

**РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА
С 2,3-ДИ-(ДИЭТИЛФОСФОН)-1,3-БУТАДИЕНОМ**

***C. В. Шулындина, X. Г. Санатуллин, Р. З. Шакиров,
Б. Е. Иванов***

Малеиновый ангидрид (МА) в реакциях сополимеризации с различными мономерами проявляет большую склонность к образованию сополимеров чередующейся структуры. По мнению ряда авторов [1–5], чередование обусловлено образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ) между сомономерами, в результате которого мономеры попарно входят в макромолекулярную цепь.

В ряда работ [3, 5–7] показана возможность изменения реакционной способности МА в реакциях сополимеризации путем введения органических соединений, что также объясняется взаимодействием между МА и органическими комплексообразователями.

С целью выяснения некоторых закономерностей сополимеризации с участием МА в настоящей работе исследовано влияние электронодонорных соединений на радикальную сополимеризацию МА с 2,3-ди-(диэтилфосфон)-1,3-бутадиеном (ДЭФБ). В качестве электронодонорных соединений использовали ацетон, ТГФ, ацетонитрил (АН), ДМФА и ДМСО.

Экспериментальная часть

Синтез, очистка мономеров и методика сополимеризации были аналогичны описанным ранее [8]. Очистку растворителей проводили по стандартной методике [9]. УФ-спектры снимали на приборе СФ-4А, ЯМР-спектры – на приборе РЯ-2305.

Результаты и их обсуждение

Ранее было показано [8], что МА легко вступает в реакцию сополимеризации с ДЭФБ под действием радикальных инициаторов с образованием сополимеров с чередующимися мономерными звеньями. Было высказано предположение о наличии КПЗ между МА и ДЭФБ.

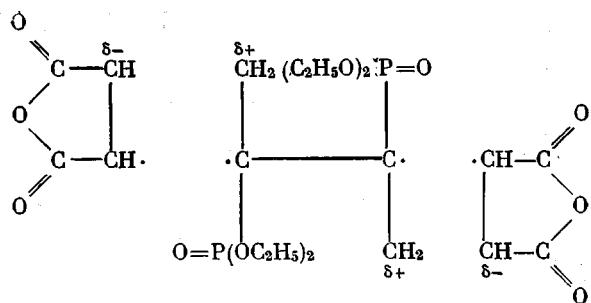
С целью подтверждения этого вывода нами были изучены ЯМР- и УФ-спектры растворов смесей МА и ДЭФБ. В ЯМР-спектрах наблюдается смещение протонных сигналов ($\Delta\delta \leq 0,1$ м.д.) МА в сторону сильного поля, что свидетельствует об образовании комплекса между мономерами.

Для определения состава комплекса приняли метод непрерывных вариаций: измеряли оптическую плотность растворов МА и ДЭФБ в хлороформе при постоянной суммарной концентрации мономеров и переменном их соотношении (рис. 1). Из рисунка видно, что максимум оптической плотности, а следовательно, и концентрации комплекса, наблюдается при соотношении МА : ДЭФБ = 2 : 1, что указывает на образование в системе комплекса данного состава.

При сополимеризации в массе [8] было показано наличие экстремальной зависимости выхода и молекулярного веса сополимеров от состава исходной мономерной смеси, причем максимальные значения этих величин также наблюдаются при соотношении МА : ДЭФБ = 2 : 1.

Исследование ИК-спектров смесей МА с ДЭФБ показало отсутствие взаимодействия между компонентами за счет фосфорильных групп ДЭФБ.

Таким образом, на основании полученных данных, по аналогии с другими изученными системами [1, 3], КПЗ между МА и ДЭФБ может быть представлен в виде



Можно полагать, что комплексообразование имеет непосредственное отношение к процессу сополимеризации. По-видимому, реакционная способность КПЗ гораздо выше реакционной способности сомономеров, что оказывает существенное влияние на процесс сополимеризации и приводит к эстремальной зависимости скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси.

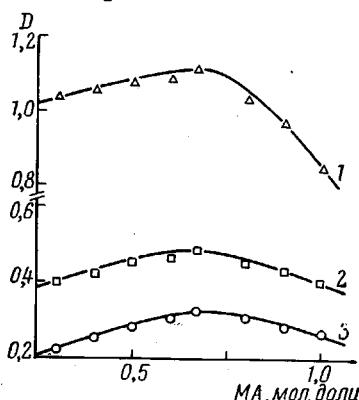


Рис. 1

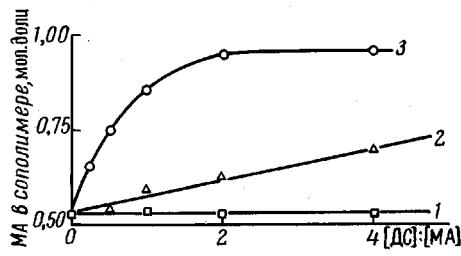


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности смесей МА с ДЭФБ от соотношения (мол.%) компонентов (суммарная концентрация 0,7 моль/л) в хлороформе при 250 (1), 255 (2) и 260 нм (3)

Рис. 2. Влияние электронодонорных соединений (ДС) на состав сополимеров, образующихся при полимеризации исходной ([МА] : [ДЭФБ] = 2) мономерной смеси:

1 — ацетон, ТГФ, АН; 2 — ДМФА; 3 — ДМСО

Поскольку МА является сильным акцептором электронов, представляло интерес исследовать влияние некоторых электронодонорных соединений на сополимеризацию МА с ДЭФБ. Введение в систему ацетона, ТГФ, АН не оказывает существенного влияния на реакционную способность мономеров, тогда как при добавлении ДМФА и ДМСО наблюдается резкое изменение реакционной способности мономеров и, как следствие, состава полученных сополимеров (рис. 2).

Для количественной оценки влияния электронодонорных растворителей на реакционную способность МА были определены значения относительных реакционных способностей мономеров при сополимеризации в присутствии различных количеств ДМФА. Константы сополимеризации рассчитывали по интегральному уравнению Майо — Льюиса [10] (таблица).

Из таблицы видно, что с увеличением содержания ДМФА в исходной смеси реакционная способность МА по отношению к полимерному радикалу ДЭФБ ($1/r_2$) увеличивается, что приводит к обогащению сополимеров звеньями МА. Аналогичное увеличение реакционной способности МА

Константы сополимеризации МА (M₁) с ДЭФБ (M₂) при 70°

ДМФА : : МА	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂	1/r ₂
0	0,071±0,02	0,15±0,03	0,0105	6,7
3	0,3±0,12	0,12±0,08	0,036	8,3
10	0,92±0,08	0,05±0,01	0,046	20,0

наблюдалось при сополимеризации с акриловой кислотой при введении в систему нафталина [3, 5], со стиролом и метилметакрилатом в присутствии диметиланилина или фенантрена [6], с акрилонитрилом в растворе ДМФА и ряде других растворителей [7]. Из таблицы видно также, что введение ДМФА уменьшает тенденцию мономеров к чередованию.

Известно [11], что сильно полярные растворители уменьшают константу образования слабых КПЗ, этим, по-видимому, и объясняется влияние ДМФА и ДМСО на реакционную способность МА в реакциях сополимеризации с ДЭФБ. Таким образом, введение электронодонорных соединений дает возможность варьировать состав сополимеров МА в ДЭФБ в очень широких пределах.

Институт органической и
физической химии
им. А. Е. Арбузова АН ССР

Поступила в редакцию
9 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 89, 205, 1965.
2. С. Н. Новиков, Р. А. Карабанов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B9, 8, 1967.
3. А. А. Эль-Сайд, С. Я. Мирина, В. А. Каргин, Докл. АН ССР, 177, 380, 1967.
4. С. Г. Башкатова, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2603, 1969.
5. А. А. Эль-Сайд, С. Я. Мирина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 282, 1969.
6. С. Н. Новиков, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B11, 784, 1969.
7. В. Л. Андюонская, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., B13, 648, 787, 1971.
8. С. Б. Шулындина, Х. С. Санатуллин, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., B14, 644, 1972.
9. Лабораторная техника органической химии, «Мир», 1966.
10. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
11. G. Briggle, J. Czekalla, Angew. Chem., 72, 401, 1960.

УДК 541.64:547(538.141+39)

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ИНИЦИРОВАНИИ

В. Д. Безуглый, А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков

Одним из весьма перспективных методов получения полимеров является метод электрохимического инициирования полимеризации [1, 2]. Несмотря на значительный интерес к нему, метод остается малоизученным. Одной из неясных проблем является выяснение механизма сополимеризации, причем большой интерес представляет изучение особенностей сопо-