

УДК 541(64+128):546.22

**МЕХАНИЗМ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА С ДОНОРНЫМИ МОНОМЕРАМИ**

***И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, А. М. Каплан,
В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов***

Исследована сополимеризация диметилбутадиена и винилацетата с сернистым ангидридом с целью изучения остающегося до настоящего времени дискуссионным механизма образования чередующихся сополимеров. Полимеризация проводилась при медленном разогревании γ - и УФ-облученной при -196° замороженной стеклообразной мономерной смеси. Калориметрическим методом определены температурные интервалы пост-полимеризации, протекающей в этих условиях. Исследована также низкотемпературная пост-полимеризация этих систем в присутствии хинонов — ингибиторов радикальных реакций. Выход сополимеров, а также суммарный тепловой эффект сополимеризации уменьшается с увеличением содержания ингибитора в исходной смеси. В спектрах ЭПР-образцов при их размораживании при определенных температурах наблюдается сигнал, интерпретированный как принадлежащий продукту присоединения молекулы хиона к активному радикалу. На основании этих данных делается вывод о радикальной природе сополимеризации в указанных системах. Показано, что сополимеризация SO_2 и диметилбутадиена, а также, по-видимому, SO_2 и винилацетата происходит по механизму присоединения бинарных мономерных комплексов к концу растущей цепи.

Реакции сополимеризации, приводящие к продуктам с правильным чередованием мономерных звеньев, обладают целым рядом особенностей, заметно отличающих их от обычной статистической сополимеризации. Несмотря на большое количество исследований в этом направлении, механизм чередующейся сополимеризации до сих пор остается предметом дискуссии. Хотя тот факт, что решающую роль в этой реакции играют донорно-акцепторные взаимодействия между реагирующими частицами, не вызывает сомнений, в вопросе о механизме реакции роста цепи существуют две крайние точки зрения.

Согласно одной из них, рост цепи происходит путем последовательного присоединения мономеров к растущему радикалу, а чередование мономерных звеньев в сополимере объясняется значительно более высокими значениями констант перекрестного роста цепи по сравнению с константами гомоприсоединения каждого из мономеров [1—8]. В предыдущих работах нами было показано [1, 3—5], что для ряда «чередующихся» систем справедлив этот механизм.

Другая точка зрения заключается в том, что пара мономеров образует между собой комплекс с переносом заряда (КПЗ), реакционная способность которого выше реакционной способности каждого из мономеров в отдельности [9—11]. Таким образом, чередование можно объяснить гомополимеризацией КПЗ.

Нами изучен механизм «чередующейся» сополимеризации сернистого ангидрида с диметилбутадиеном (ДМБ) и винилацетатом (ВА). SO_2 является сильным акцептором, а ДМБ и ВА — донорами. Факт образования чередующихся сополимеров в этих системах отмечен в работах [12, 13].

Бутилметакрилат (БМА) и $ZnCl_2$ очищали методом, описанным в [14], ДМБ методом [4]. Двуокись серы обезвоживали над P_2O_5 . Винилацетат марки ч. очищали перегонкой в токе аргона, сушили над прокаленным $MgSO_4$. Диэтиловый эфир марки ч. сушили над KOH. ДМФ марки ч. очищали двукратной перегонкой при атмосферном давлении. *n*-Бензохинон, *n*-толухинон и фторанил очищали возгонкой в токе аргона. Образцы готовили следующим образом. В специальном резервуаре отмеряли опре-

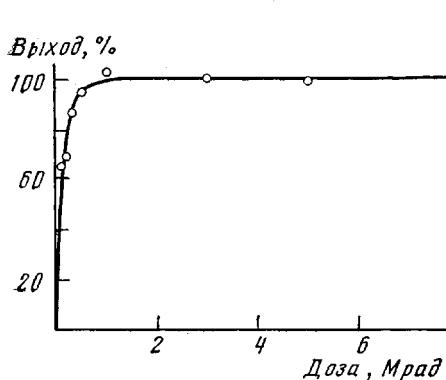


Рис. 1

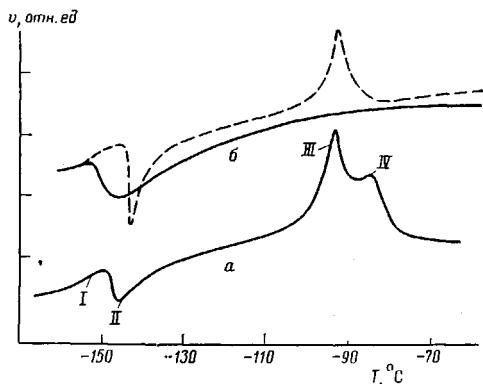


Рис. 3

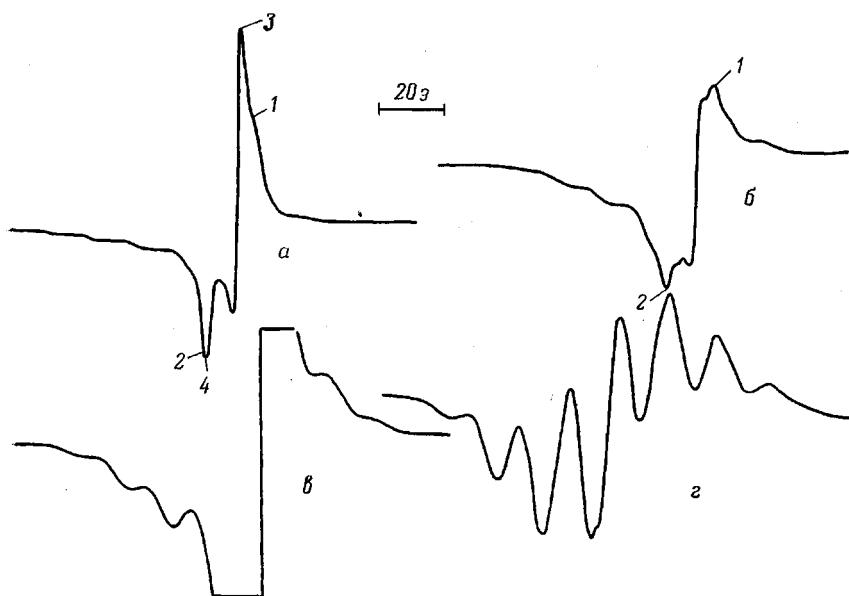


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода в % (от теоретич.) сополимера SO_2 и ДМБ от дозы облучения замороженной при -196° стеклообразной смеси ($[SO_2] : [ДМБ] = 1 : 1$) при скорости размораживания $\sim 0,7$ град/мин

Рис. 2. Спектры ЭПР γ -облученной системы SO_2 — ДМБ ($[SO_2] : [ДМБ] = 1 : 1$, доза $1,5$ Мрад) при -196° (a — e) и -50° (e); спектр б записан в режиме сильного насыщения; e — на большом усилении

Рис. 3. Калориметрические кривые разогрева образцов SO_2 — ДМБ:

a — необлученный образец ($[SO_2] : [ДМБ] = 2 : 1$); б — γ -облученный образец ($[SO_2] : [ДМБ] = 1 : 1$, доза $1,5$ Мрад) (пунктир — калориметрическая кривая разогрева необлученного образца);
v — скорость тепловыделения

деленный объем жидкого SO_2 . Рассчитанное количество второго мономера переконденсировали в вакууме $2 \cdot 10^{-4}$ тор в ампулу для измерений. В ту же ампулу переконденсировали SO_2 . Для приготовления образцов, содержащих ингибитор, рассчитанный объем раствора ингибитора в ДМБ или ВА, или в комплексе БМА — $ZnCl_2$ заливали в ампулу без переконденсации и многократно вакуумировали до давления $2 \cdot 10^{-4}$ тор.

Для измерений методом ЭПР и калориметрии применяли ампулы из стекла «луч» со средним диаметром 3,5 мм. Создание активных частиц полимеризации проводили облучением γ -лучами на источнике Co^{60} , а также УФ-светом лампы ДРШ-250. Облучение проводили при -196° . Методики приготовления комплекса БМА – ZnCl_2 , проведения измерений методом ЭПР в ходе низкотемпературного размораживания образцов, а также методика калориметрических измерений описаны нами в работах [3, 4, 14]. После размораживания в блоке калориметра образцы вскрывали. Получившийся полимер откачивали от непрореагировавшей мономерной смеси до постоянного веса. Сополимеры SO_2 с ВА дважды переосаждали из ДМФ в эфир, затем сушили в вакууме при 45° . Характеристические вязкости сополимеров измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде в ДМФ при 25° . Состав сополимеров определяли элементным анализом на C, H, S.

Исследование сополимеризации в системе SO_2 – ДМБ. При смешении при 20° сернистого ангидрида и ДМБ в любых соотношениях образуется гомогенная система, имеющая слабую желтую окраску, связанную с образованием КПЗ между компонентами [15]. При быстром замораживании жидким азотом смеси SO_2 и ДМБ в тонких ампулах образуется прозрачное стекло; окраска комплекса при этом сохраняется.

Если γ -облучению подвергать замороженные при -196° стеклообразные образцы, то в ходе их последующего размораживания начинается пост-полимеризация. Выход сополимера при фиксированной скорости размораживания повышается с ростом дозы облучения. Для образцов с мольным соотношением компонентов 1 : 1 при дозах, больших $\sim 1 \text{ Mrad}$, выход достигает 100% (рис. 1). Пост-полимеризация также происходит при разогревании УФ-облученного при -196° стеклообразного образца SO_2 – ДМБ.

Данные элементного анализа показывают, что состав сополимера не зависит от состава исходной мономерной смеси и равен 1 : 1. ИК-спектры сополимеров при разных соотношениях мономеров также идентичны. Таким образом, образующийся в ходе пост-полимеризации сополимер SO_2 и ДМБ является чередующимся.

При выяснении механизма образования этого сополимера необходимо ответить на два главных вопроса: 1) какова природа (радикальная или ионная) активных центров сополимеризации в этой системе; 2) какой механизм приводит к чередованию звеньев в образующемся сополимере? γ -Облучение при -196° замороженных смесей SO_2 и ДМБ приводит к образованию в системе радикалов, стабильных при этих температурах. Спектр ЭПР этой системы приведен на рис. 2, а. Центральную часть спектра, представляющую собой асимметричную линию, которая проявляется во всех аналогичным образом приготовленных образцах, содержащих вместо ДМБ непредельный мономер (метилнорборнен, циклогексен, изопрен, ВА, аллиловый спирт, винилбутиловый эфир), естественно приписать радикалам SO_2 . При записи спектра в режиме сильного насыщения (рис. 2, б) более заметно проявляются перегибы 1 и 2, положение которых совпадает с максимумами спектра, ранее приписанного радикалам роста $\text{SO}_2(\sim\text{SO}_2^\cdot)$ [10]. Следовательно, на спектр радикалов $\sim\text{SO}_2^\cdot$ наложен другой, характерные точки которого (3, 4) совпадают с соответствующими точками спектра ЭПР, наблюдавшегося при радиолизе замороженного раствора SO_2 в этилацетате. Естественно отнести этот спектр к анион-радикалу SO_2^- . Отнесение подтверждается более легким СВЧ-насыщением этого спектра по сравнению со спектром радикалов $\sim\text{SO}_2^\cdot$, свойственным, как известно, ион-радикалам.

При большем усиении (рис. 2, в) на крыльях суммарного спектра видны компоненты спектра аллильного радикала ($\Delta H_p=15,2 \text{ э}$), принадлежащего радикалам $\sim\text{ДМБ}^\cdot$ [16].

Таким образом, при γ -облучении замороженной стеклообразной смеси SO_2 и ДМБ образуются радикалы $\sim\text{SO}_2^\cdot$ и $\sim\text{ДМБ}^\cdot$, и анион-радикал SO_2^- . Однако наличие радикалов в системе является необходимым, но недоста-

точным критерием возможности протекания сополимеризации по радикальному механизму.

Пост-полимеризация в исследуемой системе происходит при размораживании γ -облученного образца. Температурные границы этого процесса могут быть получены из калориметрических данных. Типичная калориметрическая кривая разогрева необлученного стеклообразного образца SO_2 — ДМБ приведена на рис. 3, а. Она содержит в общем случае 4 области: I — расстекловывание смеси (начинается с $\sim -160^\circ$), II — кристал-

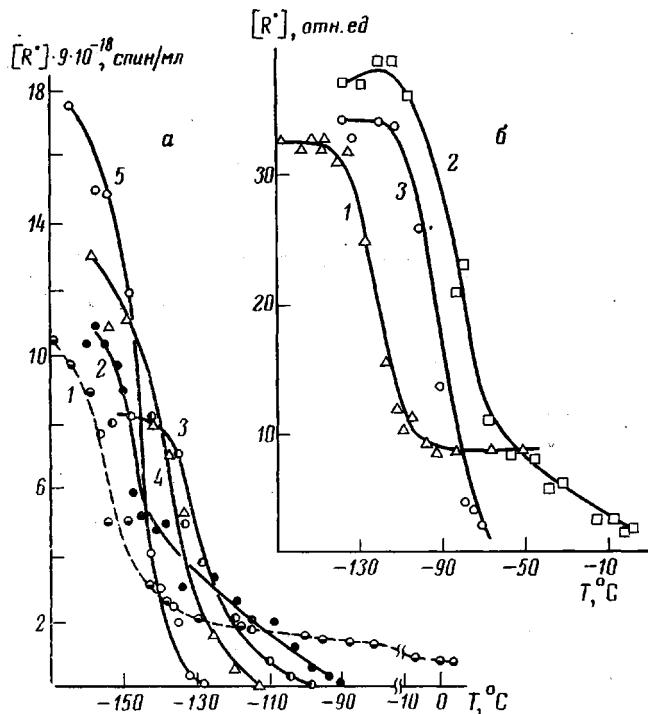


Рис. 4. Зависимость общего количества радикалов $[R^{\cdot}]$ от температуры при разогревании γ -облученной (доза $1,5 \text{ Mrad}$) систем SO_2 — ДМБ — фторанил ($[\text{SO}_2] : [\text{ДМБ}] = 1 : 1$) (а) и $\text{BMA} - \text{ZnCl}_2$ — фторанил (доза $2,0 \text{ Mrad}$) (б) при концентрациях фторанила, моль/л: а: 0 (1), 0,08 (2); 0,16 (3), 0,32 (4), 0,65 (5); б: 0 (1), 0,004 (2), 0,018 (3)

лизация образовавшейся переохлажденной жидкости, III — плавление эвтектики SO_2 — ДМБ, IV — плавление индивидуальных веществ (эта область отсутствует при составе смеси 1 : 1).

Калориметрическая кривая разогрева γ -облученной системы SO_2 — ДМБ с соотношением мономеров 1 : 1 изображена на рис. 3, б, из которого видно, что при температурах расстекловывания в γ -облученной системе наблюдается сильный экзотермический эффект, связанный с началом интенсивного процесса полимеризации. В дальнейшем реакция идет, как уже указывалось выше, до практически полного расходования мономеров, и никаких других тепловых эффектов на калориметрической кривой не наблюдается. Разогревание γ -облученных образцов в резонаторе радиоспектрометра ЭПР позволяет сопоставить изменения в спектрах ЭПР с ходом полимеризационного процесса по данным калориметрии (скорости размораживания в обоих случаях приблизительно одинаковы). В области температур -160 — -140° , где начинается расстекловывание и полимеризация, наблюдается гибель части радикалов (рис. 4, а); анион-радикалы $\text{SO}_2^{\cdot-}$ погибают при этих температурах почти

полностью. Очевидно, что частичная гибель радикалов, как и сама полимеризация, связана с увеличением подвижности молекул в системе. Однако при дальнейшем повышении температуры скорость гибели радикалов заметно уменьшается. Важно отметить, что во всем интервале температур, где происходит полимеризация, наблюдается наложение ЭПР-спектров радикалов $\sim\text{ДМБ}^{\cdot}$ и $\sim\text{SO}_2^{\cdot}$. Это обстоятельство может рассматриваться как аргумент в пользу радикального механизма сополимеризации. К моменту окончания полимеризации (-90 — -80°) в спектрах ЭПР остается только мультиплет радикала $\sim\text{ДМБ}^{\cdot}$ (рис. 2, *г*), который при температурах $>-30^\circ$ частично переходит в радикал $\sim\text{SO}_2^{\cdot}$. Последний

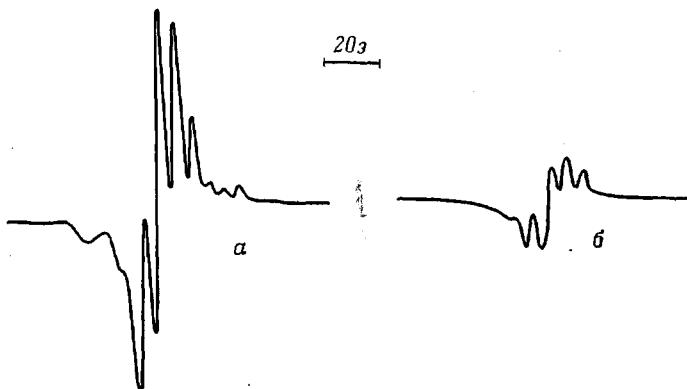


Рис. 5. Спектры ЭПР радикала фторанила, наблюдавшегося в полимеризующихся системах:

a — SO_2 — ДМБ — фторанил, -153° ; *б* — БМА — ZnCl_2 — фторанил, -80°

факт доказывает принципиальную возможность радикального присоединения SO_2 к радикалу $\sim\text{ДМБ}^{\cdot}$, однако эти акты происходят при температурах, когда полимеризация практически закончена и, следовательно, являются единичными.

Наиболее надежным доказательством радикального механизма сополимеризации было бы ингибиование ее радикальными ингибиторами. Поскольку подобных исследований ингибиования пост-полимеризации при низких температурах ранее не проводилось, представилось интересным проверить действие ингибиторов на системе, радикальный механизм полимеризации которой был бы надежно доказан. В качестве такой системы была использована смесь БМА — ZnCl_2 [14]. В эту смесь вводили небольшие количества хинонов, облучали γ -лучами в стеклообразном состоянии при -196° и исследовали теми же методами, что и систему SO_2 — ДМБ. Было обнаружено, что введение хинонов заметно уменьшает площадь экзотермического пика полимеризации в данной системе. В соответствии с этим образец, не содержащий хинона, представляя собой после размораживания твердый блок, а содержащий 0,018 моль/л фторанила — вязкую жидкость. Гибель радикалов происходит при тем более низких температурах, чем больше ингибитора введено в систему (рис. 4, *б*).

Можно было бы ожидать, что при ингибиовании хинонами в спектре ЭПР будут проявляться компоненты неактивных радикалов, образующихся при присоединении хинона к концу растущей цепи. Действительно, в системе БМА — ZnCl_2 — фторанил к -80° , когда полимеризация уже закончилась, в спектре ЭПР остается только асимметричный пятикомпонентный спектр с $\Delta H_p = 5,3$ э (рис. 5, *б*), который следует отнести к радикалу фторанила. При использовании в качестве ингибиторов бензохинона или толухинона соответствующий спектр оказывается синглетным. Однако, к сожалению, сложность суммарного спектра не позволяет надежно

выделить компоненты спектра, относящегося к радикалам ингибитора, во всем интервале температур и доказать, что число этих радикалов растет по ходу полимеризации, по крайней мере, в некотором интервале температур.

Действие хинонов на систему SO_2 — ДМБ аналогично наблюдавшемуся в модельной системе. При увеличении количества ингибитора от 0,052 до 0,65 мол. % площадь экзотермических пиков полимеризации на калориметрической кривой разогрева γ -облученной системы падает (рис. 6). Одновременно с этим на кривой начинают проявляться области II и III, характерные для необлученных образцов (рис. 3, a), что, естественно, объясняется уменьшением выхода полимера и соответственно более низкой вязкостью системы. В этих условиях оказывается возможной кристалли-

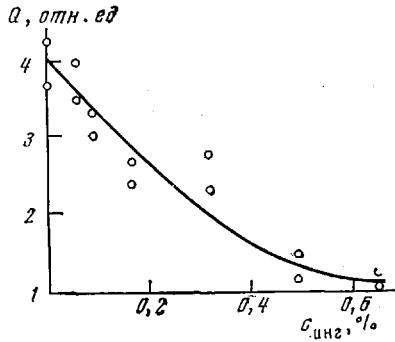


Рис. 6

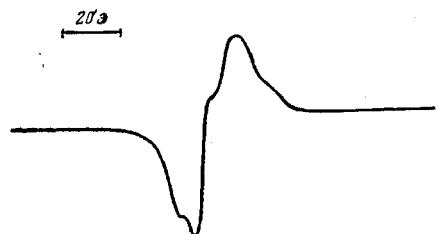


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость теплового эффекта полимеризации Q в системе SO_2 — ДМБ, содержащей фторанил, от количества ингибитора $c_{\text{инги}}$ в исходной смеси ($[\text{SO}_2] : [\text{ДМБ}] = 1 : 1$)

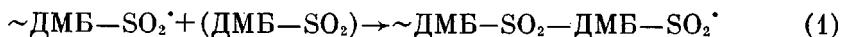
Рис. 7. Спектр ЭПР УФ-облученной системы SO_2 — ДМБ ($[\text{SO}_2] : [\text{ДМБ}] = 1 : 1$) при -196°

зация и последующее плавление непрореагировавших мономеров после расстекловывания смеси. Гравиметрические данные также показывают симбатное уменьшение выхода полимера от 60 до 20% с увеличением количества ингибитора от 0 до 0,6 мол. %. Так же как и в модельной системе, число радикалов при увеличении температуры падает тем быстрее, чем больше ингибитора в образце (рис. 4, a). В спектрах ЭПР системы SO_2 — ДМБ — фторанил в отличие от спектров системы без ингибитора уже при -196° проявляются следы радикалов ингибитора; после гибели большей части радикалов (рис. 5, a) спектр радикала фторанила становится доминирующим в суммарном спектре. Однако и для этой системы из-за сложности спектров не удается надежно показать абсолютный рост числа этих радикалов.

Таким образом, полученные результаты позволяют с достаточной достоверностью утверждать, что чередующаяся сополимеризация в системе SO_2 — ДМБ протекает по радикальному механизму.

Полученных данных по превращению радикалов в ходе радиационно-инициированной пост-полимеризации в системе SO_2 — ДМБ оказалось недостаточно для заключения о механизме реакции роста. Поэтому представлялось интересным значительно изменить соотношения исходных радикалов в системе, применив другой метод инициирования. С этой целью проводили фотолиз замороженной при -196° стеклообразной смеси SO_2 и ДМБ. Независимо от соотношения компонентов в образце накапливаются практически только радикалы $\sim \text{SO}_2^\cdot$ (рис. 7). При разогревании таких образцов вплоть до температуры практической полной гибели радикалов вид спектра не меняется. Вместе с тем после разогревания в системе был

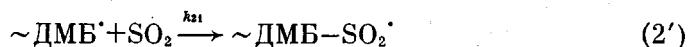
обнаружен чередующийся сополимер, аналогичный полученному при γ -ионизированной сополимеризации, значит в ходе сополимеризации в системе присутствовали в заметных количествах только радикалы $\sim\text{SO}_2^\cdot$. Это естественно объясняется, если предположить, что механизм образования чередующегося сополимера состоит в присоединении к концу растущей цепи комплекса ДМБ — SO_2 , который играет роль нового мономера



Наличие только одного радикала $\sim\text{SO}_2^\cdot$ в ходе сополимеризации при УФ-ионизировании можно было бы объяснить и в рамках механизма последовательного присоединения мономеров к концу растущей цепи. Для этого достаточно было бы допустить, что константа k_{12} скорости реакции



существенно меньше, чем константа k_{21} скорости присоединения SO_2



Тогда в спектре также практически не будут проявляться радикалы ДМБ.

Однако такому предположению противоречат данные по сополимеризации при γ -ионизировании. Как уже было отмечено, в этом случае спектр аллильных радикалов $\sim\text{ДМБ}^\cdot$ наблюдается на протяжении всего процесса полимеризации вместе со спектром $\sim\text{SO}_2^\cdot$ и, следовательно, их реакционная способность во всяком случае не выше, чем у радикалов $\sim\text{SO}_2^\cdot$.

Таким образом, необходимо принять, что механизм чередования мономерных звеньев в системе SO_2 — ДМБ состоит в присоединении комплекса мономеров к концу растущей цепи. Приведенные данные не позволяют решить вопрос о том, возможно ли присоединение комплекса SO_2 — ДМБ к радикалу $\sim\text{ДМБ}^\cdot$. Возможно, что реакционная способность этого аллильного радикала достаточно низка, и эта реакция при низких температурах вообще не идет, т. е. радикалы $\sim\text{ДМБ}^\cdot$, фиксируемые методом ЭПР, не участвуют в реакции и остаются «захваченными» в системе после окончания полимеризации (при -90 — -30° в спектре ЭПР γ -ионизированной системы наблюдается только этот радикал). Из-за высокой вязкости диффузия комплекса к этим радикалам затруднена. Диффузия небольшой молекулы SO_2 оказывается более вероятной и при температурах $>-30^\circ$, т. е. когда полимеризация практически полностью закончилась, наблюдаются отдельные акты присоединения SO_2 к застрявшим радикалам $\sim\text{ДМБ}^\cdot$. Следует заметить, что изменение соотношений мономеров SO_2 — ДМБ не приводит к каким-либо существенным изменениям в качественной картине хода полимеризационного процесса. Наблюдаемые отклонения от описанной картины связаны лишь с изменением вязкости и появлением новых фаз (например кристаллической фазы одного из мономеров), что несколько меняет температурные интервалы отдельных процессов.

Исследование полимеризации в системе SO_2 — ВА. Для проверки общности исследованного нами механизма чередующейся сополимеризации с участием SO_2 нами была также исследована сополимеризация SO_2 с винилацетатом. При разогревании γ - и УФ-облученных образцов SO_2 — ВА образуется чередующийся сополимер. Калориметрические кривые разогревания необлученного и γ -облученного образцов SO_2 — ВА аналогичны соответствующим кривым для системы SO_2 — ДМБ. Увеличение концентрации ингибитора (фторанила) приводит к закономерному снижению выхода сополимеров, теплового эффекта полимеризации, а также к сме-

шению в область более низких температур точки полной гибели радикалов. Эти данные указывают на радикальный механизм сополимеризации.

Значения характеристических вязкостей сополимера SO_2 и ВА, полученного в присутствии фторанила (0,32 мол. %) и в его отсутствие, составили 0,12 и 0,20 соответственно. Таким образом, введение радикальных ингибиторов приводит к уменьшению молекулярной массы сополимеров SO_2 и ВА, что является дополнительным доказательством радикального механизма сополимеризации в этой системе (для сополимеров SO_2 и ДМБ аналогичные исследования провести не удалось, так как получающийся сополимер, по-видимому, нерастворим ни в одном из известных растворителей).

Спектр ЭПР γ -облученной при -196° системы SO_2 — ВА является наложением спектров радикала $\sim\text{SO}_2^\cdot$ и анион-радикала SO_2^- . Спектр ЭПР УФ-облученной при -196° этой системы представляет собой в основном спектр радикала $\sim\text{SO}_2^\cdot$. При разогревании как γ -, так и УФ-облученных образцов наблюдаются спектры только радикалов SO_2 , спектр радикала роста ВА ни при каких температурах не наблюдался. Формально полученные данные могут быть объяснены с точки зрения как первой, так и второй гипотез. Однако факт практически полного отсутствия радикалов роста ВА даже при полимеризации систем с относительно высоким (3 : 1) содержанием ВА в исходной смеси заставляет и в этом случае отдать предпочтение механизму присоединения бинарных комплексов к концу растущей цепи.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
2. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., A13, 1404, 1971.
3. И. Л. Стояченко, Г. С. Георгиев, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1899, 1973.
4. Г. С. Георгиев, Н. А. Аполлонова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 2714, 1973.
5. V. B. Golubev, V. P. Zubov, G. S. Georgiev, I. L. Stoyachenko, V. A. Kabanov, J. Polymer Sci., 11, A-1, 2463, 1973.
6. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537, 1948.
7. C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1544, 1948.
8. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1495, 1946.
9. N. G. Gaylord, Polymer Preprints, 11, 27, 1970.
10. N. L. Zutty, C. W. Wilson, G. H. Potter, D. C. Priest, C. J. Whitworth, J. Polymer Sci., A3, 2781, 1965.
11. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 1470, 1964.
12. J. Kearney, V. Stannet, H. Clark, J. Polymer Sci., C16, 3441, 1968.
13. Z. Kuri, T. Yoshimura, J. Polymer Sci., B1, 107, 1963.
14. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 177, 1972.
15. Б. А. Арбузов, А. И. Коновалов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1290.
16. Г. С. Георгиев, А. А. Панасенко, Э. Юн, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B11, 478, 1969.