

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1978

УДК 541.64:547.462

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Калабина А. В.,  
Петрова Т. Л., Стояченко И. Л., Голубев В. Б.,  
Зубов В. П.*

Исследован механизм роста цепи при чередующейся сополимеризации в ряду близких по химическому строению мономеров: акцепторов (диэтилмалеината (ДЭМ) и малеинового ангидрида (МА)) и доноров (ванилфенилового (ВФЭ) и винилбутилового (ВБЭ) эфиров). Методом ЭПР показано, что в системах ДЭМ-ВФЭ и МА-ВФЭ рост цепи происходит путем последовательного присоединения молекул мономеров к растущим макрорадикалам, хотя в последнем случае в растворе обнаруживаются донорно-акцепторные комплексы сомономеров, а в системе МА-ВБЭ рост цепей осуществляется путем присоединения бинарных комплексов между сомономерами. В ряду исследованных мономерных пар установлено, что с усилением донорно-акцепторных взаимодействий мономеров наблюдается переход от механизма роста цепи, от последовательного присоединения отдельных мономеров к присоединению бинарных донорно-акцепторных комплексов между мономерами к растущим радикалам.

Реакции чередующейся сополимеризации охватывают широкий круг систем, состоящих из мономеров, одни из которых являются достаточно сильными донорами, а другие — акцепторами. Исследование механизма элементарных актов роста цепи в этих системах показывает, что в условиях низких температур удается обнаружить по крайней мере два крайних случая. В одном из них, например, в системах диметилбутадиен (ДМБД) — бутилметакрилат —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  или  $\text{ZnCl}_2$  или ДМБД — малеиновый ангидрид [1, 2], рост цепи осуществляется путем поочередного присоединения молекул мономера к растущему макрорадикалу. В другом, например в системах  $\text{SO}_2$  — ДМБД или  $\text{SO}_2$  — винилацетат [3], рост цепи осуществляется путем присоединения к растущим макрорадикалам бинарного комплекса мономеров.

Представлялось интересным в ряду мономеров близкой химической природы сопоставить возможность протекания сополимеризации по тому или другому механизму со способностью к образованию в этой системе донорно-акцепторных комплексов между сомономерами. В настоящей работе для этой цели были использованы в качестве акцепторов малеиновый ангидрид (МА) и диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМ), а в качестве доноров — ванилфениловый (ВФЭ) и винилбутиловый (ВБЭ) эфиры.

Очистку МА, ВФЭ и ВБЭ, а также контроль чистоты вели по описанной ранее методике [4, 5]. Использованные растворители очищали согласно работе [6]. Чистоту растворителей контролировали по данным ГЖХ; содержание основного вещества в них составляло 99,95–99,98%.

ДЭМ встраивали с 10%-ным раствором щелочи, промывали водой и сушили папирем. После двукратной перегонки содержание основного вещества составляло, по данным ГЖХ, 99,97%.

Сополимеризацию проводили в различных растворителях в атмосфере аргона при 60° в присутствии ДАК в качестве инициатора. Низкотемпературную постсополимеризацию изучали по методике, описанной в работах [1, 3]. Полученные сополимеры осаждали и многократно промывали в случае полимеризации ВБЭ и ВФЭ с МА предварительно осущенными диэтиловым эфирем, а в системе ВФЭ – ДЭМ – гексаном и сушили в вакууме до постоянного веса.

Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа. Как состав, так и ИК-спектры сополимеров, полученных при 60° и при низкотемпературной постполимеризации, были практически одинаковыми и соответствовали эквимольному содержанию мономерных звеньев.

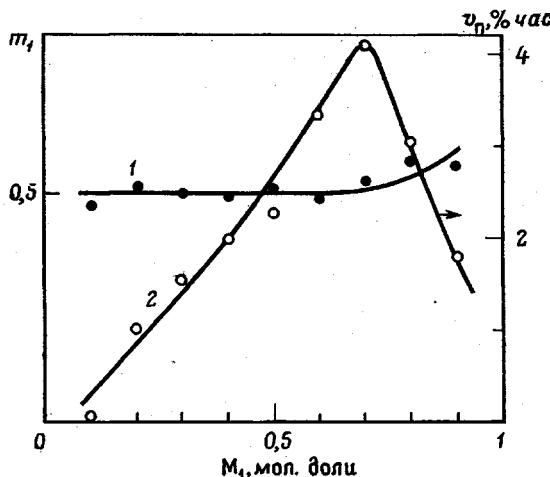


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (1) и скорости сополимеризации (2) от количества ВФЭ ( $M_1$ ) в мономерной смеси ( $m_1$  – содержание звеньев ВФЭ в сополимере)

Спектрофотометрические измерения проводили на приборе СФ-16 в области 190–450 нм, точность определения максимума полосы поглощения  $\pm 2$  нм. Обработку экспериментальных данных осуществляли методом наименьших квадратов на ЭВМ. Константу равновесия комплексообразования  $K$  и коэффициент экстинкции  $\varepsilon$  определяли при длине волны, отвечающей максимуму полосы поглощения [4].

Ранее было показано, что при сополимеризации в системах МА – ВБЭ и МА – ВФЭ образуются чередующиеся сополимеры [4, 7]. Для этих систем методом ПМР было доказано образование донорно-акцепторных комплексов между мономерами состава 1:1 [8]. Было показано также, что максимальная скорость сополимеризации в системе МА – ВФЭ наблюдается при наибольшей концентрации комплекса [4].

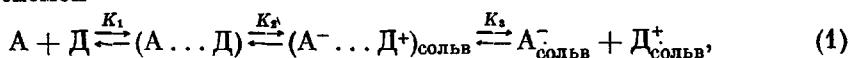
В системе ВФЭ – ДЭМ образуется сополимер, состав которого близок к эквимольному в широком интервале изменения состава мономерной смеси (рис. 1, кривая 1). На основании предварительных значений констант сополимеризации, найденных по данным рис. 1, были выбраны оптимальные соотношения мономеров для определения констант с минимальной погрешностью [9]. Вычисленные по дифференциальному уравнению Майо-Льюса уточненные значения констант сополимеризации равны:  $r_1=0,041\pm 0,032$  (ВФЭ);  $r_2=0,027\pm 0,058$ . Максимальная скорость сополимеризации в этой системе соответствует составу мономерной смеси ВФЭ:ДЭМ = 0,7:0,3 (рис. 1, кривая 2). Исследование этой системы методом ПМР показывает отсутствие заметных концентраций доноро-акцепторных комплексов между сомономерами.

Таким образом, чередующаяся сополимеризация наблюдается как в системах, в которых сомономеры образуют достаточно прочный донорно-акцепторный комплекс, так и в системах, где такие комплексы не обнаруживаются.

Для дальнейшего исследования роли донорно-акцепторных взаимодействий в чередующейся сополимеризации было изучено влияние различных

растворителей на комплексообразование между мономерами и на сополимеризацию в указанных системах.

Процесс комплексообразования двух молекул, одна из которых является донором ( $D$ ), а другая акцептором ( $A$ ), в общем виде может быть представлен схемой



где  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  — константы равновесия соответствующих реакций. В зависимости от природы растворителя комплексы могут превращаться далее в ион-радикальные частицы, что может стать энергетически выгодным [10] при их сольватации полярным растворителем. Обратимость схемы (1) и зависимость положения равновесия от полярности среды подтверждается результатами, приведенными в работе [11].

Таблица 1

Комплексообразование и сополимеризация ВБЭ и МА (ВБЭ : МА = 1 : 1)

Растворитель	$\epsilon_D$ [14]	$I_{\text{эВ}}$ [15]	$K, \text{моль}$	$\varepsilon$	$v_{\text{пп}}^*, \%/\text{мин}$
Циклогексан	2,2	9,88	$0,22 \pm 0,02$	671	—
Хлороформ	4,7	11,42	0,04	—	7,22
Дихлорэтан	10,4	11,20	$0,020 \pm 0,008$	2625	4,44
Ацетонитрил	37,5	12,22	0	—	0,60
Диоксан	2,2	9,13	—	—	3,15
Толуол	2,4	8,82	0,59 **	3860 **	2,85
Анизол	4,3	8,22	0,72 **	2020 **	1,38
ДМФ	37,6	9,12	—	—	0
ДМСО	48,9	8,85	—	—	0

\* Время сополимеризации 4 мин.,  $[ДАК] = 0,3$  вес. %.

\*\* Значения приведены по работе [13] для комплексов МА — растворитель и выражены через мольные доли.

Положение полосы поглощения комплекса ВБЭ — МА в УФ-спектрах не изменяется при увеличении диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_D$ ) растворителя в ряду: циклогексан, хлороформ, дихлорэтан. При использовании в качестве растворителя ацетонитрила  $\lambda_{\text{макс}}$  смещается в коротковолновую область на 7 нм. Полученные данные по влиянию среды на  $\lambda_{\text{макс}}$  свидетельствуют о нейтральном основном состоянии комплекса и указывают на несущественный вклад в структуру основного состояния комплекса формы с переносом заряда [12]. Изменение  $\lambda_{\text{макс}}$  в ацетонитриле не противоречит сделанному выводу, так как в противном случае наблюдался бы сдвиг максимума полосы поглощения в длинноволновую область [11].

Константа равновесия донорно-акцепторного комплекса ВБЭ — МА, рассчитанная по уравнению Кеттелара [13], уменьшается с повышением полярности среды и одновременно наблюдается возрастание  $\varepsilon$  комплекса (табл. 1). Аналогичное изменение  $\varepsilon$  при уменьшении  $K$  комплексов некоторых доноров (бензол, анизол, диметилаланин) с МА было отмечено в работе [13]. Попытка определения  $K$  комплекса ВБЭ — МА в среде ацетонитрила с помощью уравнения Кеттелара оказалась неудачной, что связано с малым значением  $K$  в этом растворителе. В этом случае прямая, отражающая зависимость  $1/(\varepsilon - \varepsilon_{\text{ма}})$  от  $1/c_D$  ( $c_D$  — мольная концентрация донора), проходит через начало координат, что связано, по мнению Оргела и Маликена [16], с поглощением, характерным для донорно-акцепторного взаимодействия, возникающего благодаря «контактному переносу заряда» при хаотическом столкновении доноров и акцепторов, а не за счет связанных в комплекс сомономеров.

Аномальное изменение  $\varepsilon$ , по-видимому, также связано с поглощением комплекса, обусловленным «контактным переносом заряда» [16].

Скорость сополимеризации МА с ВБЭ в значительной степени зависит от полярности среды и от способности растворителя к образованию донорно-акцепторного комплекса с МА (табл. 1). Увеличение диэлектрической постоянной  $\epsilon_r$  среды, введение в систему таких растворителей, как диоксан, толуол, анизол [4, 13], образующих с МА донорно-акцепторный комплекс, также приводит к уменьшению наблюдаемой скорости процесса.

В диметилформамиде и диметилсульфоксиде, обладающих высокой диэлектрической приницаемостью и низким ионизационным потенциалом, сополимеризация не идет.

Данные о влиянии растворителей на сополимеризацию ВФЭ с МА и ДЭМ представлены в табл. 2. Как и в системе ВБЭ — МА, в случае ВФЭ — МА увеличение диэлектрической приницаемости растворителя и его способности к образованию донорно-акцепторного комплекса с МА приводит к значительному уменьшению скорости сополимеризации. Однако в системе ВФЭ — ДЭМ растворители не оказывают заметного влияния, подобного рассмотренному для систем, содержащих МА. Наоборот, при переходе к ДМФ, ДМСО и ацетонитрилу наблюдается некоторое возрастание скорости сополимеризации.

Таким образом, в системах, содержащих МА и виниловые эфиры, где методом ПМР обнаруживается образование комплексов между сомономерами, растворители, нарушающие донорно-акцепторные взаимодействия, уменьшают скорость сополимеризации. Это указывает на существенную роль донорно-акцепторных комплексов при образовании чередующихся сополимеров в указанных системах.

Отсутствие «ингибирующего» влияния растворителя при сополимеризации ВФЭ с ДЭМ, вместе с отсутствием заметного количества комплексов между сомономерами, по-видимому, указывает на то, что в процессе роста полимерной цепи стабильные комплексы мономеров или растущих радикалов с присоединяющейся молекулой мономера существенной роли не играют. Образование чередующегося сополимера указывает на то, что донорно-акцепторные взаимодействия могут осуществляться путем контактного переноса заряда при хаотических столкновениях донорных и акцепторных частиц, которыми, в частности, являются и радикальные центры растущих цепей.

Можно было предполагать, что в ряду сходных по химическим свойствам мономеров скорость сополимеризации при сопоставимых условиях будет больше в системах, где вклад донорно-акцепторных взаимодействий между реагирующими частицами в механизм реакции значительно. Действительно, оказалось, что в системе ВФЭ — ДЭМ ( $60^\circ$ , [ДАК] = 0,5 вес. %,  $M_1 : M_2 = 1 : 1$ ) скорость сополимеризации равна 0,43 %/час, тогда как в системе ВФЭ — МА в тех же условиях она составляет 2,93 %/час. Обращение этой зависимости в присутствии сильных донорных растворителей (табл. 2), по-видимому, следует приписать более сильной сольватации молекулами растворителя сомономера или соответствующего радикала, обладающего более сильными акцепторными свойствами.

Приведенные выше данные о системе ВФЭ — ДЭМ позволяют предположить, что рост цепи чередующегося сополимера должен происходить путем последовательного присоединения молекул мономеров к растущим макрорадикалам. Однако отмеченная роль донорно-акцепторных комплексов между реагирующими частицами в системах, где в качестве акцептор-

Таблица 2  
Скорость сополимеризации ВФЭ — МА (1 : 1) и ВФЭ — ДЭМ (1 : 1)  
в различных растворителях

Растворитель	$v_{II}$ , %/час	
	ВФЭ — МА *	ВФЭ — ДЭМ **
Хлороформ	2,86	2,45
Дихлорэтан	1,43	2,10
Ацетонитрил	0	2,42
Диоксан	0,50	2,10
Анизол	0,31	2,13
ДМСО	0	2,61
ДМФ	0	3,01

\* [ДАК] = 0,5 вес. %; \*\* [ДАК] = 1 вес. %.

ного мономера использован МА, еще не означает, что рост цепи должен осуществляться путем присоединения комплекса, так как определяющую роль в акте роста могут играть донорно-акцепторные взаимодействия между радикалом роста и присоединяющейся молекулой мономера [1, 2].

Для выяснения этого вопроса представлялось интересным исследовать механизм роста цепи в этих системах методом ЭПР.

Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученной при  $-196^{\circ}$  стеклообразной системы ВФЭ – ДЭМ представляют собой наложение триплета ( $\Delta H_p = 7,8 \text{ э}$ ) и слабого дублета с  $\Delta H_p = 21 \text{ э}$  (рис. 2, а). По аналогии с [2] триплет был отнесен к анион-радикалу ДЭМ, а дублет – к его растущему радикалу. В чистом

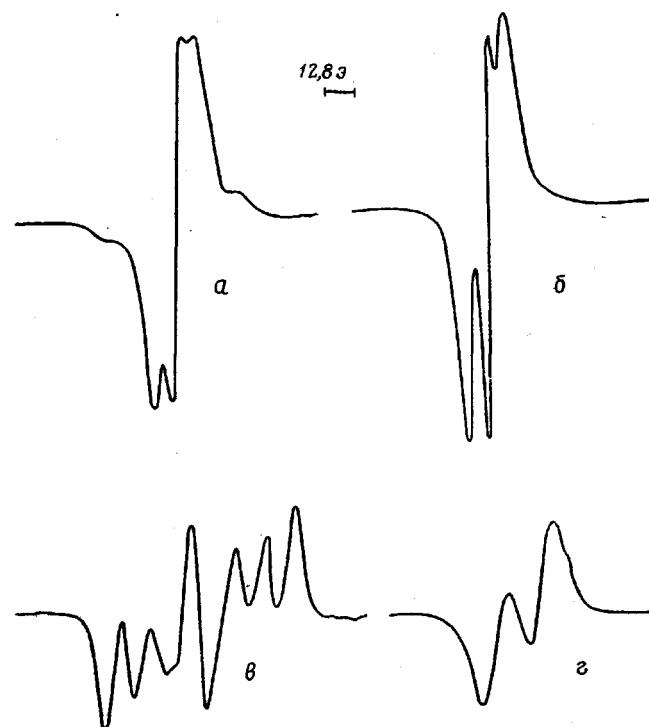


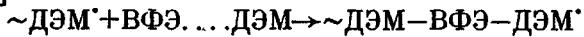
Рис. 2. Спектры  $\gamma$ -облученного образца ВФЭ : ДЭМ (1 : 1) при  $-196^{\circ}$  (а),  $-137^{\circ}$  (б),  $-106^{\circ}$  (в) и  $\gamma$ -облученного образца ДЭМ, разогретого до  $-87^{\circ}$  (г)

виде дублет макрорадикала ДЭМ можно наблюдать при разогреве  $\gamma$ -облученного образца ДЭМ (рис. 2, г). В спектрах наблюдаются также компоненты неидентифицированного радикала, образующегося при радиолизе системы. При повышении температуры еще до расстекловывания системы, которое происходит при  $-105$  –  $-110^{\circ}$ , эти радикалы исчезают (рис. 2, б); несколько позднее исчезает и спектр анион-радикалов ДЭМ.

Наиболее интенсивная гибель накопленных в ходе радиолиза радикалов наблюдается при подходе к температуре расстекловывания (рис. 3, а). В этом же интервале температур начинается присоединение молекул мономера к радикалам. Первые акты полимеризации наблюдаются еще до начала расстекловывания, тогда как основная масса мономеров полимеризуется лишь после расстекловывания системы [17]. В этом интервале температур, где происходят первые акты полимеризации, на фоне уменьшения общей концентрации радикалов наблюдается появление и интенсивный рост (рис. 3, а) мультиплетного спектра с  $\Delta H_p = 14,5 \text{ э}$ . Этот спектр возникает при разогреве всех систем, содержащих ВФЭ (в том числе и

чистый ВФЭ), и его естественно приписать растущему радикалу ВФЭ (рис. 2, в).

Эти данные показывают, что по крайней мере первые акты роста цепи происходят путем присоединения отдельных молекул ВФЭ к радикалам ДМЭ, так как присоединение мономерных пар не изменило бы спектра ЭПР системы [2]



Поочередное присоединение молекул мономеров при дальнейшем развитии полимеризации приводит к тому, что в спектре наблюдаются наложения обоих типов растущих радикалов.

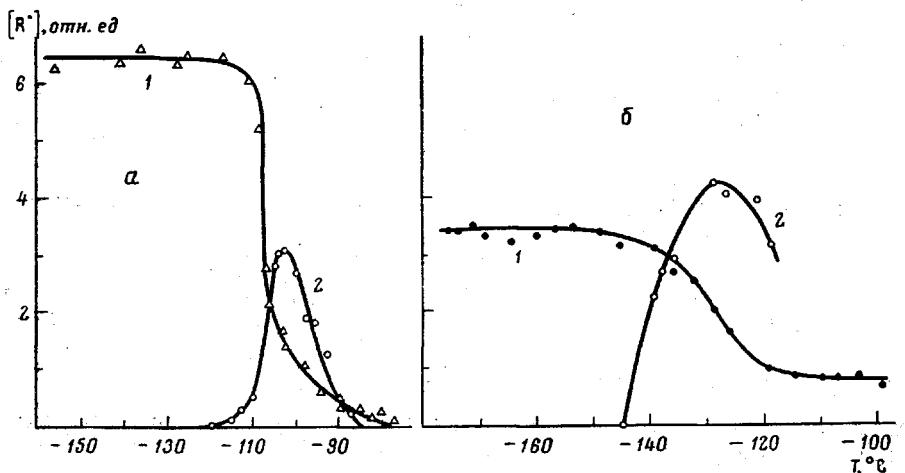


Рис. 3. Зависимость общего количества радикалов (1) и растущих радикалов ВФЭ (2) от температуры для  $\gamma$ -облученных образцов: а – ВФЭ : ДЭМ (1 : 1), б – ВФЭ – МА. Масштаб по оси ординат для кривых 1 и 2 различен

Таким образом, полученные методом ЭПР при низких температурах данные хорошо согласуются с предложенным выше механизмом роста цепи путем последовательного присоединения мономеров к растущему макрорадикалу.

Изменения спектров ЭПР, которые имеют место при разогреве  $\gamma$ -облученной при  $-196^{\circ}$  стеклообразной системы ВФЭ – МА, аналогичны описанным выше для системы ВФЭ – ДЭМ. В наиболее чистом виде эти изменения наблюдаются в образцах, в которых первичные радикалы были накоплены путем УФ-облучения; в этом случае анион-радикал МА не образуется. К началу полимеризации в спектре наблюдается только радикал роста МА (рис. 4, а) – дублет с  $\Delta H_p = 11$  э [2]. Первым актом полимеризации является присоединение к этим радикалам молекул ВФЭ, и в спектре наблюдается появление и последующий рост мультиплета растущего радикала ВФЭ (рис. 3, б и 4, б).

Таким образом, и в этой системе, несмотря на наличие комплекса между сомономерами и заметное влияние растворителей на скорость сополимеризации, по данным ЭПР, при низкой температуре возможен рост цепи путем последовательного присоединения мономеров к растущей цепи.

В спектрах ЭПР УФ-облученной при  $-196^{\circ}$  системы ВБЭ – МА наблюдается (рис. 4, в) интенсивный дублет растущего радикала МА и слабые крылья, исчезающие при разогреве образца задолго до начала полимеризации (рис. 4, г). При разогреве образцов выше температуры расстекловывания ( $T_c = -135^{\circ}$ ), где происходит постполимеризация, вид спектра не изменяется и соответствует наличию в системе только радикалов роста МА.

Эти данные позволяют утверждать, что в отличие от рассмотренных выше систем ВФЭ – ДЭМ и ВФЭ – МА в системе ВБЭ – МА рост цепи (вс

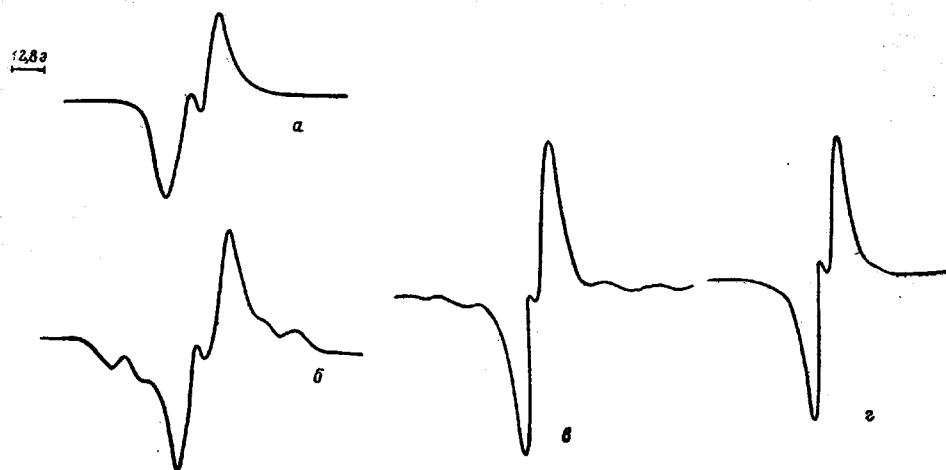
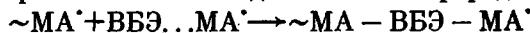
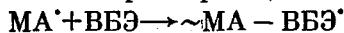


Рис. 4. Спектры ЭПР УФ-облученных образцов ВФА : МА (0,8 : 0,2) при  $-148^{\circ}$  (а),  $-123^{\circ}$  (б) и ВБЭ : МА при  $-196^{\circ}$  (в),  $-169^{\circ}$  (г)

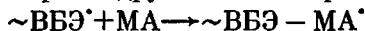
всяком случае, при низких температурах) состоит в присоединении комплекса мономеров к растущей цепи. В этом случае полимеризация может происходить с сохранением только одного типа макрорадикала



При последовательном присоединении мономеров это могло бы наблюдаться лишь в том случае, если бы скорость реакции



была бы много больше скорости другой элементарной реакции



Такое предположение представляется маловероятным. Действительно, скорость реакции роста цепи при низких температурах контролируется диффузией и при близких концентрациях мономеров скорости обеих реакций не должны сильно различаться [17]. Попытка понизить скорость второй из этих реакций путем резкого уменьшения концентрации МА (в системе ВБЭ:МА = 0,95:0,05) не привела к изменению в спектрах ЭПР, где по-прежнему в ходе полимеризации наблюдался только спектр макрорадикала МА.

Таким образом, полученные в работе данные показывают, что даже в ряду мономеров близкого строения рост цепи возможен как путем последовательного присоединения молекул мономера к концу растущей цепи, так и путем присоединения мономерного комплекса. Наличие в системе донорно-акцепторных комплексов само по себе еще не является достаточным условием того, чтобы рост цепи при чередующейся сополимеризации осуществлялся путем гомополимеризации комплекса. Данные ЭПР, полученные при низкой температуре, указывают на принципиальную возможность роста по тому или иному механизму в исследуемых системах. Количественное описание таких систем и, в особенности, определение вклада различных реакций роста цепи в конкретных условиях полимеризации (в частности, при более высоких температурах) может быть проведено путем детального кинетического анализа, что является предметом наших дальнейших исследований.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
18 X 1977

## Литература

1. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, И. Л. Стояченко, Г. С. Георгиев, В. А. Кабанов, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2463, 1973.
2. И. Л. Стояченко, Г. С. Георгиев, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1899, 1973.
3. И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A18, 1420, 1976.
4. А. И. Смирнов, Г. И. Дерябина, А. В. Карабина, Г. В. Ратовский, В. А. Белобородов, Высокомолек. соед., B17, 828, 1975.
5. Г. И. Дерябина, Кандидатская диссертация, Иркутск, ИГУ, 1972.
6. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963.
7. А. И. Смирнов, С. Ю. Федорова, Г. И. Дерябина, В. А. Белобородов, Тезисы докладов II конференции молодых ученых ИГУ, Иркутск, 1975, стр. 129.
8. А. И. Смирнов, Г. И. Дерябина, Г. А. Карабин, Б. И. Истомин, Н. Н. Гипанина, Т. Л. Петрова, В. В. Баиров, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, № 1, 172.
9. P. R. Tidwell, J. Polymer Sci., A3, 369, 1965.
10. Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Успехи химии, 41, 9, 1972.
11. R. Foster, J. W. Morris, Recueil trav. chim., 89, 636, 1970.
12. Новые проблемы физической органической химии, под ред. И. П. Белевской, «Мир», 1969, стр. 45.
13. L. J. Andrews, R. W. Keefer, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3776, 1953.
14. Х. Райхардт, Растворители в органической химии, «Химия», 1973, стр. 137.
15. В. Веселов, Успехи фотохимии, Изд-во ЛГУ, 1969, № 1.
16. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», 1967, стр. 99.
17. 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.

## STUDY OF THE MECHANISM OF THE ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF VINYL ESTERS WITH MALEIC ACID DERIVATIVES

*Smirnov A. I., Deryabina G. I., Kalabina A. V., Petrova T. L.,  
Stoyachenko I. L., Golubev V. B., Zubov V. P.*

### Summary

The mechanism of chain propagation in the process of alternating copolymerization has been investigated for a number of close in chemical structure monomers: acceptors (diethyl maleate (DEM), maleic anhydride (MA)) and donors (vinylphenyl (VPE) and vinylbutyl (VBE) esters). It has been shown by the ESR method that in DEM — VPE and MA — VPE systems the chain growth occurs by successively adding the monomer macromolecules to the growing macroradicals, though in the latter case donor-acceptor complexes between comonomers are found to be in solution, and in the MA — VBE system the chain growth occurs by adding the binary complexes between comonomers. For a number of monomer pairs investigated it has been found that with the increase in donor-acceptor monomer interactions the chain propagation mechanism transits from the successive addition of single monomers to the addition of binary donor-acceptor comonomers complexes to the growing radicals.