

где  $R = \text{Me}_2(\text{CN})\text{C}$ .

Сходным эффектом были объяснены ранее [6] особенности поведения виниловых эфиров с  $\beta$ -чередованием атомов кислорода в радикальных реакциях присоединения и теломеризации.

В литературе известны значения полярности и общей активности для БВЭ ( $e_1 = -1,64$ ,  $Q_1 = 0,014$  [7]) и для ВГЭ ( $e_2 = -1,44$  и  $Q_2 = 0,021$  [8]), позволяющие подтвердить высказанное нами положение.

Величина  $Q$ , характеризующая реакционную способность мономера, существенно зависит от величины его энергии сопряжения. Понижение энергии сопряжения обуславливает низкую активность мономера и, как следствие, более высокую реакционную способность образующегося радикала. Сравнение величин  $Q_1$  и  $Q_2$  для исследуемых мономеров свидетельствует о меньшей активности радикала ВГЭ, находящегося в антибатной зависимости от реакционной способности мономера.

Синтезированные продукты, содержащие эпоксидные группы, могут легко вступать в разнообразные химические реакции, характерные для оксиранового цикла, образуя структурированные молекулы. Возможно применение их в качестве компаундов, клеев, покрытий. Соолигомеры отверждаются в присутствии полиэтиленполиамина (10%) при 293 и 353 К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шостаковский М. Ф. Простые виниловые эфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.-Л.: Химия, 1966, с. 200.
3. Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А., Кульгавова Т. В., Максимов С. М., Григоренко В. И. А. с. 689216 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1980, № 9.
4. Минакова Т. Т., Усманова Т. А., Бродская Э. И., Трофимов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 469.
5. Fineman M. A., Ross S. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.
6. Атавин А. С., Шостаковский М. Ф., Гаврилова Г. М., Трофимов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 10, с. 2284.
7. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 255.
8. Морозова Л. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: Иркутск. ун-т, 1974, с. 86.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
19.X.1981

УДК 541.64:547(462+35)

### ВКЛАД КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В МЕХАНИЗМ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИ-*n*-БУТИЛСТАНИЛМЕТАКРИЛАТА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Рзаев З. М., Медякова Л. В., Мамедова С. Г.

Несмотря на то что большинство полимеров и сополимеров с оловоорганической группой в цепи получено путем радикальной гомо- и сополимеризации оловоорганических мономеров, данные о механизме их образования и влиянии пентакоординационного состояния атома олова на кинетические закономерности сополимеризации оловосодержащих мономеров немногочисленны [1–3].

В предыдущих сообщениях [4–7] мы рассматривали результаты исследований радикальной сополимеризации оловоорганических метакрилатов с различными мономерами: стиролом, винилхлоридом, малеиновым ангидридом и др. Было высказано предположение об участии координационно-связанных мономеров в элементарных актах радикальной сополимеризации.

Чередующаяся сополимеризация триалкилстаннилметакрилатов с малеиновым ангидридом (МА) может осуществляться несколькими путями:

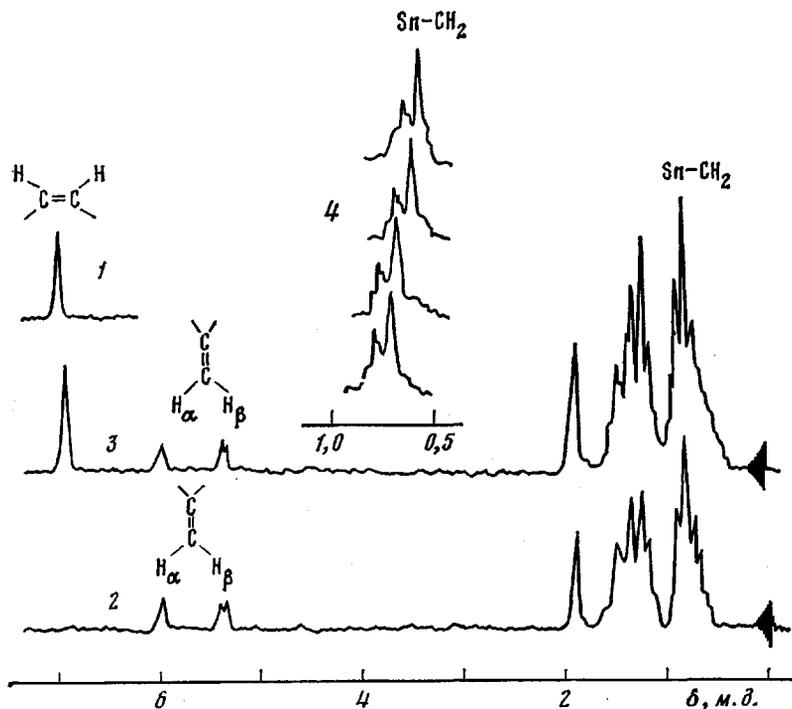


Рис. 1. ПМР-спектры МА (1), ТБСМ (2) их эквимольной смеси (3) и изменение хим. сдвига протонов группы  $\text{CH}_2$  ТБСМ при  $[\text{МА}] \gg [\text{ТБСМ}]$  (4). Растворитель  $\text{CDCl}_3$

последовательным присоединением свободных мономеров к макрорадикалу, присоединением пар мономеров, связанных в комплекс, либо при одновременном участии свободных и комплексно-связанных мономеров.

Цель настоящей работы — выяснение механизма радикальной чередующейся сополимеризации три-*n*-бутилстаннилметакрилата (ТБСМ) с МА и количественная оценка вклада комплексно-связанных мономеров в реакцию роста цепи.

Свежеперегнанный ТБСМ имел следующие характеристики: т. пл.  $17,5^\circ$ , т. кип.  $170-170,5^\circ/6$  тор,  $d_4^{20}$  1,5652,  $n_D^{20}$  1,4806. МА очищали перекристаллизацией из раствора в хлороформе и двукратной возгонкой в вакууме; т. пл.  $52,8^\circ$ .

Сополимеризацию мономеров проводили в бензоле в присутствии инициатора перекиси бензоила (ПБ) при  $70^\circ$  в атмосфере очищенного азота.

ПМР-спектры мономеров и их смесей снимали на спектрометре «Tesla BS-487В» с рабочей частотой 80 мГц в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  при  $37^\circ$ ; в качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан.

Кинетику сополимеризации при различных соотношениях и концентрациях мономеров исследовали dilatометрическим методом до степеней превращения  $\leq 10\%$ .

Благодаря наличию групп  $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ , обладающих сильным положительным индукционным эффектом и придающих ТБСМ электронодонорные свойства, в его смесях с МА возможно донорно-акцепторное взаимодействие с участием  $\pi$ -электронов двойных связей. Доказательством

такого взаимодействия являются изменения, наблюдаемые в спектрах ПМР указанных мономеров.

Из сравнения ПМР-спектров, приведенных на рис. 1, видно, что синглет протонов МА смещается в сильное поле от 6,962 м.д. в чистом МА до 6,937 м.д. в его эквимольной смеси с ТБСМ ( $\Delta=0,024$  м.д.), в то время

как химические сдвиги протонов  $\begin{matrix} \text{H}_\alpha \\ | \\ \text{C}=\text{C}(\text{CH}_3) - \\ | \\ \text{H}_\beta \end{matrix}$  связи ТБСМ смеща-

ются в слабое поле от 5,963 и 5,375 м.д. до 5,975 и 5,387 м.д. соответственно ( $\Delta_{\text{H}_\alpha}=0,012$  м.д. и  $\Delta_{\text{H}_\beta}=0,012$  м.д.).

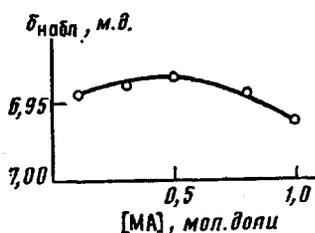


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость химического сдвига протонов МА от мольной доли МА в смеси при постоянной суммарной концентрации мономеров 0,3 моль/л. Растворитель  $\text{CDCl}_3$

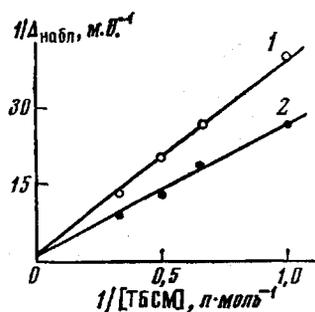


Рис. 3

Рис. 3. Графический метод определения константы комплексообразования  $K$  в системе ТБСМ – МА в различных растворителях: бензоле (1),  $\text{CDCl}_3$  (2).  $[\text{ТБСМ}] \gg [\text{МА}]$ ;  $35^\circ$

Такое смещение хим.сдвигов является характерным при донорно-акцепторном взаимодействии с образованием комплекса с переносом заряда между МА и ТБСМ.

На рис. 2 представлена зависимость хим.сдвига протонов МА в смесях с ТБСМ от состава мономерной смеси, имеющая экстремальный характер; максимальное значение  $\delta_{\text{набл}}$  соответствует эквимольному соотношению мономеров. Это свидетельствует о том, что при данном соотношении мономеров концентрация комплекса максимальна, а его состав равен 1 : 1.

Наблюдаемые смещения химических сдвигов протонов кратных связей МА и ТБСМ были использованы для расчета константы равновесия комплексообразования  $K$  по уравнению Бенешпи – Гильдебранда – Кетелаара [8], применимого к комплексам состава 1 : 1 при условии  $[\text{Д}] \gg [\text{А}]$ , где Д и А – донор и акцептор соответственно.

Из зависимости, представленной на рис. 3, определены значения  $K$  для комплекса с переносом заряда ТБСМ – МА (по смещению ангидридных протонов) в бензоле и  $\text{CDCl}_3$ , равные  $0,03 \pm 0,01$  и  $0,04 \pm 0,01$  л·моль<sup>-1</sup> соответственно.

При условии  $[\text{МА}] \gg [\text{ТБСМ}]$  по смещению хим.сдвигов протонов двойной связи ТБСМ графически из зависимости, представленной на рис. 4, получено значение  $K=0,046 \pm 0,002$  л·моль<sup>-1</sup> (в  $\text{CHCl}_3$ ), которое удовлетворительно совпадает со значением  $K$ , полученным по смещению хим.сдвигов ангидридных протонов.

Ранее [5] на основании ИК-спектроскопических исследований было выдвинуто предположение о существовании координационной связи между атомом олова и карбонильной группой МА:  $\begin{matrix} | \\ \text{—Sn} \dots \text{O}=\text{C} \\ | \end{matrix}$ . Образование

такой связи подтверждается смещением хим.сдвига протонов метиленовой группы при атоме олова в сильное поле от 0,837 до 0,825 м.д. (спектры 3 и 2, рис. 1). С повышением концентрации МА при условии  $[MA] \gg [TBCM]$  хим.сдвиг протонов метиленовой группы растет по величине и смещается в сильное поле (рис 1, спектры 4). Наблюдаемое смещение хим.сдвигов свидетельствует об изменении электронного состояния атома

олова при образовании координационной связи  $\begin{array}{c} | \\ -Sn \dots O=C \\ | \end{array}$ . На основании наблюдаемых сдвигов протонов группы  $Sn-CH_2$  рассчитано (рис. 5) значение  $K'$  координационного комплекса, равное  $0,17 \pm \pm 0,02$  л·моль<sup>-1</sup>.

Таким образом, в результате проведенных ПМР-спектроскопических исследований установлено, что в смеси мономеров возможно возникновение координационной связи между атомами олова ТБСМ и кислорода МА.

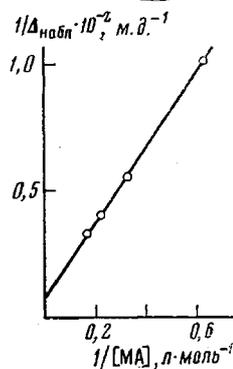


Рис. 4

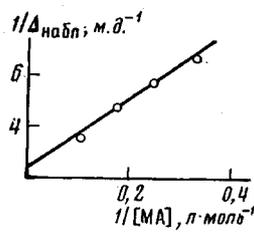


Рис. 5

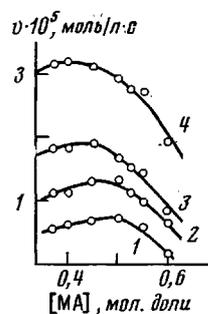


Рис. 6

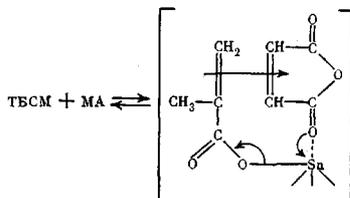
Рис. 4. Графический метод определения константы комплексообразования  $K$  в системе ТБСМ – МА. Растворитель  $CHCl_3$ ;  $[TBCM] \ll [MA]$ ;  $35^\circ$

Рис. 5. Графический метод определения константы комплексообразования  $K'$  в системе ТБСМ – МА. Растворитель  $CHCl_3$ ;  $[MA] \gg [TBCM]$ ;  $35^\circ$

Рис. 6. Зависимость скорости сополимеризации ТБСМ и МА от мольной доли МА в смеси при суммарных концентрациях мономеров 1,0 (1), 1,5 (2), 2,0 (3) и 2,5 (4) моль/л. Растворитель бензол;  $[IB] = 0,1\%$ ,  $70^\circ$

с образованием донорно-акцепторных комплексов с участием  $\pi$ -электронов кратных связей мономеров.

Общая схема комплексообразования между ТБСМ и МА может быть представлена следующим образом:



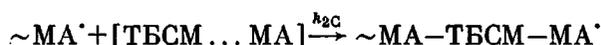
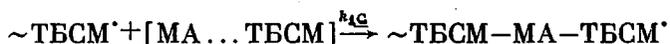
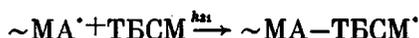
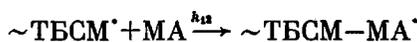
Определяющая роль в образовании указанной структуры принадлежит связи  $\begin{array}{c} | \\ -Sn \dots O=C \\ | \end{array}$ , и поэтому в последующих расчетах количественного вклада комплексно-связанных мономеров в реакцию роста цепи использовали константу комплексообразования  $K' = 0,17 \pm 0,02$  л·моль<sup>-1</sup>.

Для выяснения механизма чередующейся сополимеризации ТБСМ с МА были использованы общие принципы чередующейся сополимеризации

и кинетический метод определения вклада донорно-акцепторных комплексов в реакцию роста цепи [9].

На рис. 6 представлены зависимости скорости сополимеризации ТБСМ и МА от состава мономерной смеси.

Изменение положения максимумов скорости полимеризации в зависимости от состава сомономеров свидетельствует о протекании реакции роста цепи с участием как свободных, так и комплексно-связанных мономеров



Отношения констант скоростей элементарных реакций обозначим следующим образом:

$$\alpha = k_{AD}/k_{DA} = k_{21}/k_{12} \quad (1)$$

$$\beta_1 = k_{AC}/k_{AD} = k_{2C}/k_{21} \quad (2)$$

$$\beta_2 = k_{DC}/k_{DA} = k_{1C}/k_{12}, \quad (3)$$

где Д — электронодонорный мономер 1 (ТБСМ), А — электроноакцепторный мономер 2 (МА).

Для условия максимума  $dv/d[A]=0$  при  $[M]=\text{const}$  справедливо уравнение, позволяющее определить  $\alpha$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  по нескольким положениям  $v_{\text{макс}}$  при известной величине эффективной константы равновесия комплексобразования  $K_p$

$$a\alpha\beta_1 + b\alpha\beta_2 + c\alpha + d\beta_1 + e\beta_2 = f, \quad (4)$$

в котором  $a=2K_p[A][D]$ ,  $b=K_p([D]^2-[A][D])$ ,  $c=[D]$ ,  $d=K_p[A]^2([D]-[A])/[D]$ ,  $e=-2K_p[A]^2$ ,  $f=[A]^2/[D]$ , а  $[A]$  и  $[D]$  — концентрации соответствующих мономеров в точке  $v_{\text{макс}}$ .

После подстановки экспериментально найденных значений  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ , в уравнение (4) для четырех положений  $v_{\text{макс}}$  получена система уравнений

$$0,085\beta_1 - 0,085\beta_2 + 0,5\alpha = 0,5 \quad (5)$$

$$(0,1904\alpha + 0,0104)\beta_1 + (0,0136\alpha - 0,1666)\beta_2 + 0,8\alpha = 0,6125 \quad (6)$$

$$(0,3366\alpha + 0,0250)\beta_1 + (0,0374\alpha - 0,2754)\beta_2 + 1,1\alpha = 0,7364 \quad (7)$$

$$(0,5100\alpha + 0,0567)\beta_1 + (0,1275\alpha - 0,3400)\beta_2 + 1,5\alpha = 0,6667, \quad (8)$$

решение которой дает значение  $\alpha=0,873$ . Полученная величина  $\alpha$  свидетельствует о близости констант скоростей присоединения ТБСМ к  $\sim\text{МА}^*$  и МА к  $\sim\text{ТБСМ}^*$ .

Решение системы уравнений (5)–(8) методом наименьших квадратов с учетом найденного значения  $\alpha$  дает следующие значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$ :

$$\beta_1 = k_{2C}/k_{21} = 2,26 \text{ и } \beta_2 = k_{1C}/k_{12} = 2,11$$

Близость значений констант скорости  $k_{12}$  и  $k_{21}$  обусловлена, по-видимому, участием в росте цепи координационных комплексов макрорадикалов с мономерами.

По-видимому, образование комплексов между мономерами и макро-радикалами выравнивает реакционную способность последних. С этой точки зрения становится понятной незначительная разница количествен-

ных вкладов, вносимых комплексно-связанными мономерами в реакцию роста цепи ( $k_{1c}/k_{12} \approx k_{2c}/k_{21}$ ).

Полученные значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$  свидетельствуют о том, что независимо от природы концевого звена макрорадикала реакция роста цепи осуществляется преимущественным присоединением комплексно-связанных мономеров, не исключаяющим, однако, и присоединение свободных мономеров к растущему макрорадикалу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Deb P. C., Samui A. B.* Angew. Makromolek. Chemie, 1979, v. 80, № 1, p. 137.
2. *Yamada B., Yoneno H., Otsu T. J.* Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 8, p. 2021.
3. *Кочкин Д. А., Новодережкина И. С., Чубарова М. А., Зельдин А. Н., Зубов П. И., Касаточкин В. И., Тергерян Р. А., Лосев В. Б.* Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 4, с. 877.
4. *Гаджиев Т. А., Рзаев З. М., Мамедова С. Г.* Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2386.
5. *Рзаев З. М., Брыксина Л. В.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1691.
6. *Рзаев З. М., Кязимов Ш. К., Мамедов С. М., Мамедова С. Г.* Азерб. хим. ж., 1973, № 2, с. 80.
7. *Халилова З. И., Агаев У. Х., Рзаев З. М.* Азерб. хим. ж., 1974, № 2, с. 68.
8. *Venesi H. A., Hildebrand J. H. J.* Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 8, p. 2703.
9. *Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1608.

Институт хлороорганического синтеза  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
22.X.1984

УДК 541.64:539(3+2)

### ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ БОРОПРОИЗВОДНЫЕ

*Хомутов Л. И., Дубина Л. Г., Верхотина Л. Н.*

Комплексообразование полимеров с низкомолекулярными компонентами может приводить к изменению структуры полимера и его свойств. Так комплексообразование ПВС с борной кислотой (БК) и ее солями приводит к значительной аморфизации полимера [1], что должно сопровождаться изменением свойств полимера и структуры получаемых из него пленок.

В данной работе изучали влияние БК и тетрабората Na (БР) на термодиформационные свойства пленок ПВС.

Исследовали ПВС (ГОСТ 10779-64) с  $M_v=56\,000$ ,  $[\eta]_{H_2O}^{25^\circ}=0,82$ , ацетильным числом 0,40%. БК и БР марки х.ч. Пленки получали из 5%-ных водных растворов ПВС на стеклянной подложке при 20°. Деформационные свойства пленок исследовали на приборе, описанном в работе [2], при скорости нагревания 2 град/мин без приложения внешних сил.

На рисунке представлена зависимость изменения линейного размера пленок ПВС от температуры в процентах. Видно, что при нагревании происходит значительное изменение размеров образцов. Деформационная кривая пленки исходного ПВС по мере повышения температуры имеет несколько участков, отвечающих структурным изменениям пленки, что хорошо согласуется с лит. данными [2, 3]. Незначительное увеличение линейных размеров образца при нагревании до 70° (участок *a*) авторы работы [2] объясняют тепловым расширением твердого тела. Сокраще-