

УДК 541.64:547(39+42)

**К ВОПРОСУ О РЕГУЛИРОВАНИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА С НЕКОТОРЫМИ МЕТАКРИЛАТАМИ**

**Шайхутдинов Е. М., Жубанов Б. А., Рафиков С. Р.,  
Хусаинова С. Х.**

Исследовано влияние конденсированных ароматических углеводородов на совместную радикальную полимеризацию винилбутилового эфира с метилметакрилатом и изопропилметакрилатом, инициированную ДАК при низких степенях превращения в массе. Показана возможность регулирования состава сополимера при введении 0,01—0,04 моль/л нафталина, антрацена, хризена в реакционную систему. При этом увеличивается доля звеньев малоактивного винилбутилового эфира в образующемся сополимере. Использованные ароматические добавки не снижают конверсии и характеристические вязкости сополимеров и, вместе с тем, они не входят в состав сополимера. Полученные результаты объяснены с точки зрения образования донорно-акцепторного комплекса между растворимым радикалом и молекулой ароматического углеводорода.

Исследования последних лет свидетельствуют о возрождении интереса к области радикальной полимеризации, основные теоретические положения которой в недавнем прошлом казались сложившимися. Чрезвычайно плодотворным для направленного синтеза полимеров методом радикальной полимеризации оказывается, например, специальное введение соединений, способных к комплексообразованию с мономерами и радикалами роста, что существенным образом влияет на реакционноспособность последних [1—6]. Значительный интерес представляют работы, связанные с выяснением роли ароматических соединений [4—6], которые способны образовывать комплексы с переносом заряда (КПЗ) в реакциях радикальной полимеризации. Однако имеющиеся в литературе результаты рассматривают влияние ароматических углеводородов как растворителей, в то время как их роль в качестве малых добавок в радикальной полимеризации остается неизученной.

В работе [7] сообщалось о возможности изменения состава сополимера винилбутилового эфира (ВБЭ) и метилметакрилата (ММА) в присутствии конденсированных ароматических углеводородов. Настоящая работа посвящена исследованию влияния указанных соединений на радикальную совместную полимеризацию винилбутилового эфира с метакрилатами и выяснению роли электронодонорных добавок в данной реакции.

ВБЭ многократно промывали дистиллированной водой, тщательно сушили над углекислым калием и дважды перегоняли при атмосферном давлении, т. кип. 90,5—91°/695 tor,  $n_D^{20}$  1,4025.

Технический MMA очищали по общепринятой методике, т. кип. 46°/100 tor,  $n_D^{20}$  1,4139.

Инициатор — ДАК перекристаллизовывали из спирта, т. пл. 102,5°. Нафталин марки ч.д.а. дважды возводили, т. пл. 80°. Антрацен применяли «синтетический для научных работ» после перекристаллизации из спирта, т. пл. 216°.

Хризен марки ч. дважды перекристаллизовывали из спирта, т. пл. 254°.

Кинетику сополимеризации ВБЭ с MMA изучали дилатометрическим методом при 60° в массе в присутствии конденсированных ароматических углеводородов.

В качестве инициатора использовали ДАК в количестве  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Реакцию проводили до конверсии не более 5%. Образовавшийся сополимер растворяли в этилацетате и высаживали в метаноле.

Состав сополимеров ВБЭ и MMA, синтезированных в присутствии нафталина, определяли элементным анализом, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, которые показали удовлетворительную сходимость результатов. Поэтому в других системах состав сополимера находили из данных элементного анализа.

Константы сополимеризации определяли методом Майо – Льюиса по дифференциальному уравнению состава сополимеров.

Вязкость бензольных растворов сополимеров измеряли в вискозиметре Оствальда при 20°.

ИК-спектры были записаны в области 1700–1800 см<sup>-1</sup> на спектрометре UR-20 в кюветах из хлористого натрия с толщиной 0,04 мм. Содержание MMA в сополимере определяли по измерению интенсивности полосы 1735 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы.

Спектры ЯМР были сняты на приборе ZKR-60 при комнатной температуре и на частоте 60 ГГц. Внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан. Для определения состава использовали 5%-ные растворы сополимеров в абсолютированном бензоле. По снижению площадей пиков при 6,67 и 6,78 τ, характерных для протонов метоксильной группы, находящейся в середине гетеротактических и синдиотактических триад соответственно, было вычислено содержание MMA в сополимере.

Результаты влияния различных концентраций ароматических углеводородов на состав и характеристическую вязкость сополимера ВБЭ и MMA при исходном эквимольном соотношении мономеров представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Влияние нафталина, антрацена и хризена на сополимеризацию  
ВБЭ и MMA  
(Продолжительность реакции 60 мин.)

Добавка с · 10 <sup>2</sup> , моль/л	Состав сополимера, мол. %		[η], дл/г
	ВБЭ	MMA	
Без добавки	7,0	93,0	0,98
Нафталин	7,0	93,0	1,06
	18,0	82,0	1,02
	13,5	86,5	1,10
Антрацен	17,5	82,5	0,92
	25,0	75,0	0,94
	13,0	87,0	0,93
Хризен	25,0	75,0	0,93
	18,5	81,5	0,92

Как видно из табл. 1, введение малых количеств ароматических соединений приводит к изменению состава получаемого сополимера. Максимальное увеличение доли звеньев малоактивного ВБЭ в составе сополимера наблюдается при концентрации нафталина  $3,3 \cdot 10^{-2}$ , антрацена  $3,7 \cdot 10^{-2}$  и хризена  $0,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Существенное изменение в составе сополимера подтверждено методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Наблюденный эффект в присутствии малых доз ароматических углеводородов сопровождается некоторым возрастанием скорости превращения *v* мономеров в сополимер (рис. 1).

На рис. 2 изображены кривые состава сополимеров, полученных в присутствии нафталина и без добавки. Видно, что присутствие нафталина в системе (кривая 2) приводит к заметному снижению доли MMA (*m*<sub>2</sub>) в макромолекуле. Совместную полимеризацию ВБЭ с MMA в присутствии  $3,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л антрацена и  $0,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л хризена осуществили также при различных соотношениях исходных мономеров с целью оценки их относительных активностей. Для всех систем *r*<sub>1</sub>=0; *r*<sub>2</sub> равно: для систем ВБЭ – MMA –  $11,7 \pm 0,5$ ; ВБЭ – MMA – нафталин –  $3,8 \pm 0,2$ ;

ВБЭ – ММА – антрацен –  $1,10 \pm 0,05$ ; ВБЭ – ММА – хризен –  $2,2 \pm 0,1$ . Значение  $r_2$  существенно снижается в присутствии ароматических добавок. Изменение величины  $r_2$  в присутствии добавок находится в согласии с данными относительного сродства к метильному радикалу для нафталина (22), хризена (57,5), антрацена (820) [8].

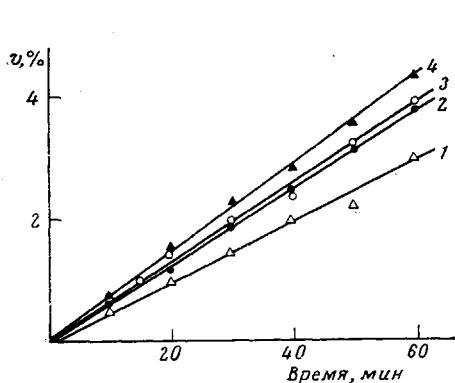


Рис. 1

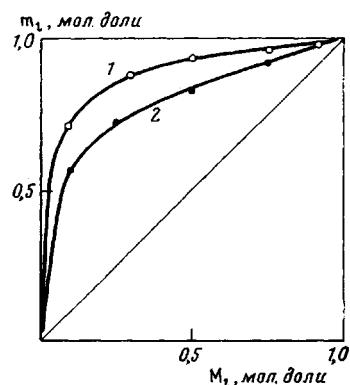


Рис. 2

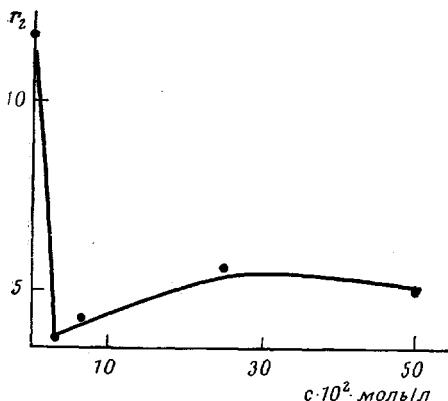


Рис. 3

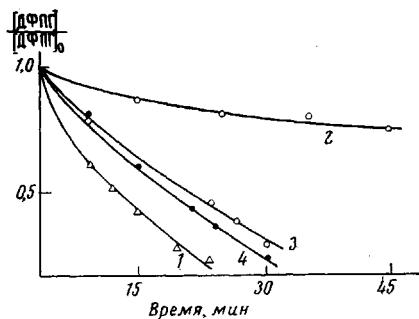


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость степени превращения мономеров ВБЭ и ММА (1:1) от времени:  
1 — без добавки, 2 — с нафталином ( $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л), 3 — с антраценом ( $3,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л),  
4 — с хризеном ( $0,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

Рис. 2. Кривые состава сополимера ВБЭ и ММА:  
1 — без добавки, 2 — в присутствии  $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л нафталина;  $M_2$  — мольная доля ММА в исходной смеси мономеров,  $m_2$  — мольная доля ММА в сополимере

Рис. 3. Изменение относительной активности MMA от концентрации нафталина с

Рис. 4. Изменение содержания ДФПГ от времени:  
1 — MMA, 2 — MMA и нафталин ( $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л), 3 — ВБЭ, 4 — ВБЭ и нафталин ( $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л) ( $[ДФПГ]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л во всех растворах)

Из рис. 3, на котором приведена зависимость относительной активности MMA от различных концентраций нафталина, видно, что наблюдается резкое снижение величины  $r_2$  при концентрации нафталина выше 0,03 моль/л. Дальнейшее повышение его концентрации в системе приводит к некоторому возрастанию  $r_2$ , после чего относительная активность MMA практически остается постоянной.

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что изменение относительной активности MMA обусловлено образованием КПЗ между растущим радикалом, оканчивающимся звеном MMA, и электронодонорным ароматическим углеводородом.

### Таблица 2

## Полимеризация ММА в присутствии нафталина (Продолжительность реакции 25 мин.)

$c \cdot 10^2$ , моль/л	$v \cdot 10^5$ , моль/л·сек	$M \cdot 10^{-5}$
—	1,82	5,75
4	2,50	6,31
10	2,50	6,18
50	2,36	6,46
100	2,24	6,31

номер MMA, поскольку из имеющихся в литературе данных известно о возрастании реакционноспособности мономера вследствие комплексования [10]. Так, Бемфордом и Брамби [5] было исследовано влияние природы ароматических растворителей на элементарные акты фотопирированной полимеризации MMA и установлено повышение скорости реакции за счет увеличения константы скорости роста  $k_p$  и уменьшения константы скорости обрыва  $k_b$  в присутствии галоидзамещенных бензола, бензонитрила и анизола.

С целью выяснения механизма влияния ароматических углеводородов проведена гомополимеризация ММА в аналогичных условиях в присутствии различных концентраций нафталина. Как видно из табл. 2, в присутствии  $4,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л нафталина увеличивается скорость реакции и

Следует отметить, что в присутствии конденсированных ароматических соединений, таких как нафталин, антрацен, хризен, в изучаемой системе наблюдается экстремальная зависимость состава сополимера от концентрации вводимой добавки (табл. 1). Максимальное содержание доли ВБЭ в сополимере достигается при введении низких концентраций ароматических углеводородов. Повышение концентраций последних приводит к увеличению доли метакрилатного звена в сополимере [9]. Подобное явление, на наш взгляд, связано с тем, что в последнем случае с молекулой ароматического углеводорода комплексуется не только растущий радикал, но и мо-

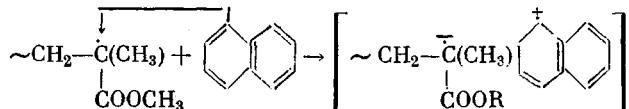
Т а б л и ц а 3

$c \cdot 10^2$ , моль/л	Состав сополимера, мол. %		Конверсия, %	[η], д.ц./г
	ВБЭ	ПМА		
Без добавки	20,0	80,0	3,7	0,98
0,7	20,5	79,5	5,1	1,07
3,3	34,0	66,0	4,2	1,30
6,6	34,0	66,0	4,0	1,28

\* Исходное соотношение ВБЭ : ПМА = 50 : 50. продолжительность реакции 60 мин.

значения молекулярной массы ПММА, что связано, по-видимому, с уменьшением константы скорости обрыва из-за экранирования активного центра макрорадикала молекулой нафталина. Не исключено некоторое увеличение  $k_p$  при больших концентрациях добавки вследствие комплексования мономера MMA с ароматическим углеводородом, как это наблюдали в работе [5].

Полученные данные подтверждают существование слабого донорно-акцепторного взаимодействия между растущим макрорадикалом, оканчивающимся на звено MMA и ароматическим соединением



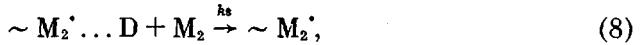
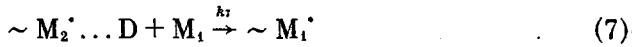
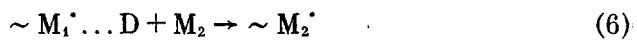
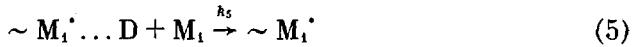
Для изучения влияния указанных комплексообразователей на сополимеризацию ВБЭ с другими эфирами метакриловой кислоты была осуществлена сополимеризация ВБЭ и изопропилметакрилата (ПМА) в присутствии нафталина (табл. 3).

При концентрации нафталина  $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л наблюдается увеличение доли звеньев ВБЭ в сополимере, как и в случае сополимеризации ВБЭ с ММА в присутствии нафталина. Кроме того, данные табл. 3 показывают некоторое возрастание конверсии и характеристической вязкости сополимера при введении нафталина в реакционную среду. В то же время нафталин практически не влияет на значения характеристических вязкостей сополимеров ВБЭ и ММА. Возможно, в данном случае предполагаемый комплекс нафталин — метакрилат способствует уменьшению константы скорости обрыва в большей степени за счет стерического эффекта, что приводит к возрастанию скорости реакции, конверсии и вязкости сополимера ВБЭ с высшими метакрилатами.

В УФ-спектрах сополимеров ВБЭ с метакрилатами, синтезированных в присутствии конденсированных ароматических углеводородов, не обнаружены характерные полосы поглощения последних, что свидетельствует об их отсутствии в составе сополимера.

Для подтверждения предположения об образовании комплекса растущего радикала с молекулой ароматического углеводорода нами изучено влияние нафталина на кинетику рекомбинации радикала дифенилпироксилигидразила (ДФПГ) при  $60^\circ$  в растворе ММА и ВБЭ с инициатором — ДАК. Концентрация ДФПГ  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а количество ДАК во всех растворах составляло  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Полученная зависимость содержания ДФПГ от времени изображена на рис. 4, из которого видно, что предполагаемый комплекс нафталин — ММА уменьшает активность радикала, в то время как подобный комплекс в случае ВБЭ не образуется, о чем свидетельствует идентичность ЭПР-спектров ДФПГ в ВБЭ и системе ВБЭ — нафталин.

Таким образом, наблюдаемый эффект можно объяснить акцепторной ролью растущего радикала и донорным свойством ароматического углеводорода. В данном случае следует учитывать восемь типов элементарных реакций роста цепи вместо четырех



где D — молекула электронодонорного ароматического углеводорода. Поскольку гомополимеризация ВБЭ по радикальному механизму в принятых нами условиях не осуществляется и возможность комплексования радикала  $M_1 \cdot$  с молекулой добавки исключается (рис. 4), то реакциями (1), (5), (6) практически можно пренебречь. Поэтому в актах роста цепи

принимают участие по крайней мере пять элементарных реакций: наряду с обычными реакциями роста (2)–(4) имеют место реакции (7) и (8). Для последней реакции, очевидно, уменьшение активности растущего радикала ММА происходит за счет экранирования его активного центра молекулой ароматического углеводорода, вследствие чего повышается доля звеньев ВБЭ в сополимере.

Авторы выражают благодарность В. А. Кабанову и В. П. Зубову за обсуждение полученных результатов.

Казахский государственный университет  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
3 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A13**, 1305, 1971.
2. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеев, Высокомолек. соед., **A13**, 1324, 1971.
3. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. Н. Славницкий, Н. Л. Хватова, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., **A13**, 1114, 1971.
4. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromolek. Chem., **96**, 221, 1966.
5. C. H. Bamford, S. Brumby, Makromolek. Chem., **105**, 122, 1967.
6. E. Tsuchida, T. Tomono, Makromolek. Chem., **141**, 265, 1971.
7. Е. М. Шайхутдинов, Б. А. Жубанов, С. Х. Хусайнова, Высокомолек. соед., **B15**, 869, 1973.
8. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, «Мир», 1967, стр. 10.
9. Е. М. Шайхутдинов, С. Kh. Khusainova, S. P. Pivovarov, Preprints 23 International Symposium on Macromolecules, Madrid, 1974, v. 1, p. 79.
10. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., **A13**, 1404, 1971.