

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1980

УДК 541.64:547.462

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ 2-ТРИХЛОРМЕТИЛ-4-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАН — МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

*Антонович А. А., Круглова В. А., Скобеева Н. И.,
Ратовский Г. В., Калабина А. В.*

Получены сополимеры 2-трихлорметил-4-метилен-1,3-диоксолана с малеиновым ангидридом чередующегося строения, которые образуются независимо от состава исходной мономерной смеси, продолжительности процесса и глубины превращения. Установлено донорно-акцепторное взаимодействие между мономерами в данной системе, приводящее к образованию комплекса состава 1 : 1, определены константа равновесия и экстинкция комплекса. Показано влияние комплексообразования между мономерами на процесс сополимеризации. Найдена зависимость между характеристической вязкостью растворов сополимеров в диметилформамиде и их молекулярной массой.

Для теории полимеризационных процессов несомненный научный интерес представляют реакции сополимеризации, протекающие с участием донорно-акцепторных комплексов, образованных исходными мономерами. Изучение сополимеризации в подобных системах имеет также практическое значение для решения задачи синтеза однородных по составу сополимеров, что особенно важно при получении биологически активных полимерных препаратов, применяемых в фармакологии.

Используемый в нашей работе мономер — 2-трихлорметил-4-метилен-1,3-диоксолан (TXMD) обладает биологической активностью [1], и сополимеризация его с малеиновым ангидридом (МА), способным к донорно-акцепторному взаимодействию с мономерами электронодонорного характера и образованию чередующихся сополимеров [2—4], открывает возможность получения однородных по составу биологически активных сополимеров с правильным чередованием мономерных звеньев в макромолекуле.

TXMD, синтезированный по методике работы [5], очищали многократной вакуумной перегонкой (т. кип. 42 град/2 тор, n_D^{20} 1,4970). Содержание основного вещества, по данным ГЖХ, составляло 99,98%. МА перекристаллизовывали из хлороформа и перегоняли в вакууме в токе аргона над пятиокисью фосфора (т. пл. 52,8°). Отсутствие в МА примесей малеиновой кислоты контролировали методами ИК- и ПМР-спектроскопии. ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола и высушивали в вакууме (т. пл. 103°). Циклогексан и другие растворители очищали по общепринятым методикам [6].

Реакционные ампулы заполняли в среде инертного газа. Сополимеризацию осуществляли в массе при 60° в присутствии ДАК или в отсутствие инициатора. Полученные продукты осаждали петролейным эфиром, многократно промывали осадителем и высушивали в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа. Препартивное фракционирование сополимеров осуществляли методом дробного осаждения из 0,3%-ного раствора сополимера в ацетоне гексаном при 20°. Молекулярные массы сополимеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации. Характеристические вязкости растворов сополимеров в ДМФ измеряли на вискозиметре Уббелоде при 20°.

Спектрофотометрические измерения проводили на приборе «Specord UV-VIS» в области $50\ 000$ – $28\ 000\text{ см}^{-1}$, точность определения максимума полосы поглощения $\pm 100\text{ см}^{-1}$. Толщину поглащающего слоя варьировали в пределах $0,0061$ – $0,1000\text{ см}$. Концентрацию МА изменяли от $0,007$ до $0,3\text{ моль/л}$. ИК-спектры сополимеров снимали на спектрометре UR-20 в пленках из ацетона или в таблетках с КБр.

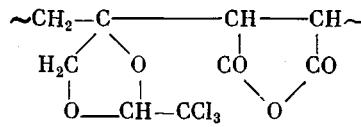
Наличие факта сополимеризации в системе ТХМД – МА при проведении реакции в условиях свободнорадикального инициирования под действием ДАК при 60° в массе мономеров подтверждено данными элементного и спектрального анализов. Гомополимеры в условиях реакции не обра-

Таблица 1

**Сополимеризация ТХМД (M_1) с МА в массе в присутствии ДАК
([ДАК] = 0,2 вес.% от суммы мономеров, 60°)**

Содержание ТХМД в исходной смеси, мол.-%	Состав исходной мономерной смеси, $[M]\cdot 10^3$, моли		Продолжительность, мин.	Конверсия, %	Общая скорость сополимеризации, %/мин.	Содержание хлора в сополимере, %	Содержание звеньев ТХМД в сополимере, мол.-%	Содержание непрореагировавших мономеров в смеси, $[M]\cdot 10^3$, моли	
	$[M_1]_0$	$[M_2]_0$						$[M_1]$	$[M_2]$
25,05	5,014	15,000	11	38,8	3,52	26,79	50,07	1,541	11,115
33,12	2,476	5,000	11	54,7	4,49	27,64	52,38	4,780	2,063
49,60	2,461	2,520	8	47,2	5,90	26,45	49,89	1,294	1,110
57,22	3,290	2,460	2	10,8	5,40	28,66	54,84	2,968	2,144
66,70	5,013	2,500	10	47,6	4,76	27,66	52,63	2,593	0,508
74,98	14,982	5,000	9,5	25,5	2,68	28,40	54,14	11,411	1,976

зуются. В ИК-спектрах сополимеров отсутствуют полосы поглощения в области 1620 , 1640 , 965 , 855 – 810 см^{-1} , а также 3100 см^{-1} , характеризующие винильную группу в исходных мономерах. Полосы поглощения с максимумами при 1790 и 1855 см^{-1} относятся к валентным колебаниям карбонильных групп в звеньях МА. Присутствуют полосы валентных (2880 , 2920 , 2970 см^{-1}) и деформационных (1380 , 1460 , 1476 см^{-1}) колебаний С–Н–связей в алкильных группах основной цепи и боковых циклов. Колебания циклической ацетальной группы звеньев ТХМД проявляются в спектрах сополимеров в виде широкой полосы поглощения с четырьмя четко выраженными максимумами при 1020 , 1090 , 1140 и 1170 см^{-1} . Полосы поглощения в области 800 , 760 и 630 см^{-1} характеризуют колебания связи С–Cl в трихлорметильной группе. Изменений в ИК-спектрах сополимеров, полученных при различном соотношении мономеров, не обнаружено. Таким образом, изучение ИК-спектров сополимеров позволяет предположить, что процесс радикальной сополимеризации ТХМД с МА независимо от соотношения мономеров в исходной смеси, продолжительности сополимеризации и степени превращения (табл. 1) протекает исключительно за счет двойных связей мономеров с образованием сополимеров следующей химической структуры:



Сополимеры ТХМД – МА хорошо растворимы в ацетоне, спирте, эфире, ДМФ и нерастворимы в хлороформе, бензоле, петролейном эфире, а также в воде. Перевод сополимеров в водорастворимую форму был достигнут путем их щелочного гидролиза, полноту которого контролировали методом потенциометрического титрования. В ИК-спектре продукта превращения присутствуют полосы поглощения, характеризующие карбоксильную группу (1700 , 3300 см^{-1}).

Максимальная скорость сополимеризации и глубина превращения наблюдаются при эквимольном начальном соотношении мономеров (рис. 1).

На основании предварительных значений констант сополимеризации $r_1=0,03\pm 0,003$ и $r_2=0,015\pm 0,004$ (M_1 — ТХМД), найденных по данным табл. 1 интегральным методом, выбраны оптимальные соотношения мономеров для сополимеризации [7]. Вычисленные по дифференциальному уравнению с помощью ЭВМ уточненные значения констант оказались равными $r_1=0\pm 0,004$ и $r_2=0\pm 0,069$. Практически нулевые значения кон-

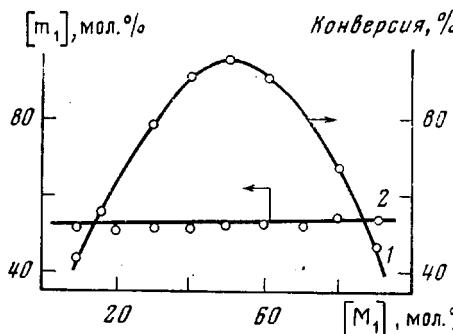


Рис. 1. Зависимость степени превращения (1) и состава сополимера (2) от состава исходной мономерной смеси

Продолжительность сополимеризации 8 час, температура 60°. $[ДАК]=0,1\%$ от суммы мономеров; M_1 и m_1 — содержание ТХМД в исходной смеси и сополимере соответственно

stant сополимеризации свидетельствуют о преобладании реакции перекрестного роста цепи и об образовании чередующегося сополимера. Это подтверждается вычисленным (в соответствии с данными работы [8]) значением вероятности протекания реакции перекрестного роста цепи, которое колеблется в пределах 0,98–0,99 в зависимости от соотношения ТХМД : МА в исходной мономерной смеси.

Таблица 2

Сополимеризация ТХМД (M_1) и МА в массе без инициатора при 65°

Содержание ТХМД в исходной смеси, мол. %	Состав исходной смеси мономеров, $[M] \cdot 10^3$, моли		Продолжительность, мин	Конверсия, %	Общая скорость сополимеризации, %/мин	Содержание хлора в сополимере, %	Содержание звеньев ТХМД в сополимере, мол. %
	$[M_1]_0$	$[M_2]_0$					
25,09	5,017	15,010	40	7,24	0,18	26,83	50,11
32,95	2,458	5,100	25	4,82	0,19	27,29	51,26
49,71	2,480	2,530	25	6,20	0,24	26,21	49,30
54,54	2,951	2,460	30	6,11	0,20	28,09	53,91
66,53	5,014	2,500	40	5,90	0,15	27,26	51,18
75,00	14,997	4,000	85	11,89	0,14	27,76	52,91

Сополимеризация ТХМД с МА идет до высоких степеней превращения и в отсутствие инициатора при варьировании температуры от 20 до 65° с образованием сополимеров, идентичных по составу, внутримолекулярному распределению звеньев и химической структуре с сополимерами, полученными в присутствии ДАК. Это позволяет считать, что оба процесса протекают по одному и тому же механизму. При этом продолжительность реакции для достижения высоких степеней превращения увеличивается с понижением температуры реакции. Например, при 20° за 24 час конверсия составила 63%, при 65° за 5 час — 93% (без инициатора), а при 60° в присутствии 0,2% ДАК за 40 мин — 98%. В табл. 2 приведены данные по сополимеризации ТХМД и МА на начальных степенях превращения в отсутствие инициатора.

В связи с тем что сополимеры с ярко выраженной тенденцией к правильному чередованию мономерных звеньев образуются при сополимеризации мономеров, один из которых обладает повышенной акцепторной,

а другой — повышенной донорной способностью, нами, с учетом факта спонтанной сополимеризации в системе ТХМД — МА и обнаруженных отклонений от закономерностей обычной бинарной сополимеризации с участием простых виниловых эфиров [9], циклическим аналогом которых является ТХМД, сделано предположение об образовании донорно-акцепторного комплекса между мономерами в данной системе и о его участии в сополимеризации.

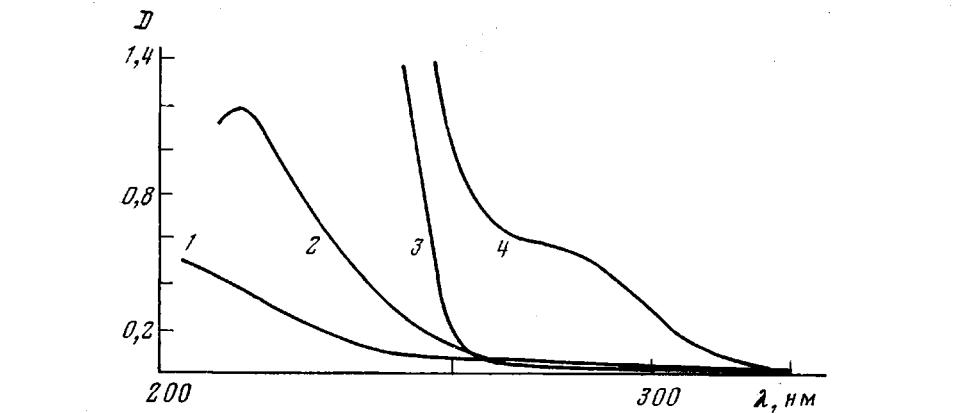


Рис. 2. УФ-спектры:

1 — циклогексан, 2 — МА в циклогексане, 3 — ТХМД в циклогексане,
4 — МА в ТХМД; $[MA] = 0,05\text{--}0,2412 \text{ моль/л}$, $[TXMD] = 7,0593 \text{ моль/л}$,
 $l = 0,0061 \text{ см}$

торного комплекса между мономерами в данной системе и о его участии в сополимеризации.

Действительно, появление новой широкой полосы в области 260—275 нм в УФ-спектрах поглощения раствора МА в ТХМД (рис. 2) свидетельствует об образовании комплекса, так как поглощение исходных компонентов в этой области пренебрежимо мало. При определении характеристики комплекса рассмотрено изменение параметров полосы поглощения в зависимости от концентрации донора и акцептора в циклогексане. Для растворов МА и ТХМД в циклогексане отсутствуют признаки специфического взаимодействия веществ с растворителем (рис. 2, кривые 2 и 3).

Определение состава комплекса сделано по методу ограниченного логарифмирования Бента — Френча [10]. Прямая, полученная для данного комплекса в координатах $\lg D - \lg C_{MA}$ при постоянной концентрации ТХМД (рис. 3), соответствует составу комплекса 1 : 1. Коэффициент мольной экстинкции и константа равновесия комплекса в циклогексане, определенные по методу мольных отношений с помощью уравнения Кетелара [11],

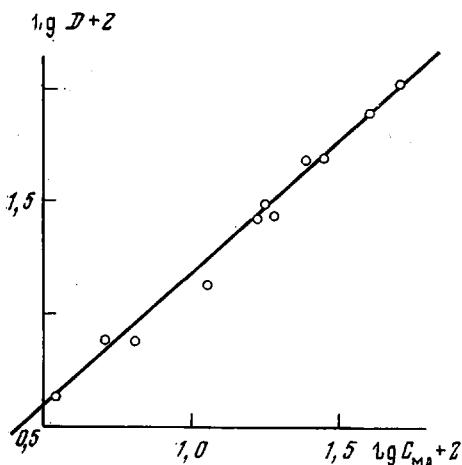


Рис. 3. Распределение состава комплекса в системе ТХМД — МА методом Бента — Френча

равны соответственно $\varepsilon = 800 \pm 90 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ и $K_p = 0,130 \pm 0,004 \text{ л/моль}$. Обработка результатов проведена по методу наименьших квадратов (коэффициент корреляции для уравнения Кетелара $r = 0,993$, стандартное отклонение $S_e = 0,00061$, количество экспериментальных точек $n = 15$). Применение расчетного метода Франка — Оствальда [10] при последователь-

ном приближении дало значения $\epsilon=640\pm40$ л/моль·см и $K_p=0,17\pm0,01$ л/моль ($r=0,972$, $S_0=0,00106$, $n=13$). Средние значения, полученные из результатов двух методов, равны $\epsilon=720\pm65$ л/моль·см и $K_p=0,15\pm0,01$ л/моль. Следует отметить, что значение K_p для комплекса ТХМД – МА, полученное методом электронной спектроскопии, близко с соответствующим значением $K_p=0,19\pm0,03$ л/моль, найденным нами методом ПМР-спектроскопии с использованием методики, разработанной ранее [12].

Исходя из небольшого значения K_p , можно полагать, что при донорно-акцепторном взаимодействии ТХМД с МА образуется л-комплекс со слаб-

Таблица 3
Результаты фракционирования сополимера, полученного при 20°
из равномольной смеси ТХМД : МА

Фракция, №	Вес фракции, г	Массовая доля фракции W_i	Состав сополимера, мол. %		$M_n \cdot 10^{-3}$	$[\eta]^*, \text{dl/g}$
			[ТХМД]	[МА]		
1	0,1648	0,1447	53,32	46,68	0,7	0,45
2	0,1817	0,1596	50,11	49,89	1,1	0,21
3	0,2101	0,1845	51,03	48,97	1,9	0,32
4	0,2357	0,2070	50,37	49,63	2,4	0,41
5	0,2717	0,2386	49,28	50,73	2,5	0,45
6	0,0514	0,0451	51,19	48,81	3,7	0,64
7	0,0232	0,0204	49,16	50,84	3,9	0,65

$$* \sum_i [\eta]_i W_i = 0,384, \text{ для нефракционированного образца } [\eta] = 0,403.$$

бым переносом заряда с высшей занятой молекулярной орбитали винилоксигруппы ТХМД на низшую вакантную орбиталь МА. Комплекс между ТХМД и МА можно рассматривать как мономер с реакционной способностью значительно большей, чем у самих исходных мономеров.

С целью оценки характера молекулярно-массового распределения сополимеры были подвергнуты турбидиметрическому титрованию. Количественная характеристика ММР была получена препаративным фракционированием образца сополимера, полученного из исходной равномольной смеси мономеров. В результате фракционирования было выделено семь фракций, у которых определяли состав, молекулярную массу и характеристическую вязкость (табл. 3). Найденные значения молекулярных масс у фракций сополимера (700–4000) указывают на их олигомерный характер. Характеристические вязкости в ДМФ колеблются от 0,05 до 0,65 dl/g . Проведенный спектральный анализ полученных фракций показал идентичность их химической структуры. Полученные результаты указывают на однородность сополимера по составу и заметную неоднородность по молекулярным массам (табл. 3). Проведение сополимеризации ТХМД и МА в дихлорэтане значительно улучшает молекулярную однородность продуктов, но резко понижает скорость и глубину превращения вследствие диссоциации образующегося из мономеров донорно-акцепторного комплекса.

На основании результатов фракционирования были вычислены по методу наименьших квадратов значения K и α в уравнении Марка – Кунна – Хаувинка, которое для растворов сополимеров ТХМД – МА в ДМФ имеет вид

$$[\eta] = 4,11 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,89} \quad (r=0,998, S_0=0,0172, n=7)$$

Найденная зависимость между характеристической вязкостью и молекулярной массой сополимеров позволяет использовать вискозиметрический метод для определения молекулярных масс чередующихся сополимеров ТХМД — МА.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
17 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Мирскова, Кандидатская диссертация, Иркутский гос. ун-т, 1967.
2. Y. Matsubara, P. R. Kavi, M. Yoshihara, T. Maeshima, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3127, 1971.
3. A. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Н. К. Шакалова, Высокомолек. соед., B16, 14, 1974.
4. N. G. Gaylord, M. Stolka, A. Takahashi, S. Maiti, J. Makromolec. Sci., A5, 867, 1971.
5. A. H. Мирскова, A. C. Агавин, Т. С. Проскурина, Химия гетероциклич. соед., 1972, № 5, 60.
6. Губен-Вейл, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963.
7. P. V. Tidwell, J. A. Mortimer, J. Polymer Sci., A8, 369, 1965.
8. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
9. Г. И. Дерябина, Кандидатская диссертация, Иркутский гос. ун-т, 1972.
10. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, под ред. В. М. Едовенко, «Химия», 1964.
11. L. J. Andrews, R. W. Keefer, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3776, 1953.
12. M. W. Hanna, A. K. Geschbagugh, J. Phys. Chem., 68, 811, 1964.

COPOLYMERIZATION AND COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM: 2-TRICHLOROMETHYL-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE/MALEIC ANHYDRIDE

Antonovich A. A., Kruglova V. A., Skobeyeva N. I.,
Ratovskii G. V., Kalabina A. V.

Summary

The copolymers of 2-trichloromethyl-4-methylene-1,3-dioxolane with maleic anhydride of the alternating structure have been synthesized being formed independently on the composition of the initial monomers mixture, duration of the process and degree of conversion. The donor-acceptor interaction between monomers resulting in the formation of 1:1 complex was found, the constant of the equilibrium and extinction of the complex were determined. The influence of the formation of a complex between monomers on the copolymerization process was shown. The relation between intrinsic viscosity of copolymers solutions in dimethyl formamide and their molecular mass was found.