

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 11

1978

УДК 541.64 : 547.315.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА С ДИМЕТИЛБУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

*Стояченко И. Л., Бондарева А. П., Голубев В. Б.,
Зубов В. П., Кабанов В. А.*

Исследована чередующаяся сополимеризация SO_2 и диметилбутадиена (ДМБД) в присутствии донорных растворителей. Наблюдалось уменьшение выхода сополимера при увеличении донорных свойств растворителя. С помощью метода ЭПР отмечена тем более сильная стабилизация акцепторного радикала $\sim\text{SO}_2^{\cdot}$, чем выше донорная способность растворителя. Введение в систему SO_2 — ДМБД малых добавок пиридина резко снижает скорость сополимеризации. На основании этих фактов заключили, что действие донорных растворителей состоит в образовании комплексов молекул растворителя с акцепторными радикалами роста, что уменьшает эффективную реакционную способность последних. Выдвинуто предположение о наличии двух независимых материальных цепей при сополимеризации SO_2 и ДМБД, которое позволяет объяснить особенности чередующейся сополимеризации, протекающей по механизму попарного присоединения мономеров к радикалам роста.

Анализ многочисленных литературных данных (например [1–6]) показывает, что при сополимеризации, приводящей к образованию сополимеров с регулярным чередованием мономерных звеньев, решающую роль могут играть процессы комплексообразования между радикалом роста цепи и присоединяющимся мономером, а также между мономерами. Это обстоятельство дает основание полагать, что на чередующуюся сополимеризацию должны оказывать влияние добавки веществ, способных образовывать донорно-акцепторные комплексы с мономерами и радикалами, что независимо от механизма процесса должно приводить к уменьшению концентрации комплексов между реагирующими молекулами и, следовательно, к снижению скорости образования или выхода сополимера. С другой стороны, образование комплексов с переносом заряда сопровождается изменением распределения электронной плотности в реагирующих молекулах и, следовательно, их дипольных моментов. Поэтому на процесс чередующейся сополимеризации может влиять и диэлектрическая проницаемость среды, в частности вводимых добавок. В настоящей работе была сделана попытка выделить влияние одной из характеристик — донорной способности растворителя — на чередующуюся сополимеризацию SO_2 и диметилбутадиена (ДМБД), происходящую, как показано нами в предыдущей работе [2], путем попарного присоединения мономеров к концу растущей цепи. Мы надеялись также, что изучение влияния донорных растворителей на сополимеризацию в системе SO_2 — ДМБД позволит получить дополнительные данные о механизме этого процесса.

Растворители подбирали таким образом, чтобы все характеристики, обычно используемые для оценки донорной способности вещества (I — ионизационный потенциал, λ_{\max} — максимум полосы поглощения комплекса с переносом заряда раствори-

теля с SO_2 , K – константа комплексообразования донора с акцептором), изменялись бы одинаковым образом в выбранном ряду веществ. Кроме того, диэлектрическая проницаемость в этих растворителей должна быть практически одинаковой, чтобы исключить влияние полярности среды на скорость сополимеризации. Всем указанным требованиям удовлетворяет следующий ряд растворителей: бензол, толуол, ксиол, мезитилен (таблица).

Ароматические углеводороды сушили и перегоняли над Na . Пиридин сушили над KOH , перегоняли в токе аргона над KMnO_4 . ДМФ марки ч. очищали двукратной перегонкой. ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из этанола и хранили при 4° . Методика очистки ДМБД и SO_2 описана в работах [2, 10].

Сополимеризацию SO_2 и ДМБД ($\text{SO}_2 : \text{DMBD} = 1 : 1$) проводили в ампулах из молибденового стекла. В эти ампулы помещали рассчитанное количество ДАК в метаноле, после чего метанол откачивали. Затем в ампулу добавляли необходимое количество растворителя (30 мол. %) и дегазировали его при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ тор. Смесь в ампуле замораживали и последовательно переконденсировали в нее рассчитанное количество предварительно дегазированных SO_2 и ДМБД, после чего образец отпаковывали. Концентрация инициатора в мономерной смеси составляла 10^{-2} моль/л. Сополимеризацию инициировали термическим разложением ДАК при $38,4\text{--}38,9^\circ$.

Характеристики ароматических растворителей

Растворитель	$I, \text{ эв}$ [7]	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ нм}$ [8]	$K, \text{ отн. ед.}$ [8]	ε [9]
Бензол	9,21	280	0,47	2,28
Толуол	8,82	284	0,79	2,38
o-Ксиол	8,56	296	1,65	2,57
Мезитилен	8,39	305	2,11	2,27

Аналогично готовили образцы для низкотемпературных измерений методом ЭПР и калориметрии. В этом случае применяли ампулы из стекла «луч» со средним диаметром 3,5 мм. Создание активных центров полимеризации проводили облучением образца при -196° на источнике Co^{60} , а также УФ-светом лампы ДРШ-250 без инициатора.

После выдерживания в течение требуемого времени в термостате или после окончания разогрева образцы вскрывали и непрореагировавшие мономеры откачивали. Образовавшиеся в ходе побочной реакции (при обычных температурах) низкомолекулярные сульфоны отмывали метанолом. Выход сополимера определяли гравиметрически. Состав сополимера, определяемый элементным анализом, во всех случаях соответствовал ожидаемому для чередующихся сополимеров. Получаемые сополимеры оказались нерастворимыми ни в одном из использованных растворителей, вероятно, вследствие сплошной структуры.

Методика проведения измерений методом ЭПР в ходе низкотемпературного размораживания образцов, а также методика калориметрических измерений описаны в предыдущих работах [10–12].

На рис. 1 изображена зависимость выхода сополимера SO_2 и ДМБД от времени в донорных растворителях. Видно, что скорость сополимеризации уменьшается при переходе от бензола к мезитилену, т. е. с увеличением донорной способности растворителя. Можно предположить три возможные причины этого явления: 1) растворитель связывает один из мономеров в неактивный комплекс, в результате чего эффективная концентрация мономера понижается; 2) растворитель образует комплекс с радикалом роста, вследствие чего эффективная реакционная способность этого радикала падает; 3) молекулы растворителя реагируют с радикалами роста, образуя неактивные радикалы, т. е. растворитель играет роль ингибитора.

Более подробные данные о механизме влияния донорных растворителей на чередующуюся сополимеризацию в системе SO_2 – ДМБД можно получить, исследуя постполимеризацию в этой системе [2].

Калориметрические кривые разогрева γ -облученных при -196° стеклообразных образцов SO_2 – ДМБД, содержащих 30 мол. % растворителя, аналогичны соответствующим кривым системы, не содержащей растворителя. После расстекловывания наблюдается экзотермический эффект, связанный с полимеризацией. Суммарные количества тепла, выделяющиеся при постполимеризации в различных растворителях при одинаковых

условиях предварительного инициирования систем SO_2 – ДМБД – растворитель и последующего нагревания образцов, приведены ниже.

Растворитель	бензол	толуол	о-ксилол	мезитилен
Тепловой эффект, отн. ед.	1210	720	670	340

Как видно, тепловыделение, пропорциональное выходу сополимера, уменьшается с ростом донорных свойств растворителя. Таким образом, данные о выходе сополимера при постполимеризации согласуются с приведенными выше данными о понижении скорости сополимеризации под влиянием этих же растворителей при обычных температурах.

Ранее было показано [2], что в ходе постполимеризации γ -облученной системы SO_2 –ДМБД (без растворителей) в спектрах ЭПР сохраняются сигналы обоих радикалов роста: $\sim\text{SO}_2^\bullet$ и $\sim\text{ДМБД}^\bullet$. Однако по завершении процесса в спектре остается только радикал $\sim\text{ДМБД}^\bullet$. При введении бензола, а тем более ксилола и толуола, температура, при которой в системе

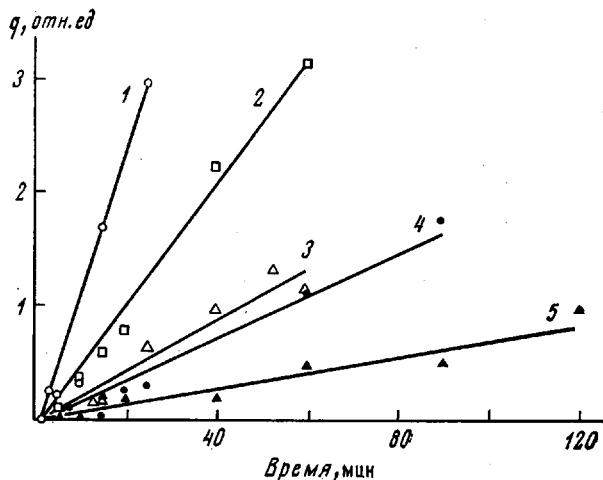


Рис. 1. Зависимость выхода q сополимера SO_2 и ДМБД от времени при сополимеризации в масле (1), бензole (2), толуоле (3), ксилоле (4), мезитилене (5)

перестают наблюдаться радикалы $\sim\text{SO}_2^\bullet$, растет; в присутствии мезитиlena чистый спектр радикала роста $\sim\text{ДМБД}^\bullet$ вообще не наблюдается и оба типа радикалов сохраняются вплоть до температуры их полной гибели. Эти данные можно объяснить тем, что акцепторный радикал роста $\sim\text{SO}_2^\bullet$ по сравнению с радикалом ДМБД $^\bullet$ с увеличением донорной способности растворителя стабилизируется. Этот эффект становится еще более очевидным, если учесть, что температура полной гибели радикалов в исследованных системах меняется в обратном направлении: в системах с более сильными донорами радикалы исчезают при более низкой температуре. Подобное явление наблюдалось ранее при введении в систему SO_2 –ДМБД ингибиторов, превращающих радикалы роста в неактивные радикалы [2]. Причина более ранней гибели радикалов состоит в том, что с ростом донорной способности растворителя (как и с увеличением количества ингибитора) выход сополимера и соответственно вязкость системы падают и рекомбинация макрорадикалов протекает при более низкой температуре.

Полученные данные показывают, что увеличение донорной способности растворителя, введенного в систему SO_2 –ДМБД, уменьшает скорость сополимеризации и выход сополимера. Эти результаты коррелируют со стабилизацией донорными растворителями радикала роста $\sim\text{SO}_2^\bullet$. Поэтому естественно предположить, что причиной снижения скорости сополимери-

зации является понижение реакционной способности акцепторного радикала из-за образования его комплекса с молекулами донорного растворителя.

Для окончательного подтверждения этой точки зрения следовало бы взять малое количество растворителя: такое, чтобы он не мог связать заметную долю мономера, но для связывания радикалов его было бы достаточно. Обнаружить действие малых добавок растворителя на скорость сополимеризации можно лишь для достаточно сильных доноров. Если растворитель действительно взаимодействует в основном с радикалами роста (например вследствие того, что радикал является более сильным акцептором, чем соответствующий мономер), то уже малые добавки такого сильного донора, как пиридин, должны резко уменьшить скорость сополимеризации. Если же роль растворителя сводится лишь к связыванию мономера, то малые добавки пиридина не должны заметно повлиять на скорость процесса.

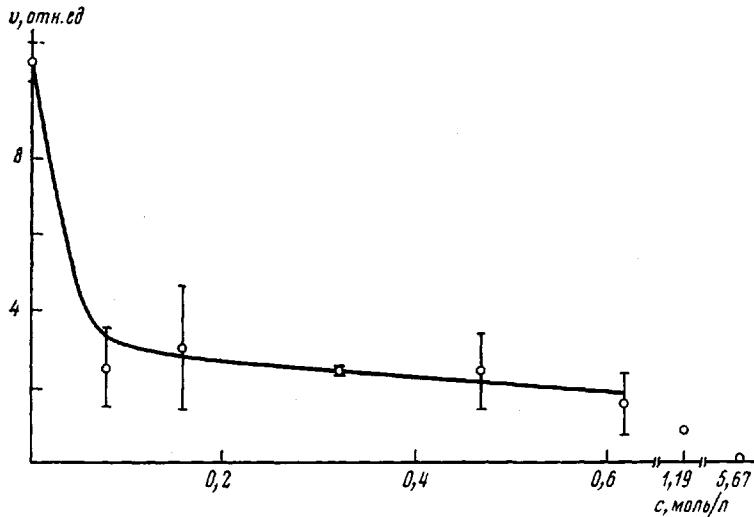
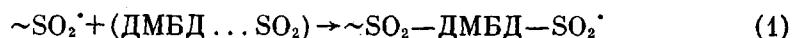


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации v для сополимера SO_2 и ДМБД от концентрации пиридина c

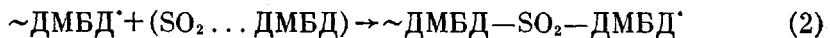
Опыт показал, что скорость сополимеризации SO_2 и ДМБД резко падает при введении небольших ($\sim 0,05$ моль/л) количеств пиридина (рис. 2).

Отмеченное уменьшение скорости сополимеризации и выхода сополимера в системе SO_2 – ДМБД не связано с присоединением молекул растворителя к концу растущих цепей. Действительно, при введении обычных радикальных ингибиторов [2] в спектрах ЭПР наблюдалось появление радикалов этих соединений. В рассматриваемом случае ни в одной из исследованных нами систем образования посторонних радикалов не наблюдалось. Таким образом, подтверждается предположение о том, что действие донорных растворителей в данном случае состоит в основном в образовании комплексов молекул растворителя с радикалами роста, что уменьшает эффективную реакционную способность последних и тем самым указывает на существенную роль донорно-акцепторных взаимодействий между радикалом роста цепи и присоединяющимся комплексом мономеров в переходном состоянии.

Как было показано нами ранее, по крайней мере, одной из реакций, ответственных за образование сополимера в системе SO_2 – ДМБД, является присоединение комплекса $(\text{SO}_2 \dots \text{ДМБД})$ к радикалу роста $\sim \text{SO}_2^\cdot$



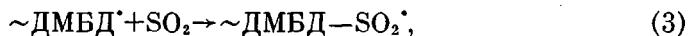
Вопрос о том, принимает ли участие в этом процессе радикал роста $\sim\text{ДМБД}^\cdot$, т. е. происходит ли реакция



остался открытым. Результаты исследования действия донорных растворителей на эту систему позволяют ответить и на этот вопрос. В присутствии донорных растворителей, как и в чистой системе $\text{SO}_2 - \text{ДМБД}$, γ -облучение стеклообразных образцов приводит к образованию радикалов SO_2^\cdot и $\sim\text{ДМБД}^\cdot$, тогда как УФ-облучение дает только радикалы SO_2^\cdot . Если при сополимеризации активен только радикал $\sim\text{SO}_2^\cdot$, то при введении сильных донорных растворителей выход сополимера в соответствии со сказанным выше должен упасть до 0 как в γ -, так и в УФ-облученном образце. Если же и радикал $\sim\text{ДМБД}^\cdot$ активен в сополимеризации, то выход сополимера при разогревании γ -облученного образца будет отличен от 0, так как донорный растворитель не должен заметно влиять на реакционную способность донорного радикала $\sim\text{ДМБД}^\cdot$ (при условии, что механизм попарного присоединения мономеров к концу растущей цепи не нарушается при введении донорного растворителя). В качестве растворителя в этих опытах был использован ДМФ в количестве 40 об. %, прибавленный к эквимолярной смеси SO_2 и ДМБД.

γ - и УФ-облучение системы проводилось таким образом, что суммарные количества радикалов, накопленные в случае обоих типов инициирования, были одинаковы. После облучения образцы медленно разогревали в одинаковых условиях. После окончания разогрева было обнаружено, что в γ -облученном образце содержался сополимер, в то время как в УФ-облученном образце никаких следов сополимера не оказалось. Отсюда очевидно, что при сополимеризации SO_2 и ДМБД активны оба типа радикалов роста: $\sim\text{SO}_2^\cdot$ и $\sim\text{ДМБД}^\cdot$.

Из данных настоящей работы следует также, что механизм попарного присоединения мономеров к концу растущей цепи не нарушается при введении в эту систему ДМФ. В самом деле, если бы к радикалу $\sim\text{ДМБД}^\cdot$ в γ -облученной системе присоединялась отдельная молекула SO_2



то радикал $\sim\text{ДМБД}^\cdot$ превратился бы в радикал $\sim\text{SO}_2^\cdot$. Но последний, как было показано выше, является неактивным для сополимеризации в присутствии ДМФ. Таким образом, при допущении возможности протекания реакции (3) в γ -облученной системе $\text{SO}_2 - \text{ДМБД} - \text{ДМФ}$ сополимер не должен был бы образоваться, что противоречит экспериментальным данным.

На основании всего сказанного очевидно, что при введении в полимеризующуюся систему $\text{SO}_2 - \text{ДМБД}$ донорных растворителей уменьшение скорости сополимеризации и выхода сополимера в основном связано с образованием комплекса донорного растворителя с акцепторным радикалом $\sim\text{SO}_2^\cdot$.

Полученные результаты позволяют сформулировать еще одно предположение. Как уже отмечалось, в исследуемой системе $\text{SO}_2 - \text{ДМБД}$ передующаяся сополимеризация происходит по механизму попарного присоединения мономеров к концу растущей цепи, причем это присоединение (во всяком случае в режиме постполимеризации при низких температурах) происходит «безошибочно», т. е. присоединения отдельных мономеров практически не происходит. Кроме того, при γ -облучении сополимеризация инициируется двумя типами монорадикалов, и оба радикала роста (в отсутствие донорных растворителей) являются активными.

Из этих фактов следует, что при сополимеризации SO_2 и ДМБД развиваются две независимые реакционные цепи (1) и (2).

Такой вывод находит косвенные подтверждения в экспериментальных данных. Действительно, если в процессе роста цепи важную роль играет донорно-акцепторное взаимодействие между радикалом роста и присоединяющейся молекулой мономера, то можно ожидать, что это взаимодействие должно играть роль и при присоединении ингибитора. Если в качестве ингибитора используется сильный акцептор (хинон), то следует ожидать, что уже небольшие количества хинона должны прекратить цепь с донорным радикалом $\sim\text{ДМБД}^{\cdot}$ на конце, тогда как цепь с радикалом $\sim\text{SO}_2^{\cdot}$ должна ингибироваться хинонами существенно хуже. Именно это и наблюдается на опыте: малые количества ингибитора резко уменьшают выход сополимера при полимеризации, при дальнейшем увеличении количества ингибитора выход полимера меняется уже незначительно, что отражает «плохое» ингибирование акцепторного радикала роста $\sim\text{SO}_2^{\cdot}$ хинонами.

Введение донорных растворителей (в особенности сильного донора — пиридина) тормозит рост цепи с радикалом $\sim\text{SO}_2^{\cdot}$, но мало влияет на цепь с радикалом $\sim\text{ДМБД}^{\cdot}$, что и объясняет излом на кривой (рис. 2).

Можно предположить, что подобный эффект имеет место и при введении в систему передатчиков цепи.

Таким образом, учет донорно-акцепторных взаимодействий в переходном состоянии и предположение о развитии двух независимых материальных цепей может естественно объяснить особенности чередующейся сополимеризации, протекающей по механизму попарного присоединения мономеров к концу растущей цепи.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. V. B. Golubev, V. P. Zubov, G. S. Georgiev, I. L. Stoyachenko, V. A. Kabanov, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **11**, 2463, 1973.
2. И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A18**, 1420, 1976.
3. N. G. Gaylord, *Polymer Preprints*, **11**, 27, 1970.
4. S. Iwatsuki and Y. Yamashita, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **68**, 1138, 1965.
5. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., **A13**, 1404, 1971.
6. M. Hirooka, *J. Polymer Sci.*, **B10**, 171, 1972.
7. Л. Эндрюс, Р. Кибер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», 1967.
8. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1495, 1946.
9. A. A. Maryott and E. R. Smith, *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*, Washington, 1951.
10. И. Л. Стояченко, Г. С. Георгиев, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A15**, 1899, 1973.
11. Г. С. Георгиев, Н. А. Аполовнова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A15**, 2714, 1973.
12. 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.

THE MECHANISM OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF SULFURIC ANHYDRIDE WITH DIMETHYLBUTADIENE IN THE PRESENCE OF DONOR SOLVENTS

*Stoyachenko I. L., Bondareva A. P., Golubev V. B., Zubov V. P.,
Kabanov V. A.*

Summary

Alternating Copolymerization of SO_2 and dimethylbutadiene (DMBD) has been investigated in the presence of donor solvents. The decrease in copolymer yield with the increase in solvent donor properties has been observed. The stronger is the stabilization of $\sim\text{SO}_2^{\cdot}$ acceptor radical, the higher is donor ability of solvent, as it is noted by means of the ESR method. Introducing small additions of pyridine into the SO_2 —DMBD system it is possible to sharply decrease the copolymerization rate. It is possible to conclude on the basis of these facts that the action of donor solvents consists in the formation of the solvent molecular complexes with acceptor radicals of propagation that decrease the effective reactivity of the latter ones.