

10. J. Hermans, H. A. Scheraga, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3283, 1961.
11. E. Srier, L. Mackey, J. Phys. Chem., 72, 733, 1968.
12. J. Schnell, Arch. Biochem. and Biophys., 127, 496, 1968.
13. A. Ray, J. A. Reynolds, H. Tolet, J. Steinhardt, Biochemistry, 5, 2606, 1966.
14. J. Reynolds, S. Herbert, J. Steinhardt, Biochemistry, 7, 1357, 1968.
15. Новейшие методы исследования полимеров. «Мир», 1966, стр. 95.
16. С. Я. Френкель, В. П. Кундер, Биохимия, 28, 535, 1963.
17. А. В. Волынская, Диссертация, 1970; А. В. Волынская, В. Н. Измайлова, В. А. Пчелиц, Г. П. Ямпольская, Высокомолек. соед., A11, 2509, 1969.
18. A. Wishnia, Biochemistry, 8, 5070, 1969.

УДК 541.64 : 547.462

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С N-ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Н. К. Шакалова

Донорно-акцепторные комплексы, образованные электронодонорными и электроноакцепторными мономерами, привлекают в последнее время внимание исследователей в связи с их специфическим влиянием на энергетические и статические параметры процессов свободно-радикальной полимеризации [1].

В данной работе исследовано комплексообразование между малеиновым ангидридом (МА) и некоторыми N-винильными мономерами (N-ваниллипирролидоном (ВП), N-венилсукининимидом (ВСИ) и N-венилфталимидом (ВФИ)) и закономерности их реакции сополимеризации.

Данные мономеры относятся к классу *n*-доноров, что обуславливает относительную стабильность комплексов с их участием, поскольку действие *n*-доноров локализовано при одном атоме в противоположность *π*-донорам. Следовательно, в этом случае появляется возможность наблюдать эффект увеличения силы донорно-акцепторного взаимодействия и его роль при реакциях сополимеризации.

Независимо от состава исходной смеси МА и N-винильного мономера, процесс сополимеризации протекает с образованием сополимеров постоянного состава (1 : 1) со строго чередующимися мономерными звеньями. Сополимер МА — ВП содержит 6,75% N и 34,39% ангидридных групп (вычислено, %: N 6,70; ангидридные группы 34,43); сополимер МА — ВСИ: 6,15% N и 32,41% ангидридных групп (вычислено, %: N 6,26; ангидридные группы 32,40); сополимер МА — ВФИ: 5,20% N (вычислено, %: N 5,16).

Изучение состава продуктов, образующихся при сополимеризации МА с N-винильными мономерами при высоких степенях превращения (40—100%) и соотношениях исходных компонентов, отличных от эквимольных, показывает, что в результате реакции образуются как чередующиеся сополимеры эквимольного состава, так и гомополимер N-винильного мономера. Если в избытке взят МА, то он выделяется в неизменном виде. Подобное явление наблюдалось при сополимеризации МА с акриловой кислотой [2], стиролом [3] и винилацетатом [3].

По-видимому, между МА и N-винильными мономерами образуется донорно-акцепторный комплекс типа КПЗ за счет смещения электронной плотности реагирующих компонентов (в частности, происходит значительное увеличение электронной плотности на двойной связи МА).

УФ-спектры растворов смесей МА с ВСИ и ВФИ в хлороформе содержат полосы поглощения, которые отсутствуют в спектрах индивидуальных мономеров в данном растворителе и лежат в более длинноволновой области. При слиянии хлороформенных растворов МА и ВП в видимой

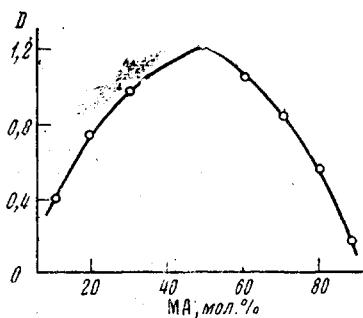


Рис. 1

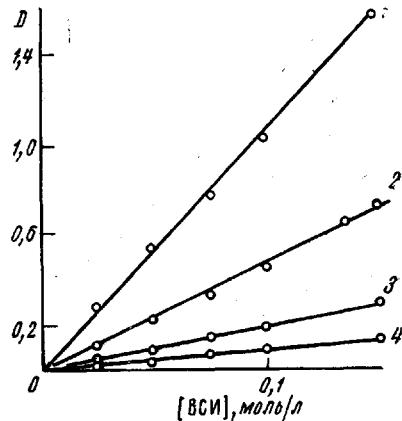


Рис. 2

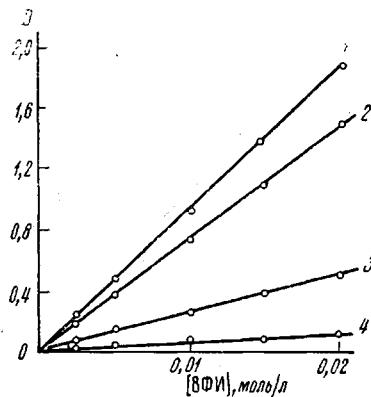


Рис. 3

части спектра появляется новая широкая полоса поглощения (490 нм). Это поглощение обусловлено образованием КПЗ между мономерами.

Нами для определения состава комплекса МА — ВП был применен непрерывный вариационный метод Возберга и Купера [4]. Как следует из рис. 1, максимальное поглощение комплекса МА — ВП обнаруживается при содержании МА 50 мол.%, что и определяет эквимольный состав этого комплекса.

Состав комплексов МА — ВСИ и МА — ВФИ определяли, используя уравнение [5]

$$D_{\kappa} = K_1 \epsilon_1 [A][D] + K_2 \epsilon_2 [A]^m [D]^n,$$

где D_{κ} — оптическая плотность комплексов, K_1 и K_2 — константы комплексообразования комплексов эквимольного и неэквимольного составов, л/моль; ϵ_1 и ϵ_2 — коэффициенты экстинкции комплексов эквимольного и неэквимольного составов, $[A]$ и $[D]$ — концентрации акцептора и донора, моль/л. Линейный характер этой зависимости (рис. 2, 3) указывает на образование комплексов только эквимольного состава.

Для более полного понимания влияния эффекта донорно-акцепторного взаимодействия на процесс сополимеризации и оценки устойчивости комплексов были определены константы комплексообразования молекулярных комплексов с помощью УФ-спектроскопии (по уравнению Скотта [6]) и ЯМР-спектров по уравнению Хана и Асбауфа [7].

Метод ЯМР позволил определить значения максимально наблюдаемых химических сдвигов ΔA_{\max} , рассчитать константы комплексообразования K и химические сдвиги в чистых комплексах Δ^A_{AD} .

Таблица 1

Константы комплексообразования МА с N-винильными мономерами
([МА] = 0,05 моль/л; 30°)

N-Винильный мономер	Полярность мономера ϵ	Растворитель	Концентрация винильного мономера, моль/л	$\Delta A_{\max}, \text{эД}$	$K \cdot 10^2, \text{л/моль}$	$\Delta A_{AD}, \text{эД}$
ВП	-1,22	CDCl ₃	2-8	73,5	120,00	81,9
		ДМФА	1-7	30,0	44,20	40,0
ВСИ	-0,16	CDCl ₃	2-6	57,0	84,60	68,8
		ДМФА	1-6	7,5	9,52	20,0
ВФИ	-0,15	CDCl ₃	1-4	48,5	76,50	65,0
		ДМФА	1-3,5	2,7	5,24	15,4

Таблица 2

Термодинамические параметры образования комплексов при 30° *

Растворитель	МА — ВП			МА — ВСИ			МА — ВФИ		
	ΔF ,	$-\Delta H$,	$-\Delta S$,	ΔF ,	$-\Delta H$,	$-\Delta S$,	ΔF ,	$-\Delta H$,	$-\Delta S$,
	ккал/моль	кал/моль·град	кал/моль	ккал/моль	кал/моль·град	кал/моль	ккал/моль	кал/моль·град	кал/моль
CDCl ₃	-0,109	2,93	9,32	0,101	2,36	8,15	0,158	2,25	7,9
ДМФА	0,49	1,83	7,41	1,415	0,685	7,08	1,78	0,572	6,86

* ΔH — энталпия; ΔS — энтропия и ΔF — свободная энергия образования комплекса.

Из табл. 1 видно, что значения K зависят от природы растворителя и уменьшаются с увеличением его диэлектрической постоянной.

Константы комплексообразования МА — ВП, определенные в хлороформе при 25° методами ЯМР ($K=1,23 \text{ л/моль}$) и УФ-спектроскопии ($K=1,20 \text{ л/моль}$), имеют практически одно и то же значение.

Температурные исследования констант комплексообразования методами УФ- и ЯМР-спектроскопии позволили оценить термодинамические параметры комплексов МА с N-винильными мономерами. Прямолинейная зависимость $\lg K$ от $1/T$ для данных комплексов подтверждает отсутствие комплексов высоких порядков в рассматриваемом интервале концентраций при 30–65°.

Из табл. 2 видно, что донорно-акцепторное взаимодействие увеличивается в ряду комплексов МА — ВФИ < МА — ВСИ < МА — ВП.

Механизм влияния донорно-акцепторного взаимодействия на процесс радикальной полимеризации не ясен. В работах ряда авторов [3, 4, 8] высказывается предположение о том, что комплекс, образованный электронодонорными и электроноакцепторными мономерами, может выполнять функцию «нового» мономера. Новиков с сотр. [1] предполагают, что фактором, определяющим механизм сополимеризации донорно-акцепторных систем, является образование комплекса между мономером и растущим полимерным радикалом с концевым звеном противоположного типа.

Характерной особенностью донорно-акцепторного взаимодействия, как и любой равновесной системы, является подвижность такого равновесия. Следовательно, в реакциях сополимеризации (с участием КПЗ) по мере удаления КПЗ из сферы реакции (т. е. его полимеризации) равновесие смещается в сторону образования комплекса. С учетом того, что комплексы МА с N-винилимидами характеризуются высокими значениями констант комплексообразования (для пары хлорэтилвиниловый эфир — МА $K=10,5 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}$ при 30° в хлороформе [8]), вероятность участия их в реакциях сополимеризации резко увеличивается.

Можно ожидать, что молекулярный комплекс будет предпочтительнее присоединяться к полимерному радикалу, чем каждый из исходных мономеров, так как объединение в комплексе двух мономеров будет способствовать протеканию реакции с высоким предэкспоненциальным фактором.

Учитывая изложенное, мы считаем, что процесс сополимеризации МА с N-винильными мономерами отличается от обычной статистической сополимеризации двух мономеров и представляет собой гомополимеризацию комплекса.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию МА (т. пл. 52,8°) с ВП (т. кип. 80°/5 tor., n_D^{20} 1,51), ВСИ (т. пл. 43,5°, бромное число 126) и ВФИ (т. пл. 86°) проводили в массе в стеклянных ампулах в атмосфере очищенного азота при 65° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,1 вес. %). Выделение и очистку сополимеров осуществляли из раствора ДМФА осаждением в диэтиловый эфир. Сушили при 20°/10 tor до постоянного веса.

Состав сополимеров определяли по результатам потенциометрического обратного титрования 0,1 н. спиртовым раствором KOH в 85%-ном этиловом спирте, исходя из содержания звеньев МА. Азот определяли по методу Кельдада.

Комплексообразование между МА и N-винильными мономерами изучали спектрофотометрическим методом с помощью спектрофотометра СФ-4А и ЯМР высокого разрешения на приборе Varian HA-400D, снабженном термостатирующей установкой. Измерение проводили в ДМФА и $CDCl_3$. В последнем случае в качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. Химические сдвиги измеряли с точностью 0,25 δ .

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
7 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Новиков, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1404, 1971.
2. А. А. Эль-Сайд, С. Л. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 282, 1969.
3. П. С. Шантарович, Л. Н. Сосновская, Т. П. Потапова, Докл. АН СССР, 191, 400, 1970.
4. W. S. Vosburgh, G. R. Cooper, J. Amer. Chem. Soc., 63, 437, 1941.
5. S. Iwatsuki, Y. Jamashita, Makromolek. Chem., 89, 205, 1965.
6. R. L. Scott, Recueil. Trav. chim., 75, 787, 1956.
7. M. W. Hanna, A. L. Ashbaugh, J. Phys. Chem., 68, 811, 1964.
8. T. Kokubo, S. Iwatsuki, Macromolecules, 1, 482, 1968.

УДК 541.64:539.2

ОБ ОЦЕНКЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ АССОЦИАЦИИ В ДИМЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРАХ ГЛИКОЛЕЙ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Н. Н. Творогов,
Э. С. Панкова, А. Я. Малкин**

Согласно теории жидкого состояния [1], в жидкости допускается существование молекулярных групп, в которых соблюдается ближний порядок. Величина и стабильность ближнего порядка определяются силами межмолекулярного взаимодействия, которые в случае сравнительно больших и полярных молекул являются значительными и вследствие этого способствуют увеличению размера упорядоченных областей и времени их структурной релаксации. Поэтому свойства таких жидкостей часто не подчиняются простым закономерностям, полученным без учета межмолекулярного взаимодействия.

Особое значение вопрос существования ассоциативного порядка в жидкости начинает приобретать в полимерной химии, поскольку, как установлено целым рядом работ, опубликованных за последние годы [2-6], структура жидкого мономера может оказывать существенное влияние на процесс полимеризации. В связи с этим представляет интерес исследова-