления малеиновой и фумаровой кислот из блок-сополимеров можно объяснить образованием комплексов малеиновой и фумаровой кислот с участками сопряжения полиарилвиниленов.

В ранее описанном механизме [1, 2] квазирадикальной блок-сополимеризации также предполагалось образование донорно-акцепторных комплексов на стадиях инициирования и роста полимерной цепи.

Кроме того, было установлено [7], что введение низкомолекулярных акцепторов в полимеры с системой сопряжения приводит к повышению фотопроводимости на 5—8 порядков. Объяснение наблюдаемых эффектов образованием донорно-акцепторных комплексов не нашло достаточно убедительных экспериментальных подтверждений, поскольку применявшиеся методы УФ- и ИК-спектроскопии не дали однозначных результатов [7]. Мы предприняли попытку решить эту задачу методом ЯМР. Изучению комплексов низкомолекулярных органических доноров и акцепторов методом ЯМР посвящен ряд работ [8—11], в которых показаны способы определения констант комплексообразования и связь их с химическими сдвигами «чистых» комплексов. Аналогичных работ для высокомолекулярных объектов не имеется.

В данной работе в качестве потенциальных доноров нами были взяты ПФАТ термический ($M_n = 1000$) и полученный на катализаторе $Al(C_2H_5)_3 \cdot TiCl_3$ ($M_n = 6000$) ПФАЦ и малеиновый ангидрид, как электроноакцептор. Дополнительно было исследовано взаимодействие полиарилвиниленов с *p*-бензохиноном. Все измерения проводили при 30°. Растворителем в случае взаимодействия с малеиновым ангидридом был выбран ацетон, обладающий хорошей растворяющей способностью для обоих компонентов, относительной инертностью* и не дающий сигналов в изучаемой области. Комплексообразование ПФАЦ с бензохиноном изучали в четыреххлористом углероде. Образование донорно-акцепторного комплекса должно приводить к изменению химических сдвигов: донора — в сторону слабого, акцептора — в сторону сильного полей [8—10]. Обычно в случае низкомолекулярных соединений эти изменения не превышают 0,2 м.д. Ширина сигналов полиарилвиниленов, как правило, гораздо больше этой величины [3]. Поэтому главным критерием при изучении комплексообразования таких полимеров может быть только изменение сдвига узкого синглетного сигнала малеинового ангидрида (3,5 м.д.) или бензохинона (3,25 м.д.). Константа комплексообразования определяется модифицированным уравнением Бенеша — Гильдебранда [11]:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{Q \Delta_{дд} A} \cdot \frac{1}{c_d} + \frac{1}{\Delta_{дд} A}, \quad (1)$$

где $\Delta A = (\tau_{наб} A - \tau_0 A)$ — наблюдаемое изменение сдвига сигнала протонов акцептора в присутствии донора относительно индивидуального сигнала акцептора в данном растворителе $\tau_0 A$; Q — константа комплексообразования; $\Delta_{дд} A$ — химический сдвиг акцептора в «чистом» комплексе; c_d — концентрация донора.

Уравнение справедливо при условии $c_d \gg c_A$ (c_A — концентрация акцептора). Этому условию удовлетворяют выбранные нами концентрации ангидрида и бензохинона — 0,03 моль/л. Концентрацию полимера — донора варьировали в пределах 0,156—2,360 моль/л. звано. На рис. 2 представлены зависимости изменения химических сдвигов сигналов малеинового ангидрида и бензохинона от концентрации ПФАЦ (последняя выражена в мольных и в моляльных единицах). Как видно из рис. 2, увеличение концентрации полимера действительно приводит к закономерному смещению сигналов акцепторов в сторону сильного поля. График зависимости обратных величин представлен прямой линией (рис. 3). Это означает, что коэффициент при первом члене уравнения (1) — величина постоянная и, следовательно, это уравнение, справедливое для процесса комплексообразования, удовлетворяет нашему случаю взаимодействия полиарилвиниленов с акцепторами. Отклонение от прямолинейной зависимости в области низких

* Отсутствие изменений сдвигов сигналов в системах ПФА — ацетон.

концентраций полимера связано с увеличением относительной погрешности при определении последних.

На основании полученных зависимостей (рис. 3) были рассчитаны значения констант комплексообразования, указанные в табл. 2. В связи с тем, что для бензохинона значения $1/\Delta_{\text{ДД}}A$ — мало, ошибка в определении константы комплексообразования значительна. В общем случае величины химических сдвигов и констант мало различаются при переходе от моль-

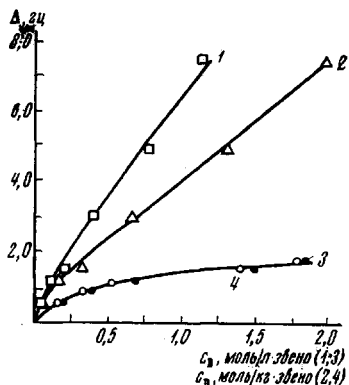


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость наблюдаемого изменения сдвига ΔA , гц сигнала акцептора от концентрации полифенилацетилена, c_p
1, 2 — бензохинон + ПФАЦ в CCl_4 ; 3, 4 — малеиновый ангидрид + ПФАТ в ацетоне

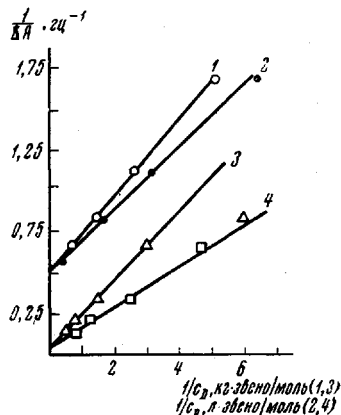


Рис. 3

Рис. 3. График зависимости $1/\Delta A$, гц $^{-1}$ от $1/c_p$:

1, 2 — малеиновый ангидрид + ПФАТ; 3, 4 — бензохинон + ПФАЦ

ных к моляльным концентрациям, в отличие от данных, наблюдаемых для низкомолекулярных веществ [8]. Несмотря на то, что полученные зависимости изменения химических сдвигов акцепторов от концентрации полимеров хорошо описываются уравнением комплексообразования (1), остается сомнение, не являются ли наблюдаемые сдвиги эффектами другого рода.

Таблица 2

Значения химических сдвигов и констант комплексообразования полимеров с акцепторами

Значения величин	Акцептор — растворитель	
	малеиновый ангидрид (ацетон) ПФАТ	Бензохинон ПФАЦ
$c_{\text{Д}}^{\text{мин}} - c_{\text{Д}}^{\text{макс}}$, моль/л. эвено	0,156—2,360	0,063—2,000
$c_{\text{Д}}^{\text{мин}} - c_{\text{Д}}^{\text{макс}}$, моль/кг. эвено	0,195—2,270	0,039—1,130
$\Delta_{\text{мин}} A - \Delta_{\text{макс}} A$, гц	0,6—1,8	0,6—7,5
Q , л. эвено/моль	2,6	0,16*
Q , кг. эвено/моль	2,1	0,27*
$\Delta_{\text{ДД}} A$, гц	2,0	33,3
$\Delta_{\text{ДД}} A$, гц	2,0	33,3

* Указанные значения определяют только порядок величины из-за больших погрешностей измерений.

В частности, можно было бы объяснить смещение сигналов акцепторов как результат изменения свойств растворителя при добавлении к нему полимера (эффекты растворителя). Для решения этого вопроса в тех же условиях было изучено поведение сигналов низкомолекулярных ароматических доноров в системе полимер — растворитель. Оказалось, что в ряду бен-

зол — толуол — ксилол — дурол незначительное изменение сдвига наблюдается только для бензола. Ни один из типичных доноров не меняет положения сигналов. Наблюдаемая температурная зависимость смещения сигналов бензохинона в растворе в CCl_4 с ПФАТ (рис. 4) также исключает возможность объяснения наблюдаемого сдвига «эффектом растворителя». Как видно из рис. 3, повышение температуры сопровождается значительным уменьшением сдвига сигнала бензохинона. Этот эффект, по-видимому, можно объяснить лишь увеличением диссоциации молекулярного комплекса при нагревании.

Таким образом, объяснение сдвигов сигнала акцепторов эффектом растворителя отвергается и предположение об образовании донорно-акцепторных комплексов полиарилвиниленов с акцепторами, по-видимому, достаточно корректно. Кроме того, можно отметить, что аномальное поведение бензола связано, вероятно, с тем, что в данной системе он является акцептором по отношению к полимеру. Иными словами, можно допустить, что ионизационный потенциал полимера заведомо меньше, чем у бензола (9,82 эв) [12], что согласуется с расчетными данными работы [13]. Таким образом, ранее высказанные предположения [2] об образовании донорно-акцепторных комплексов в реакциях блок-сополимеризации полиарилвиниленов с малеиновым ангидридом являются правомочными.

Необходимо отметить, что обсуждение экспериментальных данных о комплексообразовании требует дальнейших более детальных исследований в этом направлении и сопоставления их результатов с результатами, полученными другими методами.

Выводы

1. Блок-сополимеры полиарилвиниленов с малеиновым ангидридом представляют собой сочетание полисопряженных и насыщенных блоков.
2. При синтезе блок-сополимеров в декалине последний входит в их состав.
3. Установлено, что в условиях реакции блок-сополимеризации не исключена возможность *цис-транс*-изомеризации малеиновой кислоты, образующейся на стадиях синтеза или выделения продуктов, в фумаровую.
4. Установлено образование донорно-акцепторных комплексов полифенилацетиленов с бензохиноном и малеиновым ангидридом и определены константы комплексообразования и химические сдвиги для «чистых» комплексов.
5. Объяснен механизм блок-сополимеризации полиарилвиниленов с малеиновым ангидридом и «эффект» повышения фотоэлектрической чувствительности полимеров с системой сопряжения при введении низкомолекулярных акцепторов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Б. Г. Задонцев, Высокомолек. соед., Б9, 91, 1967.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Б. Г. Задонцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2065.
3. П. П. Кислица, Диссертация, 1967.

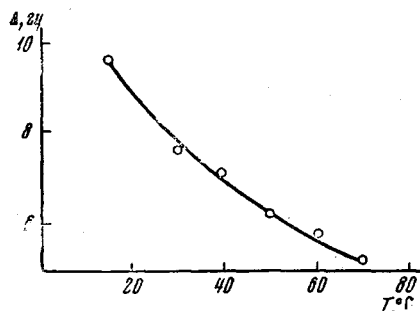


Рис. 4. Температурная зависимость изменения сдвигов сигналов бензохинона в CCl_4 (концентрация ПФАЦ — 2 моль/л. звено)

4. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд-во АН СССР, 1963.
5. Дж. Поул, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 328.
6. А. А. Берлин, В. П. Парини, К. Альманбетов, Докл. АН СССР, 166, 595, 1966.
7. А. А. Берлин, И. А. Драбкин, Л. Л. Розенштейн, М. П. Черкашин, М. Г. Чаусер, П. П. Кислица, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1339.
8. A. A. Sandoval, M. W. Hanna, J. Phys. Chem., 70, 1203, 1966.
9. H. H. Perkampus, U. Krüger, Z. Phys. Chem., 48, 379, 1966.
10. G. Ganter, L. G. Newman, J. D. Roberts, Tetrahedron, 1966, № 8, 507.
11. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2703, 1949.
12. В. П. Парини, Успехи химии, 31, 882, 1962.
13. В. В. Пеньковский, Ю. А. Кругляк, Теоретич. и эксперим. химия, 1, 818, 1965.

**STUDYING OF STRUCTURE OF BLOCK-COPOLYMERS AND COMPLEXING
OF POLYVINYLENES WITH MALEIC ANHYDRIDE AND BENZOQUINONE
BY MEANS OF NMR**

B. G. Zadontsev, I. D. Kalikhman, M. I. Cherkashin, A. A. Berlin

Summary

As shown by means of NMR block-copolymers of polyarylvinylene with maleic anhydride are made up of conjugated and saturated blocks of different length. Isomerization of maleic acid into fumaric occurs at block-copolymerization. Complexes of polyarylvinylene with low molecular acceptors has been studied.