

УДК 541(64+127) : 547.462.3

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА
С ВИНИЛФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Петрова Т. Л.,
Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П.

При чередующейся сополимеризации малеинового ангидрида с винилфениловым эфиrom кинетическим методом сдвига максимума зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси для различных суммарных концентраций мономеров доказано, что рост цепи происходит путем присоединения как свободных мономеров, так и их донорно-акцепторных комплексов к растущим макрорадикалам. Определены относительные реакционные способности комплексно-связанных и свободных мономеров и определены вероятности роста цепи за счет присоединения их в зависимости от условий проведения сополимеризации. Показано, что при образовании донорно-акцепторного комплекса происходит активация двойной связи винилфенилового эфира, а реакционная способность двойной связи малеинового ангидрида несколько уменьшается.

Исследование механизма элементарных актов роста цепи при чередующейся сополимеризации мономеров, один из которых является донором, а другой акцептором, привлекает внимание многих исследователей, высказывающих различные точки зрения о механизме этой реакции [1-4]. Как было показано в работе [4] путем непосредственного исследования последовательности элементарных актов методом ЭПР, рост цепи при чередующейся сополимеризации может происходить как путем последовательного присоединения к растущим полимерным радикалам свободных мономеров («свободномономерный» механизм), так и их донорно-акцепторных комплексов («комплексный» механизм). На примере изучения сополимеризации близких по химическому строению мономеров (малеинового ангидрида (МА) и диэтилмалеината (ДЭМК)) с простыми виниловыми эфирами показано, что в зависимости от строения мономеров возможен переход от «комплексного» механизма роста полимерной цепи (винилбутиловый эфир - МА) к «свободномономерному» (винилфениловый эфир (ВФЭ) - ДЭМК) по мере ослабления донорно-акцепторного взаимодействия мономеров. Данные, полученные методом ЭПР при изучении чередующейся сополимеризации ВФЭ - МА, свидетельствуют о том, что по крайней мере часть актов роста цепи осуществляется присоединением свободных мономеров к активному концу растущей полимерной цепи, несмотря на то что в мономерной смеси обнаруживается значительная концентрация донорно-акцепторных комплексов [4, 6].

Недавно был предложен кинетический метод, основанный на определении положения максимального значения скорости сополимеризации в зависимости от состава мономерной смеси при различных суммарных концентрациях мономеров (метод «сдвига максимума») [6]. Представлялось интересным, во-первых, сопоставить данные о механизме роста цепи, полученные разными методами (методом ЭПР при низких температурах

и методом сдвига максимума при обычных температурах проведения сополимеризации) и, во-вторых, получить количественную информацию о влиянии образования донорно-акцепторных комплексов сомономеров на реакционную способность их двойных связей.

В данной работе с помощью метода «сдвига максимума» была исследована чередующаяся сополимеризация ВФЭ с МА.

Очистку МА, ВФЭ и используемых растворителей проводили по методике [4]. Чистоту используемых реагентов контролировали методом ГЖХ. Содержание основного вещества составляло 99,95–99,98%.

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом при $60 \pm 0,1^\circ$. В качестве растворителя была выбрана смесь хлороформ – ацетонитрил (78,75% хлороформа). Инициирование сополимеризации проводили ДАК с постоянной концентрацией 0,0043–0,0045 моль/л.

Для определения более точного положения максимального значения скорости v на кривых v – состав проводили аппроксимирование экспериментальных данных в области максимума с помощью модельной функции. Полученные данные хорошо описываются параболой общего вида $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$ с коэффициентом корреляции 0,97–0,99, максимум которой определялся аналитически.

Константу равновесия K_p находили с привлечением метода ПМР-спектроскопии по методике, описанной в работе [5]. Хим. сдвиг δ протонов МА в циклогексаноне при 60° составляет 6,692 м.д. При добавлении смеси растворителей хлороформ – ацетонитрил (21,25% ацетонитрила) сигнал ${}^1\text{H}$ малеинового ангидрида смещается в сторону слабого поля относительно сигнала в циклогексане. Изменение δ ${}^1\text{H}$ малеинового ангидрида в указанных растворителях обусловлено, по-видимому, неспецифическим взаимодействием его со средой, так как изучение электронных спектров поглощения рассматриваемой системы показывает отсутствие дополнительного поглощения, которое свидетельствовало бы о донорно-акцепторном взаимодействии МА с растворителями. Введение ВФЭ в раствор МА смещает сигнал в область сильного поля, что может наблюдаться только в случае более сильного взаимодействия ВФЭ с МА, обусловленного образованием донорно-акцепторного комплекса.

Для определения K_p в расчетах использовали значения δ ${}^1\text{H}$ малеинового ангидрида в циклогексане. Измерения проводили в растворах с большим избытком ВФЭ, в узком диапазоне его концентраций. K_p донорно-акцепторного комплекса ВФЭ с МА, определенная графическим решением уравнения Фостера – Файфа [5], при $60 \pm 0,1^\circ$ в среде указанных растворителей оказалась равной $0,226 \pm 0,019$ л/моль (коэффициент корреляции 0,949).

Экспериментальные кривые $v=f(M_d)$, где M_d – мольная доля ВФЭ (донора) в мономерной смеси, имеют экстремальный характер, максимум которых смещается при разбавлении в сторону увеличения M_d и наблюдается в случае суммарной концентрации мономеров $[M_0] = 6,1; 3,4; 2,03; 1,01$ моль/л при $M_d = 0,555; 0,571; 0,627; 0,713$ соответственно (рис. 1). Согласно работе [6], изменение положения v_{\max} на кривых $v-f(M_d)$ указывает на одновременное участие в реакции роста цепи как свободных

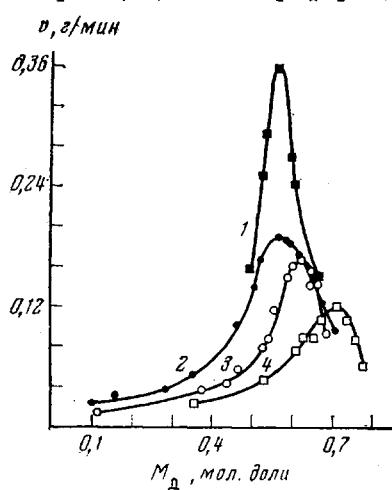


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от состава мономерной смеси и суммарной концентрации мономеров здесь и на рис. 3 $[M_0]=6,1$ (1), 3,4 (2), 2,03 (3) и 1,01 моль/л (4)

и методом сдвига максимума при обычных температурах проведения сополимеризации) и, во-вторых, получить количественную информацию о влиянии образования донорно-акцепторных комплексов сомономеров на реакционную способность их двойных связей.

В данной работе с помощью метода «сдвига максимума» была исследована чередующаяся сополимеризация ВФЭ с МА.

Очистку МА, ВФЭ и используемых растворителей проводили по методике [4]. Чистоту используемых реагентов контролировали методом ГЖХ. Содержание основного вещества составляло 99,95–99,98%.

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом при $60 \pm 0,1^\circ$. В качестве растворителя была выбрана смесь хлороформ – ацетонитрил (78,75% хлороформа). Инициирование сополимеризации проводили ДАК с постоянной концентрацией 0,0043–0,0045 моль/л.

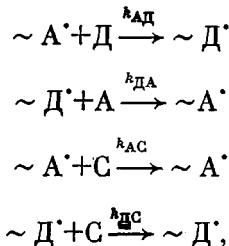
Для определения более точного положения максимального значения скорости v на кривых v – состав проводили аппроксимирование экспериментальных данных в области максимума с помощью модельной функции. Полученные данные хорошо описываются параболой общего вида $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$ с коэффициентом корреляции 0,97–0,99, максимум которой определялся аналитически.

Константу равновесия K_p находили с привлечением метода ПМР-спектроскопии по методике, описанной в работе [5]. Хим. сдвиг δ протонов МА в циклогексаноне при 60° составляет 6,692 м.д. При добавлении смеси растворителей хлороформ – ацетонитрил (21,25% ацетонитрила) сигнал ${}^1\text{H}$ малеинового ангидрида смещается в сторону слабого поля относительно сигнала в циклогексане. Изменение δ ${}^1\text{H}$ малеинового ангидрида в указанных растворителях обусловлено, по-видимому, неспецифическим взаимодействием его со средой, так как изучение электронных спектров поглощения рассматриваемой системы показывает отсутствие дополнительного поглощения, которое свидетельствовало бы о донорно-акцепторном взаимодействии МА с растворителями. Введение ВФЭ в раствор МА смещает сигнал в область сильного поля, что может наблюдаться только в случае более сильного взаимодействия ВФЭ с МА, обусловленного образованием донорно-акцепторного комплекса.

Для определения K_p в расчетах использовали значения δ ${}^1\text{H}$ малеинового ангидрида в циклогексане. Измерения проводили в растворах с большим избытком ВФЭ, в узком диапазоне его концентраций. K_p донорно-акцепторного комплекса ВФЭ с МА, определенная графическим решением уравнения Фостера – Файфа [5], при $60 \pm 0,1^\circ$ в среде указанных растворителей оказалась равной $0,226 \pm 0,019$ л/моль (коэффициент корреляции 0,949).

Экспериментальные кривые $v=f(M_d)$, где M_d – мольная доля ВФЭ (донора) в мономерной смеси, имеют экстремальный характер, максимум которых смещается при разбавлении в сторону увеличения M_d и наблюдается в случае суммарной концентрации мономеров $[M_0] = 6,1; 3,4; 2,03; 1,01$ моль/л при $M_d = 0,555; 0,571; 0,627; 0,713$ соответственно (рис. 1). Согласно работе [6], изменение положения v_{\max} на кривых $v-f(M_d)$ указывает на одновременное участие в реакции роста цепи как свободных

мономеров, так и комплексов. Реакция роста цепи в этом случае описывается следующей схемой:



где А, Д и С – молекулы акцепторного, донорного мономера и комплекса соответственно.

Обозначим далее отношение констант элементарных реакций

$$\alpha = k_{AD}/k_{DA}; \quad \beta_1 = k_{AC}/k_{AD} \text{ и } \beta_2 = k_{DC}/k_{DA}$$

Авторами работы [6] было предложено уравнение, связывающее коэффициенты α , β_1 и β_2 , которое позволяет определить их по нескольким положениям v_{\max}

$$a\alpha\beta_1 + b\alpha\beta_2 + c\alpha + d\beta_1 + e\beta_2 = f, \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} a &= 2K_p[A][D]; \quad b = K_p([D]^2 - [A][D]); \quad c = [D]; \\ d &= \frac{K_p[A]^2([D] - [A])}{[D]}; \quad e = -2K_p[A]^2; \quad f = \frac{[A]^2}{[D]} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь [А] и [Д] – концентрации акцепторного и донорного мономера в точке максимального значения скорости.

Согласно уравнению (1), для нахождения параметров α , β_1 и β_2 необходимо определить положение v_{\max} по крайней мере для трех значений $[M_o]$ и K_p в условиях полимеризации. Как указано выше, было получено четыре кривых скорость – состав и значение $K_p = 0,226 \text{ л/моль}$. После подстановки полученных параметров в уравнения (1) и (2) можно составить следующую систему из четырех уравнений:

$$(4,11\alpha + 0,36)\beta_1 + (0,62\alpha - 3,16)\beta_2 + 3,44\alpha = 2,03 \quad (3)$$

$$(1,13\alpha + 0,12)\beta_1 + (0,21\alpha - 1)\beta_2 + 1,92\alpha = 1,13 \quad (4)$$

$$(0,43\alpha + 0,05)\beta_1 + (0,13\alpha - 0,27)\beta_2 + 1,23\alpha = 0,48 \quad (5)$$

$$(0,09\alpha + 0,01)\beta_1 + (0,07\alpha - 0,04)\beta_2 + 0,72\alpha = 0,11 \quad (6)$$

Используя выражения (4) – (6), получаем следующее кубическое уравнение:

$$0,0176\alpha^3 + 0,2694\alpha^2 + 0,0237\alpha - 0,0005 = 0 \quad (7)$$

Решение уравнения (7) дает значение параметра $\alpha = 17,6 \cdot 10^{-3}$, низкая величина которого свидетельствует о большей реакционной способности макрорадикала $\sim \text{ВФЭ}^{\cdot}$ по отношению к МА, чем $\sim \text{МА}^{\cdot}$ к ВФЭ. Подставляя α в соотношение (3) – (6), получаем систему линейных уравнений, решение которых по методу наименьших квадратов позволяет найти β_1 , β_2 . Значения $\beta_1 = 7,51$ и $\beta_2 = 0,355$ свидетельствуют в пользу того, что к макрорадикалу, оканчивающемуся звеном МА, преимущественно присоединяется комплекс ($\beta_1 > 1$), а микрорадикал с концевым звеном ВФЭ предпочтительнее взаимодействует со свободным мономером МА ($\beta_2 < 1$).

Полученные результаты хорошо согласуются с параметрами, соответствующими α , β_1 , β_2 для сополимеризации винилацетата и МА [6], где также $\alpha \ll 1$, $\beta_1 > 1$, $\beta_2 < 1$. В системе ВФЭ – МА, так же как и при совместной полимеризации МА с винилацетатом, наблюдается увеличение реакционной способности донора и уменьшение реакционной способности МА при их вхождении в комплекс. Это становится понятным, если учесть,

ЧТО ВОЗМОЖНОСТЬ ДЛЯ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНА В МОЛЕКУЛЕ ВФЭ ДОЛЖНА ВОЗРАСТИ ПОСЛЕ ВХОЖДЕНИЯ ЕЕ В КОМПЛЕКС С МА. ТО, ЧТО $k_{\text{да}} > k_{\text{дс}}$, ОЗНАЧАЕТ, ЧТО В СИЛУ СВОЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛА ВФЭ, ПО-ВИДИМОМУ, НЕ ДАЕТ ВОЗМОЖНОСТИ ЗНАЧИТЕЛЬНОЙ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В МОЛЕКУЛЕ МА ПРИ СВЯЗЫВАНИИ ПОСЛЕДНЕГО В КОМПЛЕКС С ВФЭ.

Полученные значения β_1 и β_2 позволяют рассчитать ряд статистических параметров, характеризующих сополимеризацию исследуемых мономеров. Были определены величины $P(A)$ и $P(D)$ — вероятности того, что растущая полимерная цепь заканчивается соответственно радикалами $\sim A^\cdot$, $\sim D^\cdot$ и вероятности присоединения комплекса $P(C)$ и свободных мо-

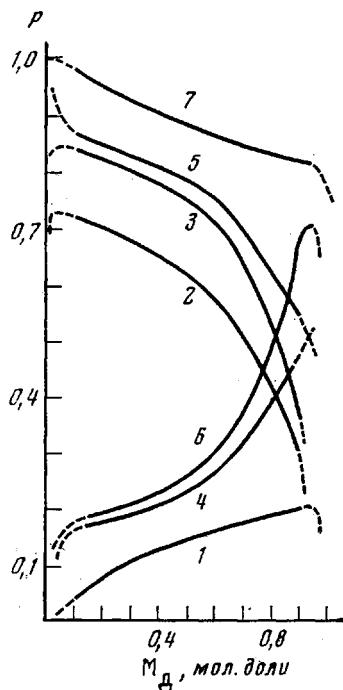


Рис. 2

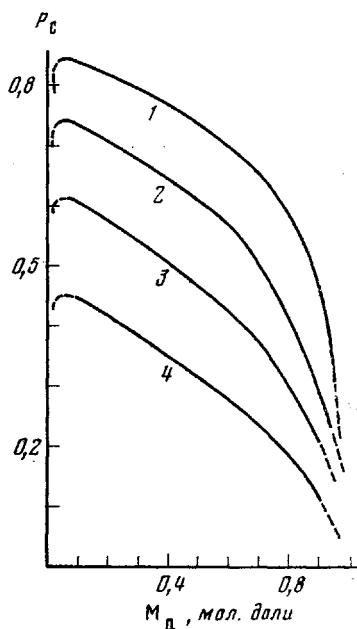


Рис. 3

Рис. 2. Статистические параметры сополимеризации при $[M_0] = 3,4$ моль/л; 1 — $P(C/D)$, 2 — $P(C)$, 3 — $P(C/A)$, 4 — $P(D)$, 5 — $P(A)$, 6 — $P(A/D)$, 7 — $P(DA)$

Рис. 3. Изменение вероятности присоединения комплекса от M_d

номеров $P(AD)$ и $P(DA)$ в зависимости от состава мономерной смеси и суммарной концентрации мономеров. Расчет статистических параметров проводили согласно методике [6], результаты приведены на рис. 2. Зависимость $P(A)$ от M_d представляет собой монотонно убывающую функцию (кривая 5). Ее быстрое увеличение при уменьшении M_d объясняется тем, что образующиеся радикалы роста ВФЭ с высокой скоростью присоединяют мономер МА, после чего с большой вероятностью регенерируются ($\beta_1 > 1$). Быстрый рост вероятности перехода $P(AD)$ (рис. 2, кривая 6) при увеличении содержания ВФЭ в мономерной смеси объясняется уменьшением концентрации комплекса и увеличением концентрации ВФЭ. Вероятность присоединения $P(DA)$ (кривая 7) близка к единице и мало зависит от M_d ($\beta_2 < 1$). Аналогичным образом объясняются зависимости условных вероятностей присоединения комплекса к растущей цепи с концевым звеном донора или акцептора $P(C/D)$ и $P(C/A)$ (рис. 2, кривые 1 и 3). Вероятность акта роста цепи путем присоединения комплекса $P(C)$ (рис. 2, кривая 2), как и следовало ожидать, во всех случаях меньше единицы, т. е. рост цепи происходит по смешанному механизму. С уменьше-

нием суммарной концентрации мономеров величина $P(C)$ падает (рис. 3). При постоянном значении $[M_0] P(C)$ зависит от состава мономерной смеси. Рост $P(C)$ с уменьшением M_d объясняется как увеличением относительной концентрации комплекса по сравнению с концентрацией ВФЭ, так и тем, что при убывании M_d вероятность $P(A)$ растет, а $\beta_1 > 1$.

Таким образом, кинетический анализ механизма чередующейся сополимеризации в системе ВФЭ – МА при 60° показывает, что рост цепи происходит за счет присоединения как отдельных мономеров, так и донорно-акцепторных комплексов. Совпадение вывода о механизме роста цепи с результатом прямого исследования природы и превращений радикалов методом ЭПР свидетельствует о корректности применения этих независимых методов для исследования механизма роста цепи при чередующейся сополимеризации, а также о сохранении механизма роста цепи в широком интервале температур.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5 XII 1979

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Н. К. Шакалова, Высокомолек. соед., **B15**, 734, 1973.
2. С. Н. Новиков, Л. И. Данилина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **A12**, 1751, 1970.
3. E. Tsuchida, T. Iomono, H. Sano, Makromolek. Chem., **151**, 245, 1972.
4. А. И. Смирнов, Г. И. Дерябина, А. В. Калабина, Т. Л. Петрова, И. Л. Стояченко, В. Б. Голубев, В. П. Зубов. Высокомолек. соед., **A20**, 1794, 1978.
5. А. И. Смирнов, Г. И. Дерябина, Г. А. Калабин, В. И. Истомин, Н. Н. Чипанина, Т. Л. Баиров, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 172.
6. Г. С. Георгиев, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., **A20**, 1608, 1978.

THE KINETIC STUDY OF THE MECHANISM OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF MALEIC ANHYDRIDE WITH VINYLPHENYL ETHER

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

Summary

The alternating copolymerization of maleic anhydride with vinylphenyl ether has been studied by the kinetic method of the displacement of the maximum of the dependence of the copolymerization rate on the composition of the monomers mixture for various total monomers concentrations. It has been proved that the chain propagation includes the addition of free monomers as well as their donor-acceptor complexes to the growing macroradicals. The relative reactivities of monomers being free and included in complexes are found, and the probabilities of the chain propagation by means of their addition are calculated for various copolymerization conditions. It is shown that the formation of a donor-acceptor complex is accompanied by the activation of the double bond of vinylphenyl ether, while the reactivity of the double bond of maleic anhydride is decreased.