

УДК 541.64 : 547.315.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
«ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ» СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ДИМЕТИЛБУТАДИЕНОМ

И. Л. Стояченко, Г. С. Георгиев, В. Б. Голубев,
В. П. Зубов, В. А. Кабанов

Известно, что при сополимеризации мономеров, один из которых обладает повышенной акцепторной, а другой — повышенной донорной способностью, образуются сополимеры с ярко выраженной тенденцией к правильному чередованию мономерных звеньев. Механизм этого процесса остается дискуссионным.

Одна из существующих точек зрения [1—3] заключается в том, что пара мономеров образует комплекс, реакционная способность которого выше реакционной способности каждого из мономеров в отдельности, так что реакцию можно рассматривать как гомополимеризацию комплекса (попарное присоединение мономеров).

Согласно другой точке зрения [4—6], рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения мономерных звеньев к растущему радикалу, а правильное чередование мономерных звеньев в сополимере объясняется существенно большими значениями констант перекрестного роста цепи по сравнению со значениями соответствующих констант гомоприсоединения каждого из мономеров, например вследствие проявления «полярных эффектов» (поочередное присоединение мономеров).

Нами изучен механизм «чредующейся» сополимеризации малеинового ангидрида (МА) с диметилбутадиеном (ДМБД). В этой системе, где один из компонентов — МА — является сильным акцептором, а второй — ДМБД — проявляет заметные донорные свойства, можно было ожидать образования полимера с правильным чередованием мономерных звеньев [7, 8]. Так как одни кинетические данные не дают возможности сделать выбор между двумя указанными альтернативными механизмами, в данной работе, наряду с кинетическим изучением сополимеризации при комнатной температуре, было предпринято исследование низкотемпературной радиационной пост-полимеризации указанных мономеров с регистрацией образующихся при этом радикалов методом ЭПР.

Экспериментальная часть

Технический ДМБД сушили в течение трех дней над прокаленной Al_2O_3 . Высушенный продукт многократно перегоняли в токе аргона. МА очищали возгонкой в токе аргона при 60° . Циклогексанон очищали перегонкой под вакуумом. Диэтиловый эфир и инициаторы очищали обычными методами.

Кинетику жидкофазной сополимеризации МА и ДМБД в циклогексаноне исследовали дилатометрическим методом. Раствор мономеров перед опытом дегазировали путем замораживания в жидким азотом с последующей откачкой до давления $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Реакцию сополимеризации инициировали фотохимическим разложением динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Полимер выделяли осаждением из реакционной смеси эфиром, очищали многократным переосаждением из циклогексанона в эфир. Состав

сополимера определяли элементным анализом. Относительные активности (константы сополимеризации r_1 и r_2) мономеров рассчитывали по формулам, приведенным в [9].

Образцы для изучения низкотемпературной сополимеризации готовили осторожным растворением МА в ДМБД при 40–45°. Раствор мономеров в циклогексаноне имеет интенсивную желтую окраску, что указывает на образование донорно-акцепторных комплексов между исходными мономерами. Растворение проводили в ампуле для ЭПР-измерений, изготовленной из стекла «Луч». Раствор дегазировали путем замораживания и откачки до $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Замороженный раствор МА в ДМБД представляет собой прозрачное стекло. Инициирование полимеризации проводили путем облучения полученного стеклообразного раствора γ -лучами на источнике Co^{60} при температуре жидкого азота. Доза облучения составляла 2 Мрад. Спектры ЭПР записывали на спектрометре JES-P-10 в интервале температур -196° — -60° . Количество радикалов определяли двойным интегрированием спектра.

Результаты и их обсуждение

Жидкофазная сополимеризация МА и ДМБД. Во всех опытах состав сополимера МА и ДМБД оказался одинаковым и в пределах ошибки опыта не отличающимся от эквимольного (рис. 1, кривая 1). ИК-спектры полученных сополимеров также идентичны. Рассчитанные значения r_1 и r_2

в пределах ошибки опыта оказались равными нулю ($r_1 = -0,037 \pm 0,059$, $r_2 = -0,021 \pm 0,038$). Кривая 2 имеет максимум при эквимольном соотношении мономеров (рис. 1).

Обе указанные особенности характерны для систем, сополимеризация в которых приводит к образованию чередующихся сополимеров.

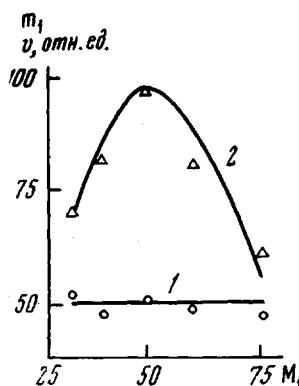
Таким образом, в результате сополимеризации МА и ДМБД образуется полимер с правильным чередованием мономерных звеньев.

Спектры ЭПР γ -облученной при -196° стеклообразной системы МА — ДМБД. Спектр ЭПР γ -облученной при -196° стеклообразной системы МА — ДМБД состава 1 : 1 является результатом наложения спектра радикала аллильного типа ($\Delta H_p \approx 16$ э) и трехкомпонентного спектра с $\Delta H_p \approx 5,8$ э (рис. 2, а). Аналогичный трехкомпонентный спектр (рис. 2, б) возникает при радиолизе замороженных стеклообразных растворов МА в циклогексаноне или полиоксиэтилене. Этот

Рис. 1. Зависимость состава сополимера (1) и скорости сополимеризации (2) от состава исходной мономерной смеси M_1 — МА в исходной смеси, %, m_1 — МА в сополимере, %

спектр был приписан анион-радикалу МА, который может образоваться при облучении систем, содержащих МА, вследствие захвата акцепторными молекулами МА термализованных электронов. Спектр такого анион-радикала должен быть триплетом с соотношением интенсивностей компонент 1 : 2 : 1 от двух структурно эквивалентных атомов водорода. Анион-радикал МА является сопряженной системой, и неспаренный электрон в нем делокализован по семи центрам. Поэтому электронная плотность на атомах углерода 1 и 2 не может быть значительной, и константа сверхтонкого расщепления на протонах по порядку величины должна соответствовать константам расщепления в других сопряженных системах (ΔH_p ион-радикала бензола — 3,75 э, циклооктатетраена — 3,21 э, бензосемихинона — 3,27 э [10]). Квантово-механический расчет ион-радикала МА в приближении Хюккеля с параметрами, рекомендованными в [11], привел к значению $\Delta H_p = 6,75$ э, что подтверждает сделанные предположения.

Однако в экспериментальном спектре (рис. 2, б) соотношение интенсивностей компонент триплетного спектра отличается от ожидаемого для анион-радикала МА, зависит от условий эксперимента, и в ряде случаев приближается к соотношению 1 : 1 : 1, которое вообще не может иметь ме-



ста для триплета от атомов водорода. Можно было предполагать, что такое отклонение соотношения интенсивностей компонент триплета от ожидаемого связано с наложением на него дублетного спектра с близким g -фактором и константой расщепления примерно вдвое большей, чем у триплета.

Оказалось, что такой дублетный спектр ($\Delta H_p = 10,5 \text{ э}$) в чистом виде (рис. 2, α) можно наблюдать при разогревании фотолизированной при -196° системы МА — перекись бензоила — полиоксиэтилен — циклогексанон. При нагревании этой системы происходит переход исходного бензо-

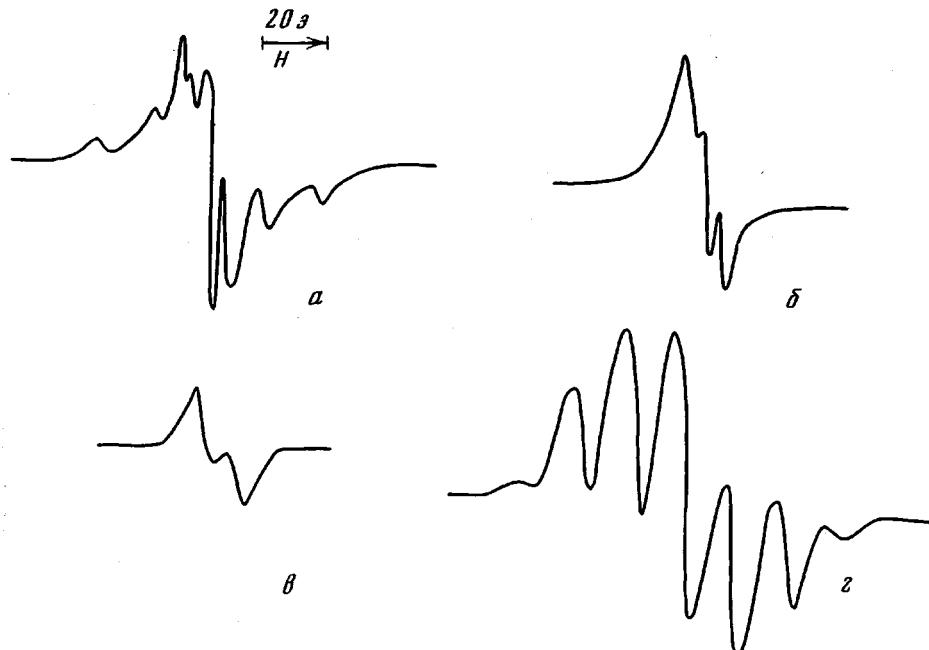
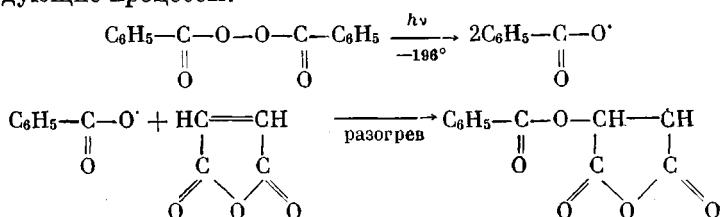
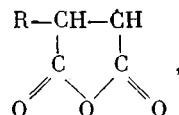


Рис. 2. Спектры ЭПР γ -облученной при -196° системы МА — ДМБД (α); анион-радикала роста МА (β); радикала роста МА (γ) и ДМБД (δ)

атного радикала, спектр которого наблюдается при температуре жидкого азота, в радикал, дающий дублетный спектр ЭПР. Общая интенсивность спектра при этом практически не меняется. Очевидно, что при этом имеют место следующие процессы:



Таким образом, дублетный спектр, налагающийся на тройчатый анион-радикал МА (рис. 2, α), следует приписать радикалу МА



который возникает в результате присоединения образующихся в ходе облучения активных радикалов по двойной связи МА. Такой спектр можно объяснить, если предположить, что расщепление на β -протоне незначи-

тельно. Это может быть связано с тем, что связь $C_p - H_p$ лежит в плоскости, перпендикулярной оси орбитали неспаренного электрона или отклоняется от нее на угол, меньший 20° .

В γ -облученной системе МА – ДМБД чистый дублетный спектр радикала роста МА также может наблюдаться при разогреве системы до -70° .

Наконец, проявляющийся в суммарном спектре радикал аллильного типа ($\Delta H_p = 16 \text{ э}$) соответствует известному спектру радикала ДМБД [12]. В чистом виде (рис. 2, г) этот спектр наблюдается при разогревании γ -облученной системы МА – ДМБД, содержащей избыток ДМБД.

Таким образом, в спектре γ -облученной стеклообразной системы МА – ДМБД при -196° обнаруживаются спектры трех парамагнитных частиц; радикалов роста ДМБД и МА и анион-радикала МА.

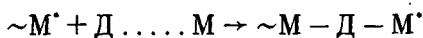
Исследование сополимеризации МА и ДМБД при низких температурах. Как уже указывалось, основной задачей данной работы является выяснение механизма чередующейся сополимеризации МА и ДМБД. Необходимо было, в частности, установить, является ли присоединение мономеров к концу растущей цепи попарным, или мономеры присоединяются поочередно.

В γ -облученном образце МА и ДМБД содержатся достаточно активные радикалы двух типов – радикалы МА (M^\cdot) и радикалы ДМБД (D^\cdot).

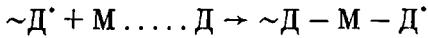
Можно было ожидать, что при разогревании облученной системы должна начаться полимеризация, активными центрами которой являются накопленные при облучении радикалы M^\cdot и D^\cdot (анион-радикалы МА, как будет показано ниже, неактивны в полимеризации). Действительно, после разогревания

Рис. 3. Зависимость общего количества радикалов (1) и радикалов роста ДМБД (2) от температуры при разогревании облученной мономерной смеси

γ -облученных образцов смесей МА и ДМБД с соотношением компонентов 1 : 1 и 2,3 : 1 из них были выделены сополимеры, ИК-спектры которых были тождественны спектрам сополимеров, полученных в растворе. Элементный анализ их показал, что состав этих сополимеров соответствует эквимольному содержанию мономерных звеньев. Таким образом, в ходе низкотемпературной радиационной пост-сополимеризации, как и при жидкофазной сополимеризации, образуется сополимер с правильным чередованием мономерных звеньев. Если рост цепи при сополимеризации происходит путем присоединения к концевому радикалу бинарного донорно-акцепторного комплекса $D \dots M$ (попарное присоединение), то возможны следующие процессы:



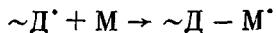
или



В результате таких реакций радикалы каждого мономера переходят в радикалы того же мономера; число радикалов обоих типов должно либо оставаться постоянным, либо, если имеет место частичная рекомбинация, только уменьшаться.

Если происходит последовательное присоединение мономеров, то возможны два случая.

1. Если эффективные кинетические константы реакций



мало отличаются друг от друга, то должна наблюдаться картина, мало отличимая от случая попарного присоединения, и выбор между двумя механизмами был бы затруднителен.

2. Если эффективные кинетические константы этих реакций различны, то при повышении температуры в какой-то момент времени начнется одна из этих реакций. В таком случае следует ожидать относительного или даже абсолютного увеличения количества одного из радикалов.

Из рис. 3 видно, что с ростом температуры общее число радикалов падает. Особенно резко гибель радикалов сказывается выше температуры расстекловывания смеси (-98° по термографическим данным), так как здесь происходит резкое уменьшение вязкости системы.

Если бы происходило попарное присоединение мономеров, то, как уже отмечалось, изменение числа радикалов каждого вида (D^\cdot и M^\cdot) должно было бы повторить ход изменения общего числа радикалов. Однако график изменения числа радикалов ДМБД (D^\cdot) имеет совершенно иной вид (рис. 3, кривая 2).

До -130° количество радикалов D^\cdot также уменьшается. Здесь происходит только гибель этих радикалов. При более высоких температурах скорость гибели уменьшается, и выше -120° количество аллильных радикалов D^\cdot возрастает как относительно, так и абсолютно. Пройдя через максимум ($\approx -105^\circ$), количество аллильных радикалов резко падает выше температуры расстекловывания смеси.

Замедление падения, а затем увеличение абсолютного количества радикалов роста D^\cdot в определенном интервале температур на фоне падения общего числа радикалов, в соответствии со сказанным выше, может быть объяснено только тем, что выше -130° параллельно с гибелю радикалов роста ДМБД начинает идти процесс присоединения к радикалу МА молекулы ДМБД. При этом радикалы МА переходят в радикалы ДМБД, что и приводит к увеличению их числа.

Этот процесс, фиксируемый методом ЭПР, охватывает лишь незначительное число элементарных актов (порядка числа радикалов), поскольку термографические исследования показали отсутствие заметного тепловыделения в этом интервале температур. Активная полимеризация, захватывающая заметные количества вещества, по данным термографии, происходит выше температуры расстекловывания смеси (-98°). Но при этих же температурах происходит быстрая гибель радикалов. Это обстоятельство и определяет относительно низкий выход сополимера после размораживания смеси (3–5%).

В интервале -80 – -60° в основном регистрируется дублетный спектр радикала роста МА. Причина этого, по-видимому, заключается в следующем. После расстекловывания часть МА кристаллизуется и выпадает в осадок, что заметно визуально и отмечается экзотермическим пиком на термограмме. Одновременно с МА в осадок выпадает нерастворимый в смеси мономеров сополимер, и таким образом дальнейший рост цепи происходит при значительном избытке МА, и «застрявшим» радикалом с большей вероятностью оказывается радикал МА.

Аналогичные результаты наблюдаются также при сополимеризации в системе, где соотношение МА : ДМБД составляет 2,3 : 1.

Таким образом, на основании сказанного выше можно утверждать, что сополимеризация МА и ДМБД при соотношении мономеров 1 : 1 или при избытке МА происходит по механизму поочередного присоединения мономеров к концу растущей цепи. Причина почти исключительного присоединения мономеров к «чужим» радикалам, по-видимому, может заключаться в возможности донорно-акцепторных взаимодействий радикала с соответствующим мономером, что приводит к существенному снижению свободной энергии активации перекрестного роста цепи.

При избытке ДМБД (1 : 2,3) общее количество радикалов уменьшается, количество радикалов D^\cdot также уменьшается, хотя выше -120° скон-

рость их гибели падает, что указывает на протекание процесса $\sim M^\cdot + D \rightarrow \sim MD^\cdot$. Однако при температуре расстекловывания (-100°) все радикалы гибнут и заметных количеств сополимера выделить из системы не удается. Это связано, по-видимому, с тем, что при избытке ДМБД вязкость системы заметно ниже, и гибель радикалов происходит еще до начала быстрой сополимеризации.

Из анализа изменения спектров ЭПР с температурой можно сделать также вывод о том, что анион-радикалы МА неактивны при полимеризации. Действительно, при разогревании мономерной смеси с соотношением мономеров (1 : 2,3) при уменьшении абсолютного количества всех радикалов количество радикалов роста МА (дублетный спектр) падает значительно быстрее, чем концентрация его анион-радикалов (триплетный спектр). Следовательно, молекулы ДМБД присоединяются к радикалу, а не к анион-радикалу МА.

Выводы

1. Показано, что сополимеризация малеинового ангидрида и диметилбутадиена в жидкой фазе и при разогревании γ -облученной при -196° стеклообразной смеси мономеров происходит с образованием сополимера с правильным чередованием мономерных звеньев.

2. На основании анализа спектров ЭПР и калориметрических данных установлено, что механизм чередующейся сополимеризации в этой системе заключается в последовательном присоединении молекул мономеров к растущему радикалу.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Gaylord, Polymer Preprints, **11**, 27, 1970.
2. N. L. Zutty, C. W. Wilson, G. H. Potter, D. C. Priest, C. J. Whitworth, J. Polymer Sci., A3, 2781, 1965.
3. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **67**, 1470, 1964.
4. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948.
5. C. Walling, D. Seimour, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1544, 1948.
6. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1495, 1946.
7. Y. Tsuda, T. Sakai, Y. Shinohara, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo, v. III, 1966, p. 44.
8. Y. Yamashita, S. Iwatsuki, T. Kakubo, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo, v. II, 1966, p. 23.
9. А. И. Езрилев, Е. Л. Брохина, Е. С. Роккин, Высокомолек. соед., **A11**, 1670, 1969.
10. А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», 1970.
11. O. E. Polansky, G. Derflinger, Monatsh. Chem., **92**, 1114, 1961.
12. Г. С. Георгиев, А. А. Панасенко, Э. Юн, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B11**, 478, 1969.