

УДК 541.64:542.61

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА АССОЦИАЦИЮ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ОЛИГОМЕРА ДИМЕТАКРИЛАТ-
(бис-триэтиленгликоль)ФТАЛАТА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ИНИЦИРОВАНИЯ В ЭТИХ СРЕДАХ**

***Б. Р. Смирнов, И. В. Голиков, Г. В. Королев,
Ю. Е. Шапиро, И. В. Шутова, В. Д. Сухов***

Методом спектроскопии ПМР изучено влияние растворителей CCl_4 , гептана, C_6H_6 и ацетонитрила на величину химического сдвига δ линий протонов метилметакрилата (ММА) и диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)фталата (МГФ-9). Ингибиторным методом в этих же средах определена константа скорости инициирования k_i ДАК. Исходя из величин смещения химических сдвигов сигналов от протонов MMA и МГФ-9 в различных растворителях, выдвинуто предположение о существовании в метакрилатах развитых упорядоченных структур. Изменение значений k_i в исследуемых средах обсуждено с позиции ассоциативной структуры MMA и МГФ-9.

В работе [1] было высказано предположение, что существующий в жидкостях ближний порядок может при определенных условиях влиять на кинетику химических процессов. Это влияние обнаруживается, когда для времени жизни активного центра τ_a и времени диффузационной релаксации элемента упорядоченной структуры τ_d выполняется соотношение $\tau_a \leq \tau_d$. При этом, если структура упорядоченного состояния близка по конфигурации к структуре активированного комплекса, упорядоченность будет способствовать протеканию реакции, если же такое соответствие отсутствует, то упорядоченность будет замедлять химический процесс. Эта точка зрения получила признание и была использована для интерпретации ряда закономерностей процессов радикальной полимеризации олигомеров [2–4].

Однако до сих пор не было сделано попыток прямой идентификации долгоживущих ассоциатов в жидких мономерах и олигомерах. В данной работе мы предприняли попытку обнаружения упорядоченных состояний в метилметакрилате (ММА), цетилметакрилате (ЦМА) и олигомере диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)фталате (МГФ-9) по влиянию растворителей на спектры ПМР этих объектов. Полученные данные сопоставлялись затем с влиянием тех же растворителей на эффективность инициирования ДАК. Ниже приведены результаты этих исследований.

Способ очистки и характеристики объектов исследования приведены в работах [5, 6]. В качестве растворителей употреблялись CCl_4 , C_6H_6 , ацетонитрил (АН), гептан, которые очищали обычным способом [7]. ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта. Ингибиторным методом в реакции окисления исследуемых соединений по длительности периодов индукции с гидрохиноном была измерена константа скорости инициирования k_i [8]. Гидрохинон очищали многократной возгонкой.

Спектры ПМР получены на спектрометре BS 488C «Tesla» при рабочей частоте 80 $M\text{g}z$. Химические сдвиги отсчитаны от гексаметилдисилоксана, взятого в качестве внешнего стандарта, с погрешностью $\pm 0,005$ м.д. Температуру записи спектров (22°) в датчике спектрометра поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Из рис. 1 видно, что влияние растворителей на величину $\Delta\delta$ различается как качественно, так и количественно. В то время, как гептан оказывает влияние лишь на химический сдвиг полос протонов $-\text{CH}_2$ -группы, добавки бензола вызывают сдвиг в сильное поле практически всех протонов MMA. Ацетонитрил занимает промежуточное положение, вызывая сдвиг полос протонов $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ -групп, но не влияет на величину δ протонов COOCH_3 -группы. Резко различается также характер концентрационных зависимостей. Можно видеть, что добавки очень малых количеств

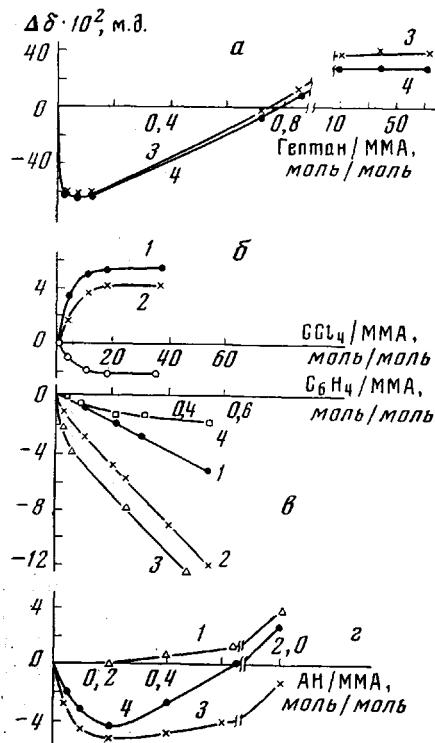


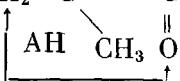
Рис. 1. Концентрационные зависимости изменения величины химического сдвига δ линий протонов MMA в гептане (a), CCl_4 (б), бензоле (в) и ацетонитриле (г) для линий протонов групп $-\text{CH}_3$ (1); $-\text{COOCH}_3$ (2); $=\text{CH}_2$ (цик) (3); $=\text{CH}_2$ (транс) (4)

гептана (~ 2 моля на 100 молей MMA) вызывает сдвиг линий протонов $=\text{CH}_2$ -группы в сильное поле на 0,6 м.д. Те же количества C_6H_6 и АН приводят к сдвигу этих полос лишь на 0,02 м.д. Отличается и дальнейший ход концентрационных зависимостей. Величина $|\Delta\delta|$ в гептане для протонов $=\text{CH}_2$ -группы имеет экстремум при соотношении MMA : гептан = 25 : 1. Дальнейшее увеличение концентрации гептана приводит к уменьшению абсолютной величины $\Delta\delta$, а при мольном соотношении 1 : 1 наблюдается изменение знака эффекта.

Нам представляется, что всю совокупность экспериментальных данных и, в первую очередь, чрезвычайно сильное влияние малых добавок растворителя на величину δ можно объяснить лишь в предположении о существовании в MMA развитых упорядоченных структур и двух типов межмолекулярного взаимодействия — внутри- и межассоциативных соответственно. Простейшей формой таких структур могут быть ассоциаты в виде жестких стержней, в которых полярная карбонильная группа расположена на оси, а $=\text{CH}_2$ -группа образует периферию стержня. При этом внутриассоциативное взаимодействие осуществляется полярными карбонильными группами, а межассоциативное возникает между периферийными $=\text{CH}_2$ -группами соседних ассоциатов.

Неполярные молекулы гептана, введенные в MMA, не способны проникать внутрь таких ассоциатов, поскольку внутриассоциативные связи осуществляются преимущественно полярными взаимодействиями. Поэтому молекулы гептана располагаются между ассоциатами. В этом случае одна молекула растворителя способна нарушить значительное число межассоциативных связей по схеме, приведенной на рис. 2, а. По мере увеличения концентрации гептана нарушенное взаимодействие $=\text{CH}_2$ -групп, вероятно, компенсируется взаимодействием с молекулами гептана, что приводит сначала к уменьшению $|\Delta\delta|$, а затем сдвиг сигналов протонов происходит в область слабых полей (рис. 1, а). Аналогичное гептану действие оказывает возрастание температуры. Так, при 60° величины δ для линий протонов MMA становятся равными соответственно величинам химических сдвигов, полученных при 22° в присутствии гептана, введение же 2 мол. % при 60° не изменяет положения линий протонов спектра MMA. По-видимому, действие температуры сводится к нарушению межассоциативных взаимо-

действий. В противоположность гептану полярный растворитель (ацетонитрил) преимущественно разрушает внутриассоциативные связи, так как он способен образовывать межмолекулярные связи АН.....ММА по карбонильным группам $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$.



Такая сольватация MMA ацетонитрилом приводит к смещению сигналов протонов групп CH_3- , мало чувствительных к разрушению ассоциатов,

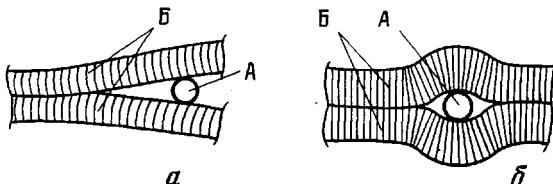


Рис. 2. Схема ассоциатов MMA (a) и МГФ-9 (b):
А — молекула неполярного растворителя, локализованная в межассоциативном пространстве, Б — ассоциаты MMA, МГФ-9

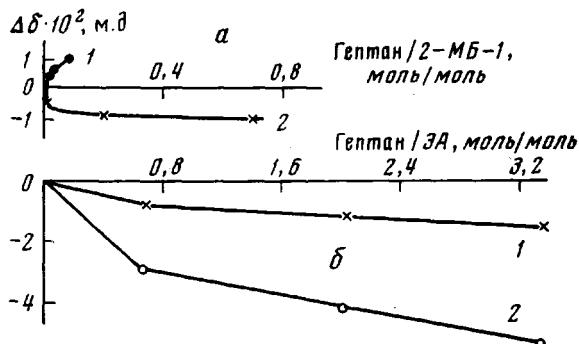


Рис. 3. Концентрационные зависимости изменения величины δ линий протонов 2-метилбутена-1 (2-МБ-1) (a), этилацетата (b) в гептане для линий протонов групп: а — CH_3 (1); б — $=\text{CH}_2$ (1); $-\text{COOCH}_3$ (2)

в слабое поле. По этой же причине $|\Delta\delta|$ для линий протонов $=\text{CH}_2$ -групп меньше, чем в случае гептана. При мольном соотношении АН : MMA = 0,2 в слабое поле начинают смещаться и линии протонов $=\text{CH}_2$ -групп.

Бензол, будучи «хорошим» растворителем для MMA, проникает внутрь ассоциатов, при этом внутриассоциативные связи заменяются на связи MMA.... C_6H_6 . При сравнении спектров, снятых в неароматических растворителях и в бензole, наблюдаются значительные сдвиги всех сигналов. Эти сдвиги обусловлены магнитной анизотропией ароматических растворителей [9], ввиду чего интерпретация концентрационных зависимостей величины δ в бензole (рис. 1, б) с точки зрения наличия межмолекулярных взаимодействий в среде MMA затруднена.

CCl_4 , по-видимому, также способен нарушать внутриассоциативное взаимодействие в MMA. При введении CCl_4 в мономер происходит сдвиг линий протонов групп $-\text{CH}_3$ и $\text{O}=\text{CO}-\text{CH}_3$, в слабое поле. Это обусловлено

слабой сольватацией мономера растворителем по $-\text{CH}_3$ -группам. Аналогичное явление было обнаружено в работе [10].

Рассмотренная модель межмолекулярных взаимодействий в среде MMA, по-видимому, не является единственной возможной, однако она по-

зволяет непротиворечиво объяснить наблюдаемые эффекты влияния растворителей на спектры ПМР мономера. Дополнительным подтверждением нашей точки зрения являются опыты с модельными соединениями, имитирующими отдельные фрагменты молекулы MMA, — 2-метилбутеном-1 и этилацетатом. В первом из них присутствует $=\text{CH}_2$ -группа, но нет сложно-эфирной группы, во втором, напротив, есть карбонильная группа и нет двойной связи. Влияние гептана на величину $\Delta\delta$ в этих соединениях показано на рис. 3. Можно видеть, что в обоих случаях отсутствует эффект малых концентраций гептана. Этот факт свидетельствует о том, что для образования жестких стержневидных ассоциатов недостаточно наличия

только двойных связей или карбонильных групп. Лишь совокупность полярных взаимодействий между карбонильными группами и взаимодействий между двойными связями обусловливают тип ассоциации, характерный для MMA.

С позиций такой же модели можно трактовать аналогичные концентрационные зависимости смещения сдвига линий протонов олигомеров МГФ-9 в различных растворителях (рис. 4). Влияние АН и C_6H_6 идентично таковому в случае MMA (см. рис. 1 и рис. 4). Изменение линий протонов ароматического ядра и группы $=\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$ свидетель

ствует о сольватации растворителем олигомера по указанным группам. Малые добавки CCl_4 (мольное соотношение $\text{CCl}_4 : \text{МГФ-9} = 5 : 100$) также вызывают резкое смещение сигналов линий протонов МГФ-9 в сильное поле, но в отличие от системы MMA — гептан абсолютно

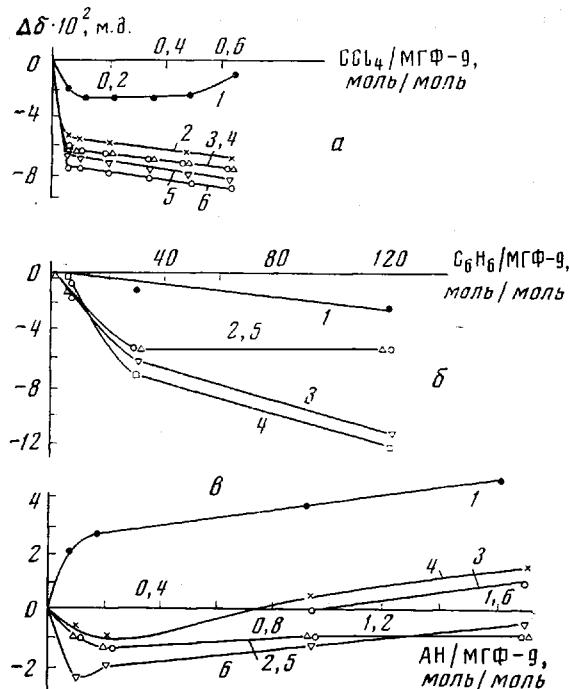


Рис. 4. Концентрационные зависимости изменения величин δ линий протонов МГФ-9 в CCl_4 (а), бензole (б), ацетонитриле (в) для линий протонов групп $-\text{CH}_3$ (1); $=\text{CH}_2$ (*s*-транс) (2); $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (3); $=\text{CH}_2$ (*s*-цик) (4); $-\text{COOCH}_2$ (5); бензольного ядра МГФ-9 (6)

лютная величина $\Delta\delta$ меньше. Этот факт может быть объяснен в предположении, что внутриассоциативные связи в среде МГФ-9 носят несколько иной характер, чем в MMA. Ассоциаты олигомера представляют собой не жесткие, а более гибкие стержни. Поэтому попадание молекулы растворителя в межассоциативное пространство вызывает в этом случае меньшее возмущение межассоциативных связей и приводит лишь к частичному нарушению внутриассоциативных связей (рис. 2, б). При объемном соотношении $\text{CCl}_4 : \text{МГФ-9} = 1 : 1$ линия протонов $-\text{CH}_3$ -групп смешается в сторону слабого поля, как и в системе MMA — CCl_4 . Этот факт согласуется с предложенным нами механизмом, согласно которому при малых концентрациях растворителя за счет деформации ассоциатов нарушается внутриассоциативная связь в среде МГФ-9. Только при больших концентрациях CCl_4 явно проявляется эффект сольватации $-\text{CH}_3$ -группы растворителем (рис. 4, б).

Структуры, представленные на рис. 2, по-видимому, не являются един-

ственno возможным видом ассоциатов. Значительное увеличение длины углеводородного блока в метакрилате, например, цетилметакрилате (ЦМА), приводит к возникновению новых структур — мицелл. В таблице приведены данные по изменению полуширин линий протонов ЦМА в средах различной полярности. В случае, если молекулы среды не способны к мицеллообразованию, то полуширины сигналов ПМР-протонов молекулы

Изменение полуширин линий протонов цетилметакрилата в средах различной полярности при 22°

Группы ЦМА	Объемное соотношение	
	ЦМА:CCl ₄ =10:1	ЦМА:AH:CCl ₄ =10:1:0,005
	полуширины сигналов протонов, гц	
CH ₂ = <i>s</i> - <i>cis</i> <i>s</i> - <i>транс</i> O CH ₃ —C —CH ₂ —(цепи) O=C—O—CH ₂ — 	4,3 4,5 3,5 4,2 2,0	4,5 4,5 3,5 4,5 1,4

не зависят от полярности растворителя. Дифильные молекулы в молярном

растворителе образуют мицеллы вида  (A), в неполярном — вида  (Б). Степень упаковки «хвостов» таких молекул долж-

на быть выше в случае А. Сопоставление величины полуширина сигналов протонов групп —CH₂— (цепи) (см. таблицу) показывает, что в полярном растворителе полуширина на 0,3 гц больше, чем в неполярном, а для протонов полярной группы O=C—O—CH₂—, наоборот, полуширина линии на

0,6 гц меньше в ацетонитриле, чем в CCl₄. Можно предположить, что в цетилметакрилате существуют мицеллы как типа А, так и Б. Введение CCl₄ в ЦМА способствует разрушению мицелл вида А и образованию мицелл типа Б. Присутствие полярного растворителя (ацетонитрила) приводит к образованию мицелл А.

В свете полученных данных об ассоциативной структуре метакрилатов представлялось интересным проверить влияние различных растворителей на один из элементарных актов радикальной полимеризации. В качестве структурно-чувствительной реакции нами была выбрана мономолекулярная реакция распада ДАК. Время жизни радикальных пар в клетке составляет 10⁻⁹—10⁻¹¹ сек., что соизмеримо с характеристическим временем структурной релаксации в жидкостях [11]. Поэтому, учитывая диффузионный характер выхода инициирующего радикала из клетки, можно было ожидать, что эффективность инициирования *f* будет зависеть от характера структурной релаксации субстрата. Изложенные выше представления о микроструктуре исследуемых метакрилатов позволяют предположить, что растворители, нарушающие внутриассоциативное взаимодействие, будут снижать время структурной релаксации, а локализованные в межассоциативном пространстве — слабо влиять на эту величину. На рис. 5 представлены изменения величины *k_и** в ММА и МГФ-9 в зависимости от состава среды в различных растворителях. Способность разрушать ассоциаты метакрилатов наиболее выражена у ацетонитрила. Уменьшение разме-

* Экспериментально установлено, что в принятых условиях константа скорости распада ДАК *k_{расп}* не зависит от характера реакционной среды. Поскольку *k_и*=2*k_{расп}**f*, то в дальнейшем вместо *f* принята пропорциональная ей величина *k_и* [12].

ра ассоциата должно приводить к понижению времени структурной релаксации, что находит отражение в наибольших значениях величин k_{α} в среде с добавкой ацетонитрила. В том случае, когда растворитель локализуется в межассоциативном пространстве (гептан) эффективность выхода радикала из клетки практически постоянна ($k_{\alpha} = \text{const}$) (рис. 5, *a*, кривая 3). Зависимость k_{α} от состава среды в случаях растворителей, разрушающих ассоциаты, носит экстремальный характер. Наличие максимума свидетельствует, по-видимому, о существовании микроструктуры не только в метакрилатах, но и в растворителях. При смешении происходит вза-

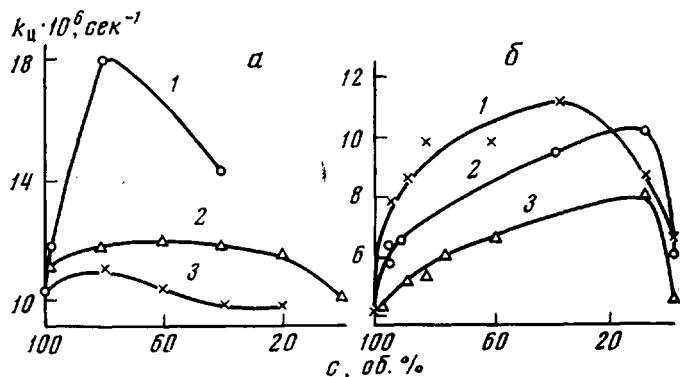


Рис. 5. Изменение величины константы скорости инициирования от концентрации MMA (*a*) и МГФ-9 (*б*)

Растворители: 1 — АН; 2 — бензол; 3 — гептан (*a*) и ССl₄ (*б*). Значение k_{α} в чистом бензole рассчитаны по величинам $k_{\text{расп}}$ и t , взятым из [13]

имное разрушение структур и при определенном соотношении компонент реализуется наибольшая разупорядоченность микроструктур и минимальное время структурной релаксации. При этом диффузионные затруднения на стадии выхода инициирующего радикала минимальны по отношению к исходному метакрилату и растворителю. Этот эффект максимальен при введении растворителя, разрушающего внутриассоциативные связи. Введение же растворителей, разрушающих лишь межассоциативные связи, слабо влияет на время структурной релаксации и соответственно на величину k_{α} .

Отделение института химической
физики АН СССР
Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
1 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. Р. Смирнов, Теорет. и эксперим. химия, 3, 93, 1967.
2. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 2313, 1970.
3. В. Д. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., Б12, 767, 1970.
4. А. А. Берлин, Европ. Polymer J., 5, 15, 1969.
5. М. М. Могилевич, Н. И. Архипов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1960, № 6, 12.
6. М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Г. В. Королев, Р. Г. Кузовлева, М. А. Коршунов, Высокомолек. соед., А15, 2528, 1973.
7. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. В. Ф. Цепалов, Е. М. Коцюба, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1220.
9. Н. Бхакка, Д. Уильямс, Применение ЯМР в органической химии, «Мир», 1966, стр. 201.
10. В. К. Погорелый, Т. Ф. Дивнич, Ж. общ. химии, 11, 2007, 1975.
11. A. J. Petro, C. P. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6142, 1957.
12. В. Д. Сухов, Диссертация, 1975.
13. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.