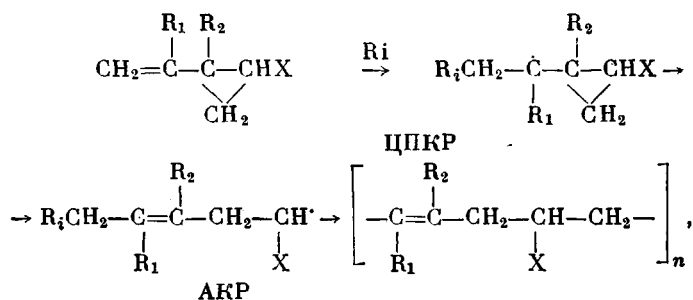


УДК 66.095.26:678.744-13

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ
ДВА МОНОМЕРА — ОДИН РАДИКАЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МЕТОДА ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

И. С. Лишанский, О. С. Фомина

Ранее было показано [1, 2], что алкенилциклопропаны (АЦП) при свободно-радикальном иницировании полимеризуются по изомеризационному механизму, первой стадией которого является образование циклопропилкарбинильного радикала (ЦПКР), изомеризирующегося далее с раскрытием цикла в аллилкарбинильный радикал (АКР). При наличии в цикле заместителя, способного стабилизировать образующийся АКР за счет сопряжения, константа скорости изомеризации ЦПКР превосходит константу скорости роста на нем, по крайней мере на два порядка, что приводит к образованию полимера со структурой цепи поли-(пентамера).



где $R_1 = H, CH_3$; $R_2 = H, CH_3$; $X = COOR, CONH_2, C \equiv N$.

Для выяснения зависимости между строением АЦП и их реакционной способностью ранее нами были исследованы конкурирующие реакции свободно-радикального присоединения тиофенола [3], моделирующие стадию иницирования процесса полимеризации. Более исчерпывающая информация может быть получена при исследовании сополимеризации, причем таких пар АЦП, которые различаются лишь одним структурным элементом, что позволит однозначно установить влияние последнего.

Однако при этом становится неприменимым обычный метод исследования — анализ состава сополимера, поскольку различия в элементарном составе АЦП, например этиловых эфиров алкенилциклопропанкарбонных кислот, недостаточно велики, а в наиболее интересных случаях структурных или пространственных изомеров — вообще отсутствуют. Однако состав сополимеров может быть установлен другим способом, а именно, по расходу мономеров в процессе сополимеризации. С этой целью нами был применен метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием внутреннего эталона [4, 5]. Необходимое условие возможности использования метода ГЖХ — отсутствие деполимеризации сополимера в хроматографическом тракте.

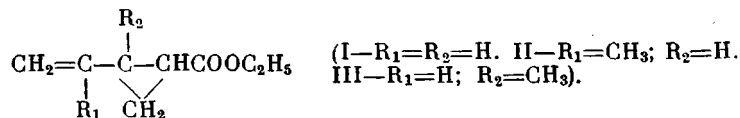
Расчет констант сополимеризации производили по интегральному уравнению Майо — Льюиса с подстановкой в него вместо концентрации мономеров отношений площадей пиков хроматограммы, отвечающих данному мономеру и эталону (пропорциональность концентраций мономера площадям пиков на хроматограмме устанавливали калибровочными опытами):

$$r_2 = \frac{\lg \frac{S_2^0}{S_2^t} - \frac{1}{p} \lg \frac{1 - p \frac{S_1^0}{S_2^0}}{1 - p \frac{S_1^t}{S_2^t}}}{\lg \frac{S_1^0}{S_1^t} + \lg \frac{1 - p \frac{S_1^0}{S_2^0}}{1 - p \frac{S_1^t}{S_2^t}}} \quad (1)$$

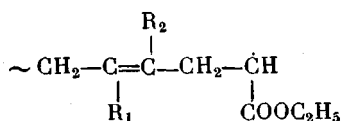
$$p = \frac{1 - r_1}{1 - r_2}$$

(S_1^0 и S_2^0 — отношение площадей пиков мономеров I и II к внутреннему стандарту в исходной смеси; S_1^t и S_2^t — то же, в конечной смеси).

В качестве объектов исследования были выбраны три соединения (I—III) общей формулы



Все три мономера в процессе гомополимеризации образуют полимеры, состоящие исключительно из изомеризованных звеньев, т. е. растущий конец цепи представляет собой АКР, который в существенных чертах идентичен для I, II и III:



Поскольку решающим в поведении свободного радикала является его стабилизация за счет сопряжения (в данном случае перекрывание p -орбитали непарного электрона и π -орбитали группы $\text{C}=\text{O}$), то можно полагать, что реакционная способность АКР, образующихся при вхождении в цепь I, II или III, практически одинакова.

Таким образом, при сополимеризации любой пары, составленной из этих мономеров, мы будем иметь дело с системой два мономера — один радикал. Ситуация будет полностью аналогична случаю модельных конкурирующих реакций присоединения тиофенола, когда два (или более) мономера реагируют с одним типом радикала (тильным). Легко видеть, что константы «перекрестного» и «симметричного» роста становятся попарно равными, т. е. $k_{11} = k_{21}$ и $k_{12} = k_{22}$, что приводит к уравнению «идеальной» сополимеризации ($r_1 \cdot r_2 = 1$). Соответствие опытных данных уравнению идеальной сополимеризации является дополнительным подтверждением предполагаемого механизма процесса.

Сополимеризацию пар I—III и II—III проводили в бензоле при 60°; инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), внутренний эталон для ГЖХ — хлорбензол (ХБ). Предварительными опытами были подобраны условия хроматографирования, обеспечивающие полное разделение компонентов реакционной смеси. Далее было показано, что в процессе хроматографического анализа деполимеризации не происходит.

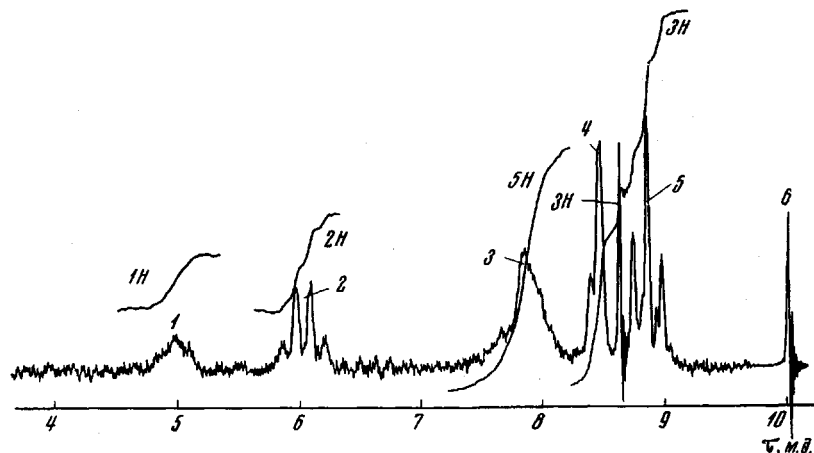


Рис. 1. ЯМР-спектр сополимера II и III (опыт 6, табль 2). Сигналы протонов групп:

1 — —C=C—H ; 2 — $\text{—O—CH}_2\text{—}$; 3 — $\text{C=C—CH}_2\text{—}$ и $\text{—CH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$; 4 — $\text{—CH}_2\text{—C—O—}$;
 5 — C=C—CH_3 ; 6 — $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (интегральные кривые записаны отдельно для сигналов 1, 2, 3 и суммы 4 и 5)

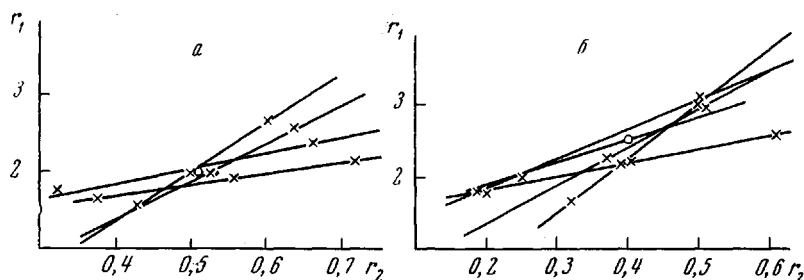


Рис. 2. Определение констант сополимеризации пар I—II (а) и II—III (б) графическим методом Майо — Льюиса

Структуру полученных сополимеров исследовали методом ЯМР-спектроскопии, причем было показано, что цепь сополимера состоит исключительно из изомеризованных звеньев (рис. 1.) На рис. 2 представлено определение констант сополимеризации по графическому методу Майо — Льюиса, в табл. 1 — значения полученных констант.

Таблица 1
 Константы сополимеризации

| M_1 | M_2 | r_1 | r_2 | $r_1 \cdot r_2$ |
|-------|-------|-----------------|----------------|-----------------|
| I | II | $0,51 \pm 0,06$ | $1,97 \pm 0,1$ | $0,99 \pm 0,14$ |
| II | III | $2,5 \pm 0,25$ | $0,42 \pm 0,1$ | $1,0 \pm 0,4$ |
| I | III | $1,27 \pm 0,25$ | $0,84 \pm 0,1$ | $1,07 \pm 0,4$ |

Из приведенных данных для пар I—II и II—III следует, что примененный метод дает результаты, удовлетворительно согласующиеся с ожидаемыми на основе вышеприведенных соображений о реакционной способности изомерных АКР. В табл. 1 приведены также величины констант сополимеризации для пары I—III, полученные не прямым методом, а путем пересчета.

Для исследованных нами соединений I—III, образующих при вхождении в цепь одинаковый по реакционной способности АКР, справедливы

равенства: $k_{11} = k_{21} = k_{31}$, $k_{13} = k_{23} = k_{33}$ и $k_{12} = k_{22} = k_{32}$. Непосредственно из эксперимента (сополимеризация пар I—II и II—III) определены отношения k_{11} / k_{12} , k_{22} / k_{21} , k_{22} / k_{23} и k_{33} / k_{32} . Константы сополимеризации для пары I—III могут быть рассчитаны следующим образом:

$$\frac{k_{11}}{k_{13}} = \frac{k_{11}}{k_{23}} = \frac{k_{11} \cdot k_{22}}{k_{22} \cdot k_{23}} = \frac{k_{11} \cdot k_{22}}{k_{12} \cdot k_{23}} = 0,51 \cdot 2,5 = 1,27$$

$$\frac{k_{33}}{k_{31}} = \frac{k_{23}}{k_{21}} = \frac{k_{23} k_{22}}{k_{22} k_{21}} = \frac{k_{33} \cdot k_{22}}{k_{32} k_{21}} = 0,42 \cdot 1,97 = 0,84$$

Константы сополимеризации при одинаковой реакционной способности растущего радикала могут быть рассчитаны и по уравнению, аналогичному формуле Ингольда — Смита для конкурирующих реакций:

$$r_1 = \lg \frac{[M_1]_t}{[M_1]_0} / \lg \frac{[M_2]_t}{[M_2]_0} \quad (2)$$

Легко показать, что дифференциальное уравнение Майо — Льюиса сводится к уравнению (2) при условии $r_1 \cdot r_2 = 1$. Константы сополимеризации, вычисленные по этой формуле, близки к полученным при использовании интегрального уравнения Майо — Льюиса (например, для пары I—II $r_1 = 0,52 \pm 0,03$; $r_2 = 1,92 \pm 0,03$). Это еще раз подтверждает, что реакционная способность растущих радикалов в исследуемых системах одинакова, а различие в константах сополимеризации обусловлено различающейся реакционной способностью двойной связи в I—III.

Следовательно, сополимеризацию таких мономеров можно рассматривать как частный случай конкурирующих реакций свободно-радикального присоединения.

Сопоставление приведенных выше констант сополимеризации и полученных ранее [3] констант относительной реакционной способности АЦП в модельной реакции присоединения тиофенола приведено ниже:

| | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Константы сополимеризации | $\frac{k_{11}}{k_{13}} = 1,27$ | $\frac{k_{11}}{k_{12}} = 0,51$ | $\frac{k_{33}}{k_{32}} = 0,42$ |
| Константы относительной реакционной способности | $\frac{k_I}{k_{III}} = 1,06$ | $\frac{k_I}{k_{II}} = 0,315$ | $\frac{k_{III}}{k_{II}} = 0,25$ |

Наличие лишь симбатности обоих рядов, но не совпадение констант сополимеризации с константами относительной реакционной способности объясняется, по-видимому, различием в полярности АКР и тиофенольного радикала.

Таблица 2

Условия сополимеризации и данные анализа
(Температура 60°, растворитель — бензол (3 г), хлорбензол — 0,3 г, ДАК — $5 \cdot 10^{-3}$ г).

| Опыт, № | Отношение площадей пиков на хроматограмме (исходная смесь) | | | Продолжительность опыта, мин | Конверсия на смесь мономеров, % | Отношение площадей пиков на хроматограмме (конечная смесь) | | |
|---------|--|--------|--------|------------------------------|---------------------------------|--|--------|--------|
| | I:XB | II:XB | I:II | | | I:XB | II:XB | I:II |
| 1* | 2,75 | 2,60 | 1,06 | 120 | 20 | 2,35 | 1,94 | 1,21 |
| 2 | 4,31 | 1,92 | 2,20 | 150 | 32 | 3,24 | 1,11 | 2,95 |
| 3 | 2,67 | 3,81 | 0,70 | 120 | 19,5 | 2,31 | 2,91 | 0,80 |
| 4 | 3,41 | 1,33 | 2,50 | 90 | 20 | 2,9 | 0,96 | 3 01 |
| | II:XB | III:XB | III:II | | | II:XB | III:XB | III:II |
| 5 | 3,80 | 2,40 | 0,63 | 200 | 40 | 1,90 | 1,77 | 0,93 |
| 5 | 3,76 | 3,97 | 1,05 | 200 | 34 | 2,22 | 3,50 | 1,58 |
| 7 | 2,77 | 4,38 | 1,58 | 150 | 14,3 | 2,16 | 3,97 | 1,84 |
| 8** | 2,48 | 5,69 | 2,29 | 180 | 25,8*** | 1,34 | 4,72 | 3,53 |
| 9 | 0,75 | 4,79 | 6,39 | 150 | 15,7 | 0,55 | 4,02 | 7,22 |

* Для выделенного сополимера $[\eta] = 0,47$ (при 25° в толуоле). ** $[\eta] = 0,55$ (при 25° в толуоле). *** Конверсия, определенная по выходу сополимера — 24,6% на смесь II и III.

Данные об относительной реакционной способности исследованных мономеров, полученные в опытах по сополимеризации и в модельных реакциях, могут быть объяснены на основе известных представлений [6] о том, что реакционная способность двойной связи определяется уровнем стабилизации образующихся при этом радикалов. Так, третичный радикал, образующийся из II, более стабилизирован, чем вторичные радикалы, образующиеся из I и III, чем и можно объяснить большую реакционную способность II. Некоторое различие реакционной способности I и III может быть объяснено либо меньшей величиной сверхсопряжения в случае III, либо стерическими препятствиями, создаваемыми метильной группой в цикле, при передаче сопряжения между двумя ненасыщенными группами через трехчленный цикл [7].

Влияние на реакционную способность пространственного расположения заместителей в цикле (I, II и III существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров) будет рассмотрено в специальном сообщении.

Экспериментальная часть

Калибровочная кривая для определения пропорциональности концентраций мономеров площадям пиков на хроматограмме (рис. 3) была получена при хроматографировании смесей с известным весовым составом II и III (II : III = 0,345; 0,575; 1,025; 1,875; 2,62).

Хроматографированием раствора 1 г смеси II и III и 0,3 г ХБ в 1 мл бензола и такого же раствора с добавкой 0,15 г сополимера II и III показало, что отношение площадей пиков II и III к площади пика ХБ не меняется, что исключает деполимеризацию в хроматографическом тракте.

Сополимеризацию проводили в тренированных ампулах, предварительно анализируя исходную смесь (без инициатора) методом ГЖХ. После опыта ампулу охлаждали до -70° , вскрывали и реакционную смесь подвергали ГЖХ-анализу.

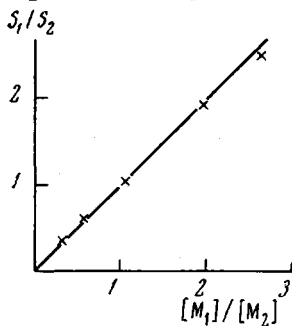


Рис. 3. Калибровочный график для определения пропорциональности между концентрациями II и III и площадями соответствующих пиков на хроматограмме

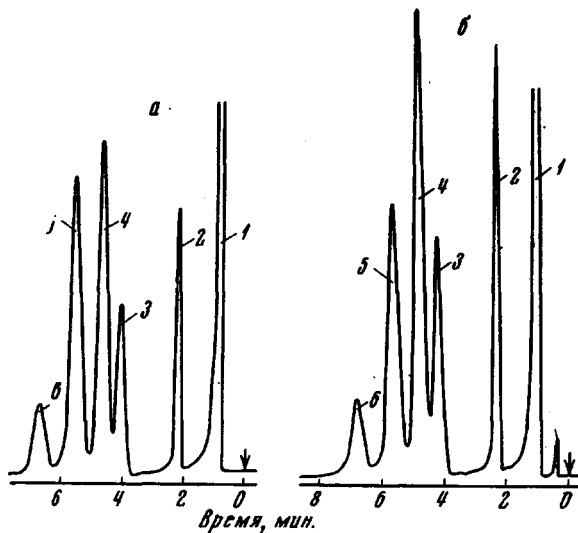


Рис. 4. Хроматограммы: а — исходная смесь, б — конечная смесь (опыт 6, табл. 2):

1 — бензол; 2 — хлорбензол; 3, 4 — стереоизомеры III; 5, 6 — стереоизомеры II

Условия ГЖХ. Для смеси II и III — неподвижная фаза 10 вес.% трицианэтоксипропана на ИНЗ-600 (диаметр 0,25—0,50 мм), длина колонки 2 м, температура 124° , скорость газа-носителя (гелия) — 60 мл/мин. Хроматограф — «Цвет-1», де-

тектор — по теплопроводности. Площади пиков определяли как произведение удерживаемого объема вещества на высоту пика [8].

Для смеси I и II — неподвижная фаза 6% диоктилсебацата на ИНЗ-600 (диаметр 0,25—0,50 мм), длина колонки 2 м, температура 130°, скорость газа-носителя — 50 мл/мин. Площади пиков определяли взвешиванием.

Условия проведения сополимеризации и данные анализов приведены в табл. 2, типичные хроматограммы исходной и конечной смесей — на рис. 4.

Выводы

1. С использованием метода газожидкостной хроматографии исследована сополимеризация этилового эфира 2-изопропенилциклопропанкарбоновой кислоты с этиловыми эфирами 2-винил- и 2-винил-2-метилциклопропанкарбоновых кислот.

2. Показано, что образующийся по изомеризационному механизму аллилкарбинильный радикал для всех исследованных мономеров обладает одинаковой реакционной способностью, что позволяет использовать для расчета констант сополимеризации уравнение «идеальной» сополимеризации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. Ф. Федорова, А. С. Хачатуров, *Высокомолек. соед.*, 7, 966, 1965.
2. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. И. Жеребецкая, А. С. Хачатуров, *Высокомолек. соед.*, А9, 1895, 1967.
3. И. С. Лишанский, Н. Д. Виноградова, А. М. Гулиев, А. Г. Зак, А. Б. Звягина, О. С. Фомина, А. С. Хачатуров, *Докл. АН СССР*, 179, 882, 1968.
4. M. Honai, *Chem. High Polymers, Japan*, 23, 559, 1966.
5. A. Giyot, J. Guillot, *J. Chim. Phys.*, 61, 1434, 1964.
6. X. C. Багдасарьян, *Теория радикальной полимеризации*, изд-во «Наука», 1966.
7. K. Ichikawa, O. Iton, T. Kawamura, M. Fujiwara, *Bull. Inst. Chem. Res.*, 43, 213, 1965.
8. А. А. Жуховский, Н. М. Туркельтауб, *Газовая хроматография*, Гостехиздат, 1962, стр. 250.

COPOLYMERIZATION IN SYSTEM «TWO MONOMERS — ONE RADICAL» STUDIED BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

I. S. Lishanskii, O. S. Fomina

Summary

Copolymerization of ethyl ester of 2-isopropenylcyclopropanecarboxylic acid with ethyl esters of 2-vinyl- and 2-methyl-2-vinylcyclopropanecarboxylic acids has been studied. Allylcarbinyl radical arising as the result of three membered ring opening has equal reactivity to all three monomers. Thus the copolymerization is an example of ideal copolymerization.