

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1976

УДК 541.64:547 (314+462)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

*С. Н. Новиков, Д. В. Пебалк, Л. К. Васянина,
А. Н. Праведников*

Методами УФ- и ЯМР-спектроскопии установлено, что малеиновый ангидрид образует с фенилацетиленом комплекс с переносом заряда. Определены константы равновесия процесса комплексообразования при 30—50° и рассчитаны термодинамические параметры комплекса. Исследован процесс радикальной сополимеризации малеинового ангидрида с фенилацетиленом и показано, что характер зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси определяется склонностью к чередованию мономерных звеньев и отрывом растущих цепей на фенилацетилене. Обнаружено, что сополимеры малеинового ангидрида с фенилацетиленом парамагнитны.

Радикальная сополимеризация малеинового ангидрида (МА) с мономерами электронодонорного характера исследуется весьма интенсивно. Интерес к системам мономеров такого типа обусловлен главным образом тем, что при сополимеризации образуются сополимеры с чередующимися мономерными звеньями. В большинстве случаев в качестве мономеров — доноров электронов применяются винильные мономеры и лишь в нескольких работах сообщается о сополимеризации МА с мономерами ацетиленового ряда [1, 2].

Мы исследовали радикальную сополимеризацию МА с фенилацетиленом (ФА) в растворе в диоксане, а также межмолекулярное взаимодействие между этими мономерами.

МА многократно перекристаллизовывали из сухого хлороформа и дважды возгоняли в вакууме, т. пл. 52,2°. ФА ректифицировали на лабораторной колонке в атмосфере аргона, отбирали фракцию, кипящую при 141,5—142°, n_D^{20} 1,5495. Диоксан сушили металлическим Na и перегоняли над Na. Гептан встраивали с H_2SO_4 , промывали раствором KOH, водой, сушили CaH_2 и Na и перегоняли. ДАК трижды перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили в вакууме.

Кинетику сополимеризации МА с ФА в растворах в диоксане исследовали в дилатомерах с диаметром капилляра 0,08 см. Растворы мономеров, содержащие инициатор (ДАК), дегазировали обычным методом при остаточном давлении 10^{-3} тор. Дегазированные растворы переливали в дилатометры, которые заполняли аргоном; сополимеризацию проводили при 68°. Сополимеры осаждали бензolem и очищали двукратным переосаждением бензolem из растворов в диоксане. \bar{M}_n определяли парофазным методом на приборе Hitachi Perkin — Elmer-115*. Состав сополимеров определяли посредством кондуктометрического титрования растворов сополимеров в 0,08 н. водном растворе NaOH 0,1 н. раствором соляной кислоты. Спектры ЯМР растворов МА и ФА в гептане записывали на радиоспектрометре «Jeol» INM-PS-100 при 30, 40 и 50°. В качестве стандарта применяли гексаметилдисилоксан. Спектры ЭПР сополимеров записывали на радиоспектрометре РА-100; ИК-спектры — на спектрометре UR-10. Для записи ИК-спектров применяли таблетки из KBr, содержащие около 1 вес. % сополимера.

* Авторы выражают искреннюю благодарность А. Г. Давтяну за измерение \bar{M}_n сополимеров.

Образование межмолекулярных комплексов между МА и ФА. В УФ-спектре раствора смеси МА с ФА в гептане обнаружена широкая малоинтенсивная полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=286 \text{ нм}$. Этой линии нет в спектрах каждого из мономеров. Характер полосы позволяет рассматривать ее как полосу переноса заряда межмолекулярного комплекса МА — ФА. Малая интенсивность этой полосы и перекрывание с линиями спектра индивидуальных компонентов не позволяют применить метод УФ-спектроскопии для получения количественных данных о комплексовании мономеров. Поэтому для определения константы равновесия K_p процесса комплексообразования применяли метод ПМР. В ПМР-спектрах растворов МА с ФА в гептане наблюдается сдвиг линии, соответствующей протонам ангидрида, в область сильных полей по сравнению с положением

Величины K_p и термодинамические параметры процесса образования комплекса между МА и ФА

Комплекс	T, °C	K_p , л/моль	—ΔH, ккал/моль	—ΔS, э. ед	ΔG, ккал/моль
МА — ФА	30	0,24	3,13	13,2	0,86
»	40	0,20			1,00
»	50	0,17			1,13
МА — Ст*	30	0,336	1,5	7,4	—

* Ст — стирол; данные работы [4].

этой линии в спектре раствора МА в гептане (6,68 м.д.) При условии $[\text{ФА}] \gg [\text{МА}]K_p$ и $[\text{ФА}]$ связаны уравнением [3]

$$1/[\text{ФА}] = \Delta_k K_p / \Delta_{\text{набл}} - K_p, \quad (1)$$

в котором $\Delta_{\text{набл}}$ — разность химических сдвигов ангидридных протонов в спектре ангидрида и в спектре смеси с донором электронов, Δ_k — разность химических сдвигов ангидридных протонов в спектре ангидрида и спектре «чистого» комплекса.

По данным ЯМР для растворов, в которых $[\text{МА}]$ составляла 0,06 моль/л, а $[\text{ФА}]$ варьировалась от 2,7 до 7,25 моль/л, определяли K_p при 30, 40 и 50°. Полученные величины K_p использовали для расчета термодинамических параметров процесса комплексообразования. Значения K_p , ΔG , ΔS и ΔH приводятся в таблице.

Для сравнения в таблице приводятся параметры процесса образования комплекса МА с Ст, полученные аналогичным методом.

Судя по значениям, приведенным в таблице, прочность комплекса МА — ФА, вопреки выводу, сделанному в работе [2], близка к прочности комплекса МА — Ст. Учитывая это обстоятельство, представлялось интересным сравнить характер процессов сополимеризации МА с ФА и МА с Ст.

Сополимеризация МА (M_1) с ФА (M_2). На рис. 1 представлена зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси. По этим данным методом Файнемана — Росса определены константы сополимеризации для пары мономеров МА — ФА. Значения констант, рассчитанные методом наименьших квадратов, составляют $0,065 \pm 0,005$ и $0,076 \pm 0,006$ соответственно. Таким образом, тенденция к чередованию мономерных звеньев при сополимеризации МА с ФА совершенно очевидна, хотя и не так сильна, как при сополимеризации МА с Ст. Следует отметить, что полученные нами значения констант сополимеризации существенно отличаются от значений, приведенных в работе [2], где для случая радиационной сополимеризации этих мономеров по радикальному механизму нашли, что $r_1=0,05$, а $r_2=0,5$.

Кинетический порядок реакции полимеризации по инициатору равен 0,83 и не зависит от состава мономерной смеси. Видимо, обрыв цепи про-

исходит главным образом по мономолекулярному механизму. Можно предположить, что основной реакцией обрыва является обрыв на ФА, как это происходит при гомополимеризации ФА под действием перекиси бензоила [5].

ММ сopolимера мало меняется в зависимости от состава мономерной смеси, причем это изменение не носит закономерного характера. \bar{M}_n лежит в пределах 2800–3700. Интересно, что \bar{M}_n практически не зависит от концентрации инициатора: \bar{M}_n сopolимеров, полученных при соотношении мономеров 1:1 и концентрации инициатора 10 и 0,5 вес. %, составляют 3600 и 3900 соответственно.

Независимость степени полимеризации \bar{P}_n от концентрации инициатора и состава мономерной смеси можно объяснить следующим образом:

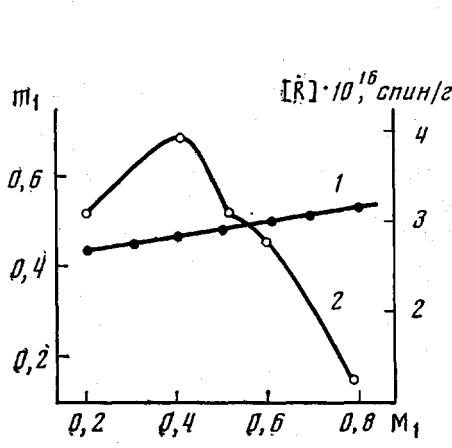


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава сopolимера (1) и концентрации парамагнитных частиц R (2) от состава мономерной смеси

Рис. 2. Зависимость общей скорости сополимеризации от состава мономерной смеси

вследствие сильно выраженной тенденции к чередованию мономерных звеньев и при допущении, что обрыв цепи происходит в результате реакции растущего радикала с ФА, имеем

$$k_{12}[\text{МА}][\text{ФА}] = k_{21}[\text{ФА}][\text{МА}] \quad (2)$$

$$\bar{P}_n = \frac{2k_{12}[\text{МА}][\text{ФА}]}{k_o'[\text{МА}][\text{ФА}] + k_o''[\text{ФА}][\text{МА}]} \quad (3)$$

где k_{12} , k_{21} , k_o' и k_o'' – константы роста и обрыва цепей. Исключая при помощи равенства (2) концентрации радикалов из уравнения (3), получим для \bar{P}_n выражение, не содержащее членов, зависящих от концентрации инициатора

$$\bar{P}_n = \frac{2k_{12}}{k_o' + \frac{k_o''k_{12}}{k_{21}}([\text{ФА}]/[\text{МА}])} \quad (4)$$

При допущении, что $k_o' > k_o''$ k_{12}/k_{21} , \bar{P}_n не должно зависеть от $[\text{ФА}]/[\text{МА}]$ или же эта зависимость должна быть незначительной.

На рис. 2 представлена зависимость общей скорости сополимеризации от состава мономерной смеси. Зависимость имеет экстремальный характер.

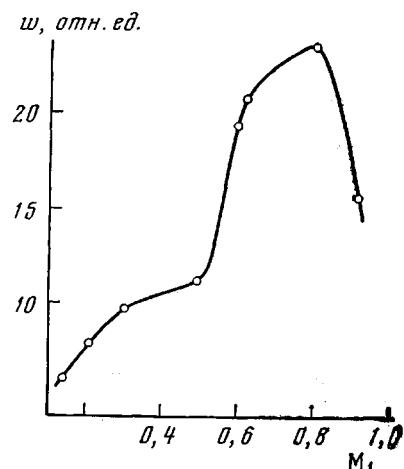


Рис. 2

Вид этой зависимости определяется двумя факторами: 1) чередованием присоединяющихся к растущему радикалу мономеров; 2) отрывом растущих цепей на ФА.

Известно, что кривые зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси в случае образования сополимеров с чередующимися мономерными звеньями имеют максимум. В большинстве случаев максимуму соответствуют составы смесей, близкие к эквимольным, но иногда максимум бывает сдвинут в область больших концентраций одного из мономеров. Так, в работе [6] сообщается, что при сополимеризации МА со Ст в ТГФ максимум сдвинут в область больших концентраций МА, и предполагается, что сдвиг обусловлен взаимодействием МА с растворителем.

Можно предполагать, что при сополимеризации МА с ФА сдвиг максимума в область отношений $[MA]/[FA] \approx 4$ связан с уменьшением скорости реакции отрыва при снижении содержания ФА в мономерной смеси.

Исследование сополимеров МА с ФА спектральными методами. ИК-спектр сополимера МА с ФА содержит полосы поглощения, характерные для ангидридного цикла: 1785 и 1860 cm^{-1} (валентные колебания связи $C=O$); 1215 cm^{-1} (валентные колебания связи $C-O$). В области $1450-1500\text{ cm}^{-1}$ имеются две полосы поглощения, связанные со скелетными колебаниями бензольного цикла, а в области $700, 760$ и 785 cm^{-1}

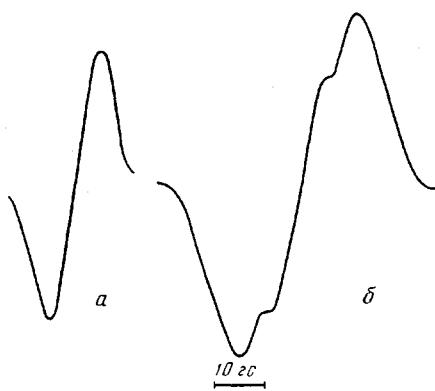


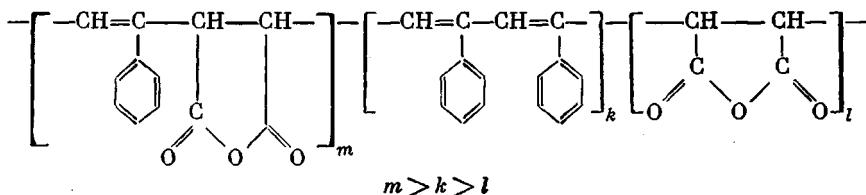
Рис. 3. Спектры ЭПР образцов сополимеров МА с ФА, полученных: при фотополимеризации (a) и в присутствии ДАК (б)

наблюдаются полосы поглощения, деформационными колебаниями связей $C-H$ бензольного кольца. Малоинтенсивные полосы в области 1580 и 1630 cm^{-1} , видимо, обусловлены поглощением бензольного кольца, сопряженного с двойной связью, и валентными колебаниями связи $C=C$.

Сополимеры МА с ФА парамагнитны; характер спектров ЭПР зависит от способа получения сополимеров. Спектр сополимера, полученного фотополимеризацией под действием света с длиной волны $>310\text{ nm}$, представляет собой синглет с $\Delta H_{pp} 9,90\text{ Gc}$ (рис. 3, a), аналогичный синглету полифенилацетилена ($\Delta H_{pp} 9,87\text{ Gc}$). Это указывает на присутствие в цепи сополимера блоков, состоящих из нескольких звеньев ФА, и подтверждает предположение о наличии таких блоков в сополимере МА с ФА, сделанное ранее на основании результатов термохимического исследования [7]. Сополимеру, полученному в присутствии ДАК, соответствует спектр, представленный на рис. 3, б. Этот спектр содержит синглет с таким же значением ΔH_{pp} , как у сигнала сополимера, полученного при фотополимеризации, и еще один сигнал с $\Delta H_{pp} 23,3\text{ Gc}$. Этот сигнал, по-видимому, следует приписать радикалу, образующемуся при отрыве радикалом инициатора атома водорода от основной цепи сополимера. Наиболее вероятным нам представляется отрыв водорода от ангидридного звена с образованием радикала, сопряженного с двойной связью звена ФА.

Общая концентрация парамагнитных частиц в образцах сополимера зависит от состава сополимера (рис. 1). Экстремальный характер этой зависимости, вероятно, обусловлен тем, что концентрация радикалов, соответствующих синглету с $\Delta H_{pp} 9,90\text{ Gc}$, определяется содержанием фрагментов, состоящих из нескольких звеньев ФА, а концентрация радикалов, дающих сигнал с $\Delta H_{pp} 23,3\text{ Gc}$, связана с долей фрагментов $-MA-(FA)_n-$ в сополимере ($n \geq 1$).

Таким образом, судя по данным ИК- и ЭПР-спектроскопии и величинам констант сополимеризации, сополимер МА с ФА имеет следующее строение:



Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
9 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Block, M. A. Cowd, S. W. Walker, Polymer, 13, 549, 1972.
 2. Ф. Ф. Щербина, Укр. химич. ж., 40, 69, 1974.
 3. R. Foster, C. A. Fyfe, Trans. Faraday Soc., 62, 1400, 1966.
 4. T. Tomono, E. Tscuchida, H. Sano, Makromolek. Chem., 151, 1245, 1972.
 5. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, То-Минь-Гао, Высокомолек. соед., 5, 368, 1963.
 6. E. Tscuchida, T. Tomono, Makromolek. Chem., 141, 265, 1971.
 7. Е. А. Мирошниченко, Б. Г. Задонцев, Ю. А. Лебедев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2065.