

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 8

УДК 541.64:678.674.678-1

РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

С. Н. Новиков, Л. И. Данилина, А. Н. Праведников

Малеиновый ангидрид (МА) сополимеризуется с алкилвиниловыми эфирами по свободнорадикальному механизму, образуя сополимеры с чередующимися мономерными звеньями [1]. Ряд авторов связывает явление чередования мономерных звеньев со стабилизацией переходного состояния реакций мономера I с полимерным радикалом, оканчивающимся мономерным звеном II, и мономера II с полимерным радикалом, оканчивающимся мономерным звеном I [2—4]. Однако существует и другая версия, согласно которой чередование обусловлено тем, что между мономерами имеет место донорно-акцепторное взаимодействие, в результате которого мономеры попарно входят в полимерную цепочку [5, 6]. Ранее было показано, что МА и винилбутиловый эфир (ВБЭ) сополимеризуется при воздействии на их смесь излучения с длиной волны, соответствующей частоте колебаний при переносе электрона в комплексе, образуемом этими мономерами [7]. В настоящей работе предпринята попытка найти корреляцию между комплексообразованием и скоростью сополимеризации этих мономеров в различных растворителях.

Экспериментальная часть

Очистка мономеров и растворителей. МА перекристаллизовывали из сухого хлороформа и перегоняли в токе сухого аргона. Непосредственно перед проведением опыта МА перегоняли вторично. ВБЭ многократно промывали водой, сушили K_2CO_3 , кипятили с обратной флегмой над металлическим Na и перегоняли в токе сухого аргона. Бензол встряхивали с конц. H_2SO_4 , промывали водой, сушили $CaCl_2$, металлическим Na и перегоняли. Хлороформ многократно промывали водой, сушили $CaCl_2$ и перегоняли. Тетрагидрофуран (ТГФ) сушили $CaCl_2$, металлическим Na и перегоняли над Na в токе сухого аргона. Метилэтилкетон (МЭК) обрабатывали насыщенным раствором K_2CO_3 , перегоняли, сушили безводным K_2CO_3 и вновь перегоняли в токе сухого аргона. Ацетонитрил (АН) перегоняли над P_2O_5 в атмосфере сухого аргона. Диметилформамид (ДМФА) и диметилацетамид (ДМАА) сушили P_2O_5 , перегоняли на ректификационной колонке, сушили CaH_2 и вновь перегоняли при пониженном давлении. Диметилсульфоксид (ДМСО) кипятили над CaH_2 с обратной флегмой и перегоняли при пониженном давлении. Мономеры и растворители до их применения хранили в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона или в вакууме.

Для проведения сополимеризации требуемое количество мономеров, растворителя и инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты дозировали в стеклянные ампулы, многократным последовательным замораживанием и плавлением при остаточном давлении 10^{-3} мм удаляли растворенный в смесях воздух; ампулы запаивали и помещали в термостат с температурой 60° . Сополимеры осаждали бензolem в присутствии гидрохинона, промывали диэтиловым эфиром и сушили при 50° и пониженном давлении до постоянного веса.

При сравнении скоростей полимеризации стирола в бензole и ДМСО и сополимеризации стирола с МА в тех же растворителях применяли дилатометрический метод измерения скорости полимеризации.

Спектроскопические измерения проводили на спектрофотометре СФ-4 в стандартных кварцевых кюветах толщиной 10 м.м.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены условия и результаты опытов по сополимеризации МА и ВБЭ в восьми растворителях различной полярности. Конверсия мономеров заметно уменьшается при увеличении диэлектрической проницаемости растворителей. Этот эффект не может быть вызван различной скоростью инициирования полимеризации в разных средах, так как специальными

Таблица 1

Сополимеризация маленинового ангидрида с винилбутиловым эфиром * и стирола с метилметакрилатом ** в различных растворителях

Растворитель	Диэлектрическая постоянная растворителя	Конверсия при сополимеризации маленинового ангидрида с винилбутиловым эфиром, %	Конверсия при сополимеризации стирола с метилметакрилатом, %
Бензол	2,3	86,5	8,5
Хлороформ	4,8	73,5	9,7
ТГФ	7,6	44,5	8,2
МЭК	18,5	32,0	8,1
АН	37,5	1,0	8,4
ДМФА	36,7	0	—
ДМАА	37,8	0	—
ДМСО	48,0	0	—

* Концентрация каждого из мономеров составляет 1,5 моль/л; концентрация инициатора 0,5% от суммарного веса мономеров; 60°, 15 мин.

** Концентрация стирола и метилметакрилата 2,0 моль/л; концентрация инициатора 0,5% от суммарного веса мономеров; 60°, 3 часа. Сополимеризацию в ДМФА, ДМАА и ДМСО не проводили.

опытами было показано, что скорость сополимеризации стирола с метилметакрилатом в тех же растворителях, инициированная динитрилом азотизомасляной кислоты, практически одинакова (табл. 1). При проведении сополимеризации в бензоле и хлороформе сополимер выпадает из раствора и это может отразиться на скорости процесса сополимеризации, однако, довольно четкая симбатность конверсии мономеров и полярности растворителей наводит на мысль о том, что причина влияния растворителей на скорость сополимеризации связана с взаимодействием типа растворитель — реагенты, а не только с изменением фазового состояния системы. Кроме того, в остальных растворителях реакционная смесь в процессе сополимеризации остается гомогенной.

УФ-спектры растворов смесей МА и ВБЭ во всех растворителях, за исключением ДМФА, ДМАА и ДМСО, содержат полосу поглощения, отсутствующую в спектрах каждого мономера в соответствующих растворителях и лежащую в более длинноволновой области спектра, чем полосы поглощения мономеров (рис. 1). Это поглощение обусловлено образованием комплекса с переносом заряда между мономерами. Попытка определить константу равновесия комплекса (K_p) и оценить ее изменение в зависимости от характера среды методом Бенеши — Гильдебранда оказалась неудачной, что, по-видимому, связано с малыми значениями K_p . Во всех случаях

прямые, выражающие зависимость $\frac{[C]_{\text{акцеп}}}{D} \text{ от } \frac{1}{[C]_{\text{донора}}}$, проходят

через начало координат и имеют приблизительно одинаковый наклон. Поэтому влияние растворителей на K_p (точнее на произведение $K_p \cdot \epsilon$, где ϵ — коэффициент экстинкции комплекса) было оценено посредством метода, применявшегося в [6] при исследовании комплекса МА с *n*-диоксном.

Поглощение комплексом излучения определенной длины волны можно выразить уравнением:

$$D = K_p \epsilon_1 C_1 C_2 + K_p' \epsilon_2 C_1^m C_2^n,$$

здесь D — оптическая плотность, K_p и K_p' — константы равновесия комплексов эквимолярного и неэквимолярного состава, ϵ_1 и ϵ_2 — коэффициенты экстинкции этих комплексов, C_1 и C_2 — концентрации донора и акцептора.

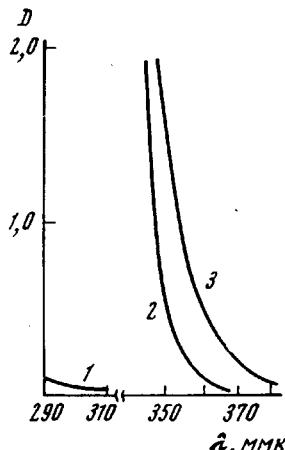


Рис. 1

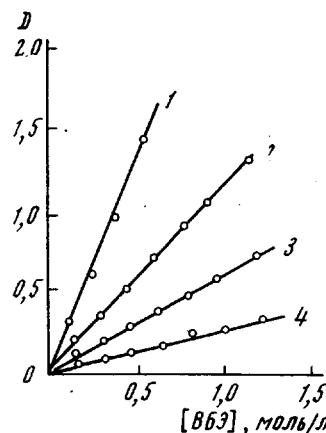


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры:

1 — раствор ВБЭ в бензоле, 0,65 моль/л;
2 — раствор МА в бензоле, 0,65 моль/л;
3 — раствор МА (0,65 моль/л) + ВБЭ (0,65 моль/л) в бензоле

Рис. 2. Изменение оптической плотности раствора МА и ВБЭ в хлороформе в зависимости от концентрации ВБЭ при постоянной концентрации МА. Длина волны: 1 — 350, 2 — 360; 3 — 370, 4 — 380 мкм

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности поглощения излучения с длиной волны 350, 360, 370 и 380 мкм от концентрации ВБЭ при постоянной концентрации МА в хлороформе. Линейный характер этой зависимости указывает на образование комплекса только эквимолярного состава. Такой же характер имеет эта зависимость для растворов смесей МА

Таблица 2

Значения $K_p \cdot \epsilon$ для комплекса малеинового ангидрида с винилбутиловым эфиром в различных растворителях *

Растворитель	Диэлектрическая постоянная	Величина $K_p \cdot \epsilon$, л/моль ² см			
		длина волны поглощаемого излучения, мкм			
		350	360	370	380
Хлороформ	4,8	3,660	1,540	0,855	0,367
ТГФ	7,6	0,640	0,400	0,168	—
МЭК	18,5	0,540	0,310	—	—

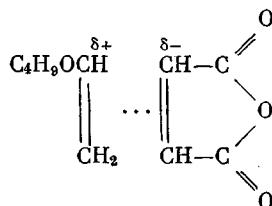
* Измерения $K_p \cdot \epsilon$ в АН, ДМФА, ДМАА и ДМСО не проводили из-за очень малой степени поглощения в этих растворителях.

и ВБЭ в ТГФ и МЭК. По наклону прямых на рис. 2 и аналогичных зависимостей для растворов в ТГФ и МЭК рассчитали величины произведений $K_p \cdot \epsilon$ комплекса МА — ВБЭ. Рассчитанные значения приведены в табл. 2.

Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает, что растворители одинаковым образом влияют на скорость сополимеризации МА с ВБЭ и на обра-

зование комплекса с переносом заряда между этими мономерами. Увеличение полярности растворителя уменьшает как скорость сополимеризации, так и величину $K_p \cdot \varepsilon$, качественно характеризующую степень комплексообразования в каждом из растворителей.

Таким образом можно полагать, что комплексование мономеров имеет непосредственное отношение к процессу образования сополимера. По-видимому, молекулярный комплекс



обладает гораздо большим средством к полимерному радикалу, чем каждый из исходных мономеров, и это оказывает существенное влияние на скорость роста полимерной цепи. В таком случае зависимость скорости сополимеризации от характера среды определяется влиянием растворителей на комплексование мономеров. При этом, конечно, не следует исключать возможности влияния на скорость сополимеризации таких факторов, как комплексообразование полимерного радикала с растворителем [8] и с мономерами.

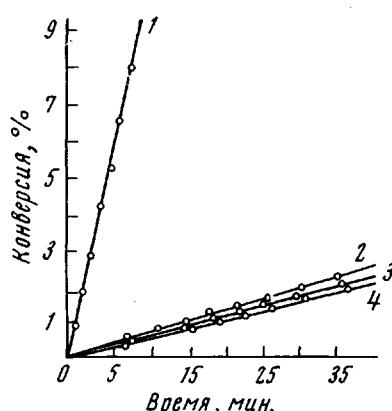


Рис. 3. Скорости полимеризации стирола и сополимеризации стирола с МА в бензоле и ДМСО. Концентрация каждого мономера 2,5 моль/л; концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,5% от веса мономеров, 60°:

1 — стирол + МА в бензоле; 2 — стирол в бензоле; 3 — стирол в ДМСО; 4 — стирол + МА в ДМСО

Сополимеризация ВБЭ с МА в полярных аprotонных растворителях (ДМФА, ДМАА и ДМСО) в выбранных нами условиях не происходит (табл. 1). В этих же растворителях методом УФ-спектроскопии не удалось обнаружить образования комплексов МА с ВБЭ. Однако поскольку нет оснований полагать, что в процессе сополимеризации МА с ВБЭ способны участвовать только комплексно связанные молекулы мономеров, представлялось интересным выяснить причину подавления сополимеризации в ДМФА, ДМАА и ДМСО. С этой целью было проведено сравнение скоростей сополимеризации стирола с МА в бензоле и ДМСО, а также сравнение скоростей

полимеризации стирола в этих же растворителях. Было установлено, что скорости полимеризации стирола в бензоле и ДМСО практически одинаковы, в связи с чем можно сделать вывод, что ДМСО не оказывает ингибирующего действия на процесс радикальной полимеризации. Вместе с тем, скорость сополимеризации стирола с МА в бензоле гораздо выше, чем в ДМСО (рис. 3). Более того, скорость сополимеризации стирола с МА в ДМСО близка к скорости полимеризации стирола, а ИК-спектр образующегося при этом полимерного продукта, идентичен ИК-спектру полистирола. По-видимому, ДМСО взаимодействует с МА и препятствует сополимеризации его со вторым мономером. Поскольку ВБЭ, в отличие от стирола, не образует гомополимера при радикальном инициировании, попытка провести сополимеризацию МА с ВБЭ в ДМСО не приводит к образованию полимерного продукта. Вероятно, что подобным же образом можно объяснить результаты попыток проведения сополимеризации МА с ВБЭ в ДМФА и ДМАА.

Выходы

Различные растворители одинаково влияют на скорость сополимеризации малеинового ангидрида с винилбутиловым эфиrom и на образование комплекса с переносом заряда между этими мономерами. На основании этого высказано предположение, что комплекс с переносом заряда принимает участие в процессе сополимеризации, причем скорость его присоединения к полимерному радикалу выше, чем скорость присоединения каждого из исходных мономеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Seymour, F. K. Harris, J. Branum, Industr. and Engng Chem., **41**, 1509, 1949.
2. C. C. Price, J. Polymer Sci., **1**, 83, 1946.
3. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., **2**, 101, 1947.
4. C. Wolling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstrin, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948.
5. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Proc. Roy Soc., A212, 96, 1952.
6. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., **89**, 205, 1965.
7. С. Н. Новиков, Р. А. Каражанов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **B9**, 8, 1967.
8. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromolek. Chem., **68**, 249, 1963.

ROLE OF COMPLEXATION AT COPOLYMERIZATION OF MALEIC ANHYDRIDE WITH VINYLBUTYL ETHER

S. N. Novikov, L. T. Danilina, A. N. Pravednikov

Summary

Effects of solvents with varies polarity on the rate of copolymerization of maleic anhydride with vinylisobutyl ether initiated with azo-*bis*-isobutyronitrile and on the charge transfer complexes between the monomers have been studied. Similar solvent effect on both parametrs proves participation of the complexes in the copolymerization.
