

УДК 541.64:547.315.2

**ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ
КЕТОНОВ С ИЗОПРЕНОМ**

*Мусабеков Ю. Ю., Ерофеев В. Ю., Шацко Ю. Е.,
Москвин А. Ф., Миронова Н. М., Уставщиков В. Ф.*

Разработан метод определения констант сополимеризации α , β -ненасыщенных кетонов с изопреном путем изучения кинетики процесса непосредственно в ампуле спектрометра ЯМР. Анализом микроструктуры сополимеров доказана склонность к образованию цепочек с чередующимися мономерными звеньями. Обнаружена связь констант сополимеризации с конформационным состоянием α , β -ненасыщенных кетонов и местом присоединения алкильных заместителей к сопряженной системе.

Карбонилсодержащие полимеры привлекают в последнее время все более пристальное внимание исследователей [1]. Интерес к ним вызван возможностью непосредственного использования в качестве материалов, обладающих ценными физико-химическими свойствами [2-4], а также способностью к дальнейшей химической модификации, обусловленной сравнительно высокой реакционной способностью карбонильной группы [3]. В литературе имеются сообщения о синтезе карбонилсодержащих полимеров, способных к фотодеструкции [5, 6], что позволяет использовать их при производстве полимерных покрытий с программированным сроком службы. Однако следует отметить, что процессы сополимеризации указанных соединений недостаточно изучены. В частности, сополимеризация высших алкилвинилкетонов с бутадиеном и изопреном, широко используемыми в производстве синтетического каучука, вообще не описана.

В работе изучена сополимеризация метилвинилкетона (МВК), винил-изопропилкетона (ВИК) и винил-трет.бутилкетона (ВТБК) с изопреном методом ПМР-спектроскопии.

Наиболее распространенный метод определения констант сополимеризации заключается в итерационном подборе лучших значений r_1 и r_2 , соответствующих экспериментальной зависимости состава сополимера от исходного соотношения мономеров [7]. Состав сополимера можно определять на основании анализа образцов, выделенных при определенной конверсии из реакционной массы, а также по кинетике убывания концентрации мономеров. Второй способ существенно проще, но он требует очень высокой точности анализа, так как при малых конверсиях ошибки определения состава сополимера резко возрастают.

В настоящей работе предложен метод определения констант сополимеризации по убыванию содержания мономера в реакционной массе путем проведения процесса сополимеризации непосредственно в датчике спектрометра ПМР. Необходимая точность измерения концентрации мономеров (относительная ошибка 1%) достигнута благодаря описанной ниже методике регистрации спектров.

Эксперименты показали, что основную ошибку при определении концентрации мономеров методом ПМР дает измерение интенсивности сиг-

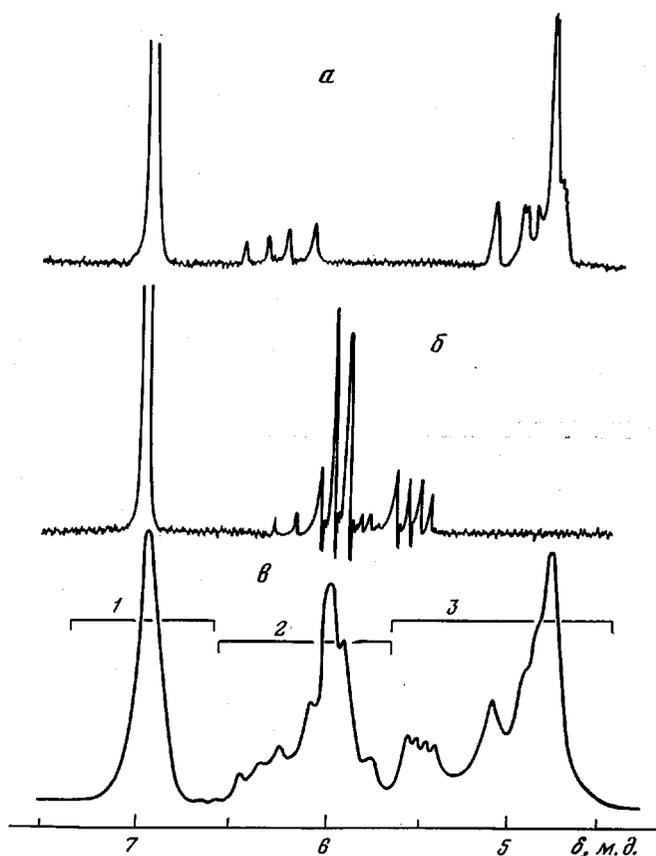


Рис. 1. Спектры ПМР олефиновых протонов: *a* — изопрена; *б* — МВК; *в* — реакционной массы при сополимеризации МВК с изопреном. Пояснение в тексте

налов в спектре (интегрирование). В работе испытаны следующие способы интегрирования: взвешивание соответствующих сигналов в спектрах, полученных с вращением и без вращения ампулы с образцом, а также с применением интегратора спектрометра. Установлено, что минимальная среднеквадратичная ошибка в пяти измерениях концентраций искусственно приготовленных смесей кетон—изопрен соответствует интегрированию спектров, записанных без вращения образца путем взвешивания соответствующих сигналов. Отсутствие вращения позволяет полностью исключить вклад сателлитов вращения, исключить возможность частичного неконтролируемого насыщения сигналов, а также упростить сам процесс интегрирования. Изменения ширины сигналов при отсутствии вращения образца можно добиться, варьируя диаметр ампулы. Например, уменьшение внутреннего диаметра ампулы с 5 до 3 мм вызывает уменьшение полуширины сигналов с 30 до 8 *гц*. Экспериментально было установлено, что оптимальная ширина сигналов для обеспечения наибольшей точности измерений равна 10 *гц*, что примерно соответствует коалесценции спиновых мультиплетов олефиновых протонов.

На рис. 1 приведены спектры олефиновых протонов МВК, изопрена в растворе толуола, а также реакционной массы при сополимеризации МВК с изопреном (спектр реакционной массы записан без вращения образца). Как видно из рисунка, в спектре реакционной массы наблюдается три группы сигналов: ароматические протоны растворителя (сигнал 1); ме-

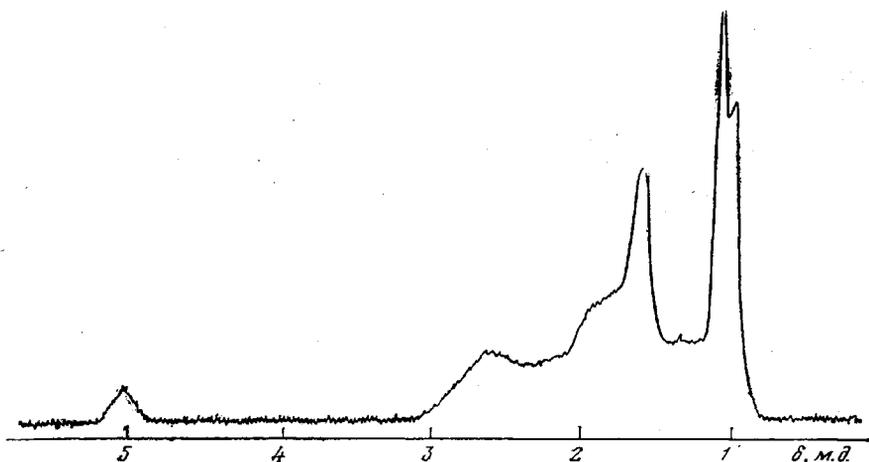


Рис. 2. Спектр ПМР сополимера МКВ — изопрен

тиновый протон изопрена, а также β -*цис**-протон и α -протон винильной группы МКВ (сигнал 2) и метиленовые протоны изопрена и β -*транс** протон МКВ (сигнал 3).

Обозначим отношения начальных концентраций кетона и изопрена к концентрации толуола в реакционной смеси соответственно X_0 и Y_0 , а отношения текущих концентраций (по ходу сополимеризации) — X и Y . Тогда, исходя из количества протонных единиц в каждой группе сигналов 1–3, можно записать

$$\begin{aligned} 2X_0 + Y_0 &= \frac{5I_2}{I_1} = A_0 \\ X_0 + 4Y_0 &= \frac{5I_3}{I_1} = B_0, \end{aligned} \quad (1)$$

где I — интегральная интенсивность соответствующих групп сигналов; A_0 , B_0 соответствуют начальным значениям интенсивности.

При полимеризации винилкетонов винильная группа превращается в алкильную цепочку, а сигналы от протонов перемещаются в область химических сдвигов $\delta < 3,0$ м.д., поэтому в области спектра, соответствующей олефиновым протонам, сигналов от звеньев поликетонов нет. При полимеризации изопрена могут образовываться звенья, содержащие двойную связь либо в основной (1,4-положение), либо в боковой (1,2- и 3,4-положения) цепи. При этом в области олефиновых протонов спектра проявляются сигналы одного, двух и трех протонов соответственно для 1,4-, 3,4- и 1,2-структур. Анализ ПМР-спектров сополимеров алкилвинилкетонов с изопреном на примере сополимера МКВ — изопрен (рис. 2) показал, что изопрен к макромолекуле присоединяется в основном в 1,4-положение, о чем свидетельствует отсутствие сигналов при $\delta = 4,75$ м.д., характерных для 1,2- и 3,4-присоединений [8]. Метиновый протон полиизопрена-1,4 резонирует в области 3 спектра реакционной массы. Поэтому система уравнений для текущих концентраций по ходу сополимеризации приобретает вид

$$\begin{aligned} 2X + Y &= A \\ X + 4Y + (Y_0 - Y) &= B \end{aligned} \quad (2)$$

Решая две системы уравнений (1) и (2), получим: $Y_0 = (2B_0 - A_0)/7$; $Y = (2B - A - 2Y_0)/5$; $X_0 = (A_0 - Y_0)/2$; $X = (A - Y)/2$. Сопоставляя X и X_0 ,

* *Цис*-, *транс*- положения по отношению к карбонильной группе.

а также Y и Y_0 , легко найти относительные изменения концентраций мономеров по ходу сополимеризации, а из них рассчитать конверсию и состав образующегося сополимера.

Весьма показательным фактором, обнаруженным при проведении сополимеризации в ампуле спектрометра, является увеличение абсолютной интегральной интенсивности сигналов протонов толуола, использованного в качестве растворителя. Так, при конверсии ~50% для разных исходных соотношений мономеров интенсивность сигнала толуола возрастает на 6—8%. По-видимому, наблюдаемый эффект обусловлен увеличением плотности раствора. В табл. 1 приведены значения плотности мономеров в

Таблица 1

Плотность мономеров и полученных на их основе сополимеров

Мономеры	ρ , г/см ³	Сополимеры с изопреном	ρ , г/см ³	Мономеры	ρ , г/см ³	Сополимеры с изопреном	ρ , г/см ³
МВК	0,86	МВК	0,98	ВТБК	0,86	ВТБК	0,97
ВИК	0,85	ВИК	0,96	Изопрен	0,63		

Таблица 2

Содержание МВК в сополимерах МВК – изопрен (мол.%), определенное путем анализа сополимеров и по кинетике убывания мономеров

Исходная смесь мономеров		Выход полимера	Содержание МВК в сополимере	
МВК	изопрен		анализ сополимера	по убыванию мономеров
56,4	43,7	24,8	39,8	39,6
56,4	43,7	44,2	41,1	40,9
75,0	25,0	16,3	48,3	46,7
75,0	25,0	34,1	49,6	48,5
75,0	25,0	50,1	54,1	52,5

сравнении с плотностью полученных на их основе сополимеров. Как видно из таблицы, образующийся сополимер имеет большую плотность, чем каждый из мономеров, что приводит к уменьшению объема реакционной массы, росту концентрации растворителя и повышению интенсивности его сигнала в спектре ПМР.

Адекватность разработанной методики определения состава сополимера и конверсии по убыванию содержания мономеров была проверена при сополимеризации МВК с изопреном. Конверсию и состав сополимеров, найденные по описанному методу, сопоставляли с аналогичными данными, полученными анализом состава и количества выделенных сополимеров (табл. 2). Как видно из таблицы, расхождения в составе сополимеров при разных конверсиях не превышают 3 отн.%, что свидетельствует о высокой точности разработанной методики.

На рис. 3 приведены изменения концентраций по ходу сополимеризации для двух пар мономеров: ВИК – изопрен и ВТБК – изопрен при различных исходных соотношениях. На основании этих данных были рассчитаны значения r_1 и r_2 , которые приведены в табл. 3, в сравнении с ранее опубликованными нами данными [9] по константам сополимеризации метилизопропенилкетона с изопреном.

Произведения констант сополимеризации r_1 , r_2 для исследованных пар мономеров значительно меньше единицы. Это свидетельствует о большой склонности к образованию чередующихся мономерных звеньев [7]. Склонность к чередованию звеньев кетона и изопрена была проверена анализом микроструктуры [10] сополимеров МВК – изопрен, полученных при трех различных конверсиях. Для этого использовалось упрощение

спектров ПМР с применением парамагнитного сдвигающего реагента трис-(1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионат) европия в соответствии с методом [11].

В табл. 4 приведены рассчитанные содержания изопреновых триад в сополимерах МВК — изопрен при случайном распределении звеньев (статистика Бернулли) [8], а также с учетом констант сополимеризации [12] в сравнении с экспериментальными данными. Как видно из таблицы, экспериментальные значения гораздо лучше соответствуют рассчитанным с использованием значений r_1 и r_2 , а высокое содержание триад КИК

Таблица 3

Константы сополимеризации α,β -ненасыщенных кетонов с изопреном

Кетон (M_1)	r_1	r_2	$1/r_2$	$r_1 r_2$	Кетон (M_1')	r_1	r_2	$1/r_2$	$r_1 r_2$
МВК	0,078	0,80	1,25	0,0624	ВТБК	0,57	0,19	5,28	0,108
ВИК	0,25	0,25	4,00	0,0625	МИК	0,01	0,15	6,66	0,0015

Таблица 4

Содержание изопреновых триад в сополимерах МВК-изопрен *

Конверсия, %	Содержание МВК в сополимере	Расчет						Эксперимент		
		по статистике Бернулли			с учетом r_1 и r_2			ИИИ	ИИК	КИК
		ИИИ	ИИК	КИК	ИИИ	ИИК	КИК			
11,9	48,0	27,0	48,1	24,9	4,2	16,2	79,6	—	19,4	80,6
23,1	48,1	26,9	48,1	25,0	2,4	16,0	81,6	—	24,2	75,8
32,2	48,3	26,7	47,8	25,5	1,5	13,5	85,0	9,8	18,2	72,0

* И и К — соответственно звенья изопрена и кетона.

подтверждает склонность изучаемых сополимеров к образованию цепочек с чередующимися звеньями.

Величина $1/r_2$ растет в ряду МВК, ВИК, ВТБК. В случае влияния стерического фактора следовало бы ожидать обратного эффекта, так как с увеличением алкильного заместителя константа скорости реакции изопренового радикала с кетонами должна падать. Поэтому можно заключить, что в данном случае стерическое экранирование не играет определяющей роли. Аналогичный вывод был сделан в отношении алкилзамещенных акрилатов, метакрилатов, виниловых эфиров, а также при исследовании сополимеризации алкилвинилкетон со стиролом [1].

Важнейшим фактором, влияющим на реакционную способность двойной связи в реакциях сополимеризации виниловых мономеров, является ее полярность [7]. Между тем квантовохимические расчеты показывают, что замена алкильного заместителя у карбонильной группы в производных акролеина при неизменном конформационном состоянии не приводит к значительному перераспределению зарядов на $C=C$ -фрагменте [13] и, следовательно, не может существенно повлиять на полярность двойной связи. Поэтому изменение полярности олефиновой группировки и как следствие этого повышение активности изопренового радикала по отношению к кетону в рассматриваемом ряду следует объяснить изменением конформации, а именно ростом доли *S-цис*-конформера. При этом увеличение полярности двойной связи обусловлено эффектом поля карбонильной группы [14].

К еще большему росту величины $1/r_2$ приводит алкилирование в α -положение олефинового фрагмента молекулы (метилизопренилкетон),

что также не может быть объяснено стерическим фактором. Предполагая частично бирадикальный характер π, π^* -возбужденного состояния, разумно ожидать, что с понижением энергии π, π^* -возбуждения в УФ-спектрах должно наблюдаться увеличение $1/r_2$, что имеет место в действительности. Более того, наблюдается удовлетворительная корреляция между величинами $\lg(1/r_2)$ и E^{π, π^*} [15] (рис. 4).

Таким образом, активность изопренового радикала по отношению к кетону, по-видимому, обусловлена не стерическими эффектами, а конфор-

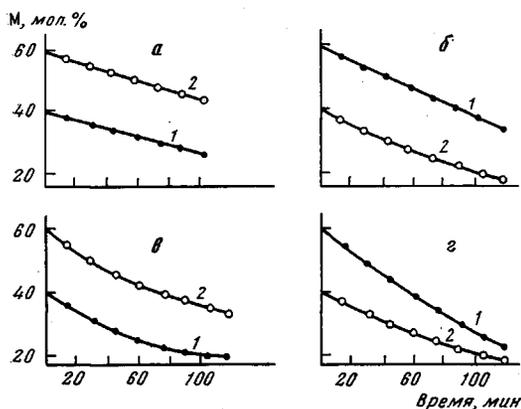


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость содержания мономеров в реакционной смеси от времени при сополимеризации ВИК – изопрен (а, б) и ВТБК – изопрен (в, г); 1 – кетоны, 2 – изопрен

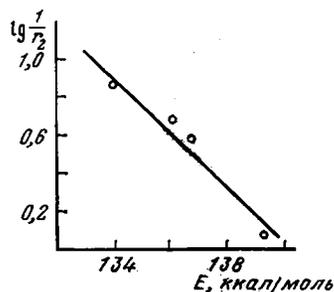


Рис. 4

Рис. 4. Корреляция энергии π, π^* -возбуждения в УФ-спектрах α, β -ненасыщенных кетонов (измерена в изооктане) с $\lg(1/r_2)$

мацией акролеиновой системы и алкилированием олефинового фрагмента.

Сополимеризацию алкилвинилкетонов с изопреном проводили при 70° в толуоле при молярном соотношении мономеров: растворитель=2:1. В качестве инициатора использовали дважды перекристаллизованный ДАК с концентрацией 5 вес. %.

Спектры ПМР записаны на спектрометре «Tesla» BS-487С с рабочей частотой 80 Мгц. В качестве внутреннего эталона применен гексаметилдисилоксан.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
19 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Otsu, H. Tanaka, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 2605, 1975.
2. И. Б. Белов, А. Э. Барон, Э. Е. Козан, А. Е. Калаус, Ю. П. Корешкова, Авт. свид. 256252, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 34.
3. А. М. Езричев, И. Г. Хазанович, Каучук и резина, 1973, № 8, 7.
4. А. М. Шах-Пароньянц, Н. Д. Захаров, В. И. Сальникова, Н. М. Миронова, Б. Ф. Уставщиков, В. Ю. Ерофеев, Тезисы докладов и сообщений на Всесоюзной научно-технической конференции, Воронеж, 1975, стр. 36.
5. E. Dan, J. E. Guillet, Macromolecules, 6, 230, 1973.
6. M. Kato, Y. Yoneshige, Makromolek. Chem., 164, 159, 1973.
7. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 349, 366.
8. Ф. А. Бози, ЯМР высокого разрешения макромолекул, «Химия», 1977, стр. 234.
9. В. Ю. Ерофеев, Н. М. Миронова, Ю. Ю. Мусабекоев, Ю. Е. Шапиро, Б. Ф. Уставщиков, Деп. № 1142/77, ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы.
10. В. Ю. Ерофеев, Н. М. Миронова, Ю. Ю. Мусабекоев, Ю. Е. Шапиро, Б. Ф. Уставщиков, Высокомолек. соед., Б20, 63, 1978.
11. Н. П. Дозорова, Ю. Е. Шапиро, Н. Д. Захаров, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 20, 428, 1977.
12. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 19.
13. R. R. Virge, P. A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6726, 1971.

14. R. L. Erskin, E. S. Waight, J. Chem. Soc., 1960, 3425.
15. Ю. Ю. Мусабеков, А. Ф. Москвин, О. П. Яблонский, Основной органический синтез и нефтехимия, Межвузовский сборник научных трудов, 1974, стр. 131.
-

THE STUDY OF THE COPOLYMERIZATION OF α , β -UNSATURATED KETONS
WITH ISOPRENE

*Musabekov Yu. Yu., Erofejev V. Yu., Shapiro Yu. E., Moskvin A. F.,
Mironova N. M., Ustavshchikov B. F.*

Summary

A method for the determination of the copolymerization constants of α , β -unsaturated ketons with isoprene has been elaborated by means of the study of the process kinetics just at a NMR spectrometer ampule. An inclination for the formation of chains with altering monomeric units is proved by the analysis of the microstructure of copolymers. The relation between the copolymerization constants and the conformational state of α , β -unsaturated ketons and the place of the addition of alkyl substituents to the conjugated system is found out.
