

УДК 541.64:547 (565.2+462)

**РАДИКАЛЬНАЯ ТРЕХМЕРНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОХИНОНА
И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА**

Царик Л. Я., Анциферова Л. И.

Изучена радикальная трехмерная сополимеризация малеинового ангидрида с дивиниловым эфиром гидрохинона, проявляющими низкую активность при гомополимеризации и образующими между собой донорно-акцепторные комплексы со слабым переносом заряда. Выделен и охарактеризован растворимый олигомер с соотношением мономерных звеньев 1 : 1. На основании значений констант относительной активности мономеров, данных золь-гель-анализа полученных сополимеров, их состава и свойств, а также анализа моделей Бриглеба – Стюарта предложено строение регулярно спищих сополимеров дивинилового эфира гидрохинона и малеинового ангидрида. Исследована кинетика сополимеризации в ходе всего процесса методом термометрии и определены точки гелеобразования при разном содержании дивинилового мономера. Предложен механизм роста цепи до точки гелеобразования.

Трехмерные сополимеры с регулярным распределением звеньев дивинилового мономера могут служить модельными сетками для установления взаимосвязи между физико-химическими свойствами сетки и ее молекулярной структурой. Исследования в области синтеза сорбентов с высокой структурной и химической однородностью стимулируют развитие направления, связанного с образованием сетчатых полимеров с заданным распределением спивающего агента.

Дивиниловый эфир гидрохинона (ДВЭГ), выбранный в качестве дивинилового сомономера, не склонен к радикальной гомополимеризации. Из термодинамического рассмотрения возможности циклизации в молекуле ДВЭГ складывается представление о нестабильности внутримолекулярного цикла из молекулы ДВЭГ, имеющей винилоксигруппы в *пара*-положении. В чередующейся сополимеризации ДВЭГ и малеинового ангидрида (МА) константы относительной активности мономеров имеют следующие значения: $r_{\text{МА}}=0,16 \pm 0,061$, $r_{\text{ДВЭГ}}=0 \pm 0,07$ [1]. Следовательно, при сополимеризации МА и ДВЭГ можно рассчитывать на образование сополимеров с регулярным распределением звеньев дивинилового мономера в трехмерной молекулярной структуре и на отсутствие в ней внутримолекулярных циклов из дивинилового мономера. При получении таких сополимеров существенно упрощается механизм реакции роста цепи [2].

МА перегоняли в вакууме над P_2O_5 , т. пл. 52,8°. ДВЭГ и растворители очищали по методике [1], ДАК имел т. пл. 102°. Чистоту мономеров и растворителей контролировали методом ГЖХ, при этом степень очистки составляла не ниже 99,9%. Ампулы с мономерами перед полимеризацией дегазировали при давлении 1,333 кПа. Характеристическую вязкость сополимеров определяли в диоксане. Для выделения сополимера ампулу с полимеризатом встраивали в содергимое высаждали в октан; продукт промывали диэтиловым эфиром и переосаждали. После высушивания сополимер хранили в виде раствора в диоксане. Гели отделяли от мономеров и золя экстракций в аппарате Сокслета диоксаном или уксусным ангидридом. Для очистки сополимеров МА и винилового эфира *n*-метоксиленола (ВЭМФ) растворителем служил ацетон, осадителем – диэтиловый эфир. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа и выражали в мол. %, как и состав мономерных смесей. Определение двойных связей в сополимерах МА и ДВЭГ основано на гидролизе винилоксигрупп в кислой среде (5%-ная H_2SO_4) при 60°; образовавшийся при гидролизе ацетальдегид определяли полярографически. ММ измеряли на гель-хроматографе фирмы «Waters»¹. ИК-спектры снимали на спектрометре «Specord-75» для

¹ Измерения выполнены А. И. Кузавским (ОИХФ АН СССР).

образцов в виде таблеток с КВг. Для определения содержания двойных связей в сополимерах в качестве аналитической использовали полосу 1643 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям винилоксигрупп; расчет проводили по методу базовой линии, эталоном служила двойная связь сополимера. Степень набухания сополимеров определяли методом равновесного набухания, модули упругости — на конистометре Гешлера при скорости нагружения $200 \text{ Н/см}\cdot\text{мин}$ в ИХФ АН СССР.

Кинетические измерения проводили методом термометрии на микрокалориметре ДАК-1-1. Значения теплот сополимеризации находили по правилу аддитивности как сумму произведений теплот гомополимеризации сомономеров на их мольную долю в сополимерах [3]. Параллельно с кинетическими исследованиями осуществляли золь-гель-анализ продуктов реакции в ходе полимеризации. Теплоты гомополимеризации ВЭМФ и ДВЭГ равны $41,9 \pm 4,2$ (ВЭМФ) и $83,8 \pm 4,2 \text{ кДж/моль}$ (ДВЭГ), для МА теплота полимеризации составляла $58,7 \pm 4,2 \text{ кДж/моль}$. При обсчете кинетических кривых тепловыделение — время использовали программы, составленные для ЭВМ. Теплоту сополимеризации в ходе процесса определяли также экспериментально с привлечением данных золь-гель-анализа и состава сополимеров. Оказалось, что значения скоростей сополимеризации при вычислении теплот сополимеризации по правилу аддитивности [3] и из данных экспериментального определения теплот сополимеризации отличались не более чем на 3%. С целью измерения скорости реакции с момента начала процесса была изготовлена приставка к ДАК-1-1. Она позволила определить и теплоту комплексообразования между МА и ДВЭГ. Абсолютное значение энталпии комплексообразования составляло $2,35 \pm 0,13 \text{ кДж/моль}$. Константа комплексообразования, рассчитанная по методу [4], для системы МА — ДВЭГ в уксусном ангидриде равна $0,13 \pm 0,01 \text{ л/моль}$ (25°) и $0,06 \pm 0,02 \text{ л/моль}$ (60°).

На начальной стадии сополимеризации МА и ДВЭГ был выделен растворимый сополимер, имеющий соотношение звеньев мономеров $1 : 1$. В ИК-спектре такого сополимера (рис. 1) присутствовали характеристические полосы карбонильной группы ($1725, 1780 \text{ см}^{-1}$) и ароматического дизамещенного кольца ($1500, 839 \text{ см}^{-1}$); винилоксигруппы идентифицированы по поглощению в области 1643 см^{-1} . Данные ПМР-спектров подтвердили наличие в растворимом сополимере фрагментов звеньев МА и ДВЭГ.

Таблица 1
ГПХ олигомеров МА и ВЭМФ

Мольное соотношение МА : ВЭМФ в мономерной смеси	\bar{M}_z	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1 : 1	13 300	6 000	2000	2,21	3,00
1 : 2	21 000	12 800	3030	1,64	4,21
2 : 1	6 100	3 160	1410	1,93	2,25

Таблица 2
Результаты золь-гель-анализа
([ДАК] = 0,1 вес. %, 60°)

Мольное соотношение МА : ДВЭГ в мономерной смеси	Время реакции, мин	Выход, %		МА : ДВЭГ в сополимере
		золь	гель	
1 : 3	15	0,8	—	1,02
	30	2,6	0,3	1,18
	45	—	3,6	1,50
	60 *	—	9,9	1,76
	179	—	18,4	1,90
	400	—	38,5	1,95
2 : 1	10	0,3	—	1,00
	20	0,5	0,1	1,10
	40	—	2,8	1,66
	60	—	4,8	1,72
	260 *	—	16,2	1,80
	400	—	28,3	1,90
	1200	—	41,4	1,92
	3000	—	59,7	2,00

* Точка гелеобразования.

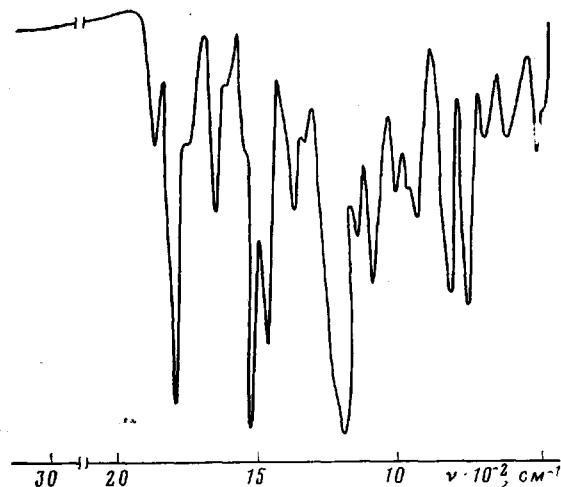


Рис. 1. ИК-спектр растворимого сополимера

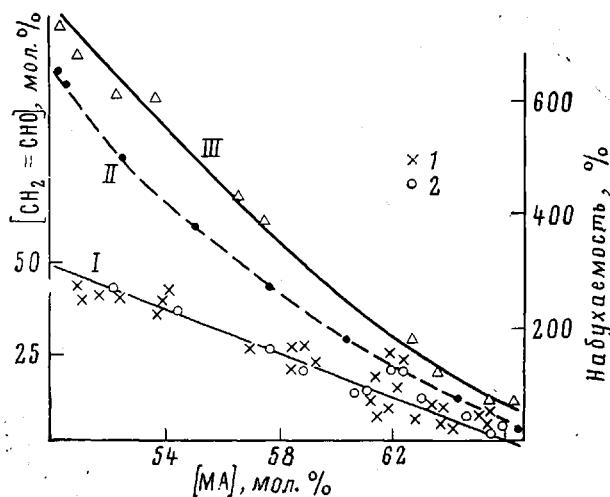


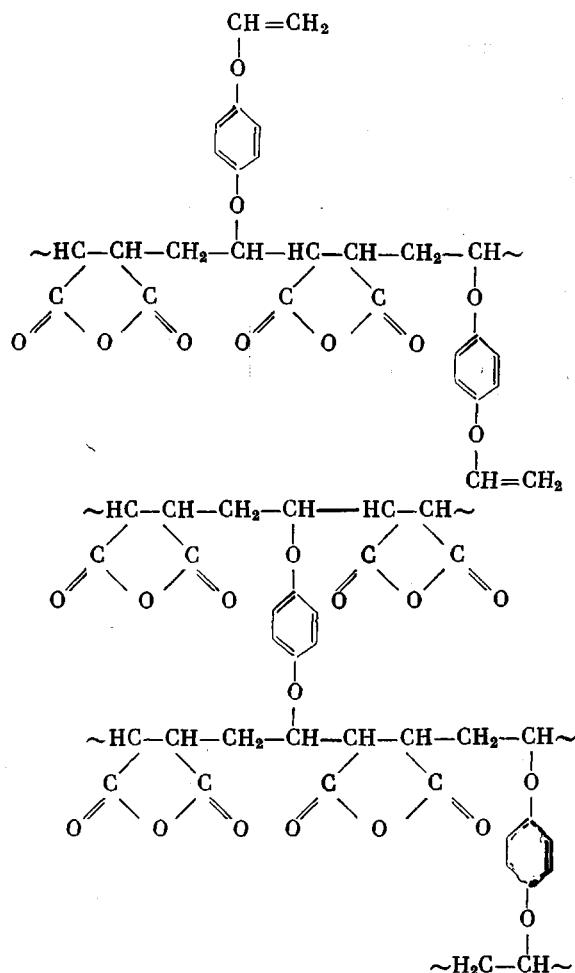
Рис. 2. Зависимость содержания непрореагировавших винилоксигрупп (I) от состава сополимеров по данным ИК-спектроскопии (1) и гидролиза (2), а также изменение набухаемости (II, III) сополимеров в диоксане в ходе полимеризации при исходном мольном соотношении МА : ДВЭГ = 2 : 1 (II) и 1 : 3 (III)

Найдено (табл. 1), что сополимеры МА и винилариловых эфиров имеют низкие ММ. Характеристическая вязкость растворимого сополимера в диоксане, равная 0,16 дL/g, не отличалась от характеристической вязкости сополимера МА с виниловым эфиrom *n*-метоксифенола, что свидетельствует об олигомерном характере растворимого сополимера.

При образовании такого сополимера в условиях избытка ДВЭГ наблюдалось выделение полимера из реакционной массы в виде микрочастиц, что свидетельствует о протекании реакции с самого начала в гетерофазных условиях. Если обратиться к табл. 2 и рис. 2, становится ясно, что на основе растворимого сополимера до точки гелеобразования формируются разветвленно-спищие сополимеры с высоким содержанием винилоксигрупп, способные хорошо набухать в органических растворителях. В гель-точке выделены сополимеры, набухаемость которых понизилась в 2–3 раза, а соотношение звеньев МА к ДВЭГ достигло величины 1,8 : 1. При образовании гелей в гетерофазных условиях (содержание ДВЭГ выше 50 мол.%) набухаемость сополимеров повышалась (рис. 2), что свидетельствует о

преобладании разветвленно-спиртных структур в сополимерах, получающихся в этих условиях. После гель-точки матрица сополимера сильно удерживает свободные мономеры. В процессе обработки сополимеров растворителями происходит дополнительная полимеризация мономеров в матрице геля, и составы сополимеров отражают конечный результат реакции с учетом изменений состава сополимеров при их обработке. На предельных степенях превращения состав сополимеров приближался к стехиометрическому и наблюдалось отсутствие винилоксигруппы в гелях.

На основании результатов определения содержания золь-фракций и геля в сополимерах, значений эффективных констант относительной активности мономеров, анализа моделей Стюарта — Бриглеба строение растворимого сополимера и трехмерных сополимеров МА и ДВЭГ, полученных при предельных степенях превращения, может быть представлено схемой



Сополимеры с указанной молекулярной структурой должны иметь жесткую плотную сетку. Измерение модуля упругости сетки сополимеров (табл. 3) свидетельствует о ее жесткости и (судя по значениям E до и после облучения образцов) о предельном расходе двойных связей сополимеров. Выше было отмечено, что даже сополимеры, сформировавшиеся при глубоких степенях превращения, способны набухать в органических растворителях. В таком случае предложенная схема строения сополимеров МА и ДВЭГ не объясняет их способности к набуханию. Эти противоречивые, на первый взгляд, данные можно объяснить тем, что сетка из МА и ДВЭГ строится из молекул олигомерного характера. Низкая степень полимеризации чередующихся сополимеров свидетельствует о весомом вкладе реакций обрыва растущих цепей в процесс образования макромолекул. Очевидно, в точках концов цепей, из которых образуется молекулярная

Таблица 3

Значения модуля упругости сетки сополимеров МА и ДВЭГ

Мольное соотношение МА : ДВЭГ	Уксусный ангидрид, моль/л	E, МПа	
		до облучения	после облучения
2:1	В массе	920	925
2:1	3,55	960	960
1:1	В массе	800	800
1:1	3,55	880	880
2:1	4,99	826	828
2:1	6,43	747	750

Таблица 4

Результаты сополимеризации в точке гелеобразования
([ДАК]=0,1 вес. %, 60°)

Мольное соотношение МА : ДВЭГ в мономерной смеси	Время геле- образования, мин	Степень превращения, %		Выход геля, %	МА : ДВЭГ в сополимере
		золь-гель- анализ	термометрия		
1:2	86	13,2	13,4	10,8	1,75
1:1	156	13,5	13,5	11,7	1,75
2:1	262	13,6	13,7	15,8	1,78
3:1	378	13,9	13,8	11,5	1,75
4:1	495	14,0	13,9	9,3	1,75
5:1	614	14,2	14,0	7,6	1,73

трехмерная структура сополимеров МА и ДВЭГ, возникают дефекты сетки, обеспечивающие диффузию молекул растворителя внутрь трехмерной структуры.

Обратимся теперь к особенности точки гелеобразования при трехмерной чередующейся сополимеризации МА и ДВЭГ (табл. 4). Потеря текучести полимеризата в этой реакции связана с процессом сшивания, поскольку на положение гель-точки не накладывается эффект повышения вязкости полимеризата за счет гомополимеризации каждого из сомономеров. Обнаруженной нами особенностью является независимость глубины превращения в точке гелеобразования от состава мономерной смеси. Эта особенность, на наш взгляд, связана с формированием сетки, характеризующейся постоянством состава мономерных звеньев и, следовательно, близкими значениями M_c . Базируясь на соображениях, вытекающих из рассмотрения данных золь-гель-анализа и определения точки гелеобразования (табл. 2 и 4), формирование сетки можно представить следующим образом. В объеме полимеризата локально возникают микрогели, представляющие собой микрочастицы из олигомерных цепей с чередующимися звеньями МА и ДВЭГ и обладающие высокой функциональностью. К моменту точки гелеобразования внешние области микрогелей соединяются между собой, при этом возникают агрегаты микрогелей. Продолжительность наступления точки гелеобразования может быть связана с определяющей ролью стерических затруднений и диффузационных факторов на стадии сшивания в чередующейся сополимеризации МА и ДВЭГ.

Для сополимеризации смесей МА и ДВЭГ с содержанием ДВЭГ не более 50 мол. % на ранней стадии реакции наблюдался порядок по инициатору, равный $0,48 \pm 0,02$. В реакции с избытком сивающего агента отмечено увеличение порядка по инициатору до $0,56 \pm 0,03$, что связано с «гетерофазным» характером процесса уже на стадии образования растворимого сополимера. Порядок реакции по концентрации мономеров составил $0,51 \pm 0,02$.

На стадии образования растворимого сополимера зависимости начальной скорости реакции между ДВЭГ и МА от полярности растворителей аналогичны соответствующим зависимостям для МА и ВЭМФ; подробно эти данные рассмотрены в работе [5]. Для одной и другой системы вели-

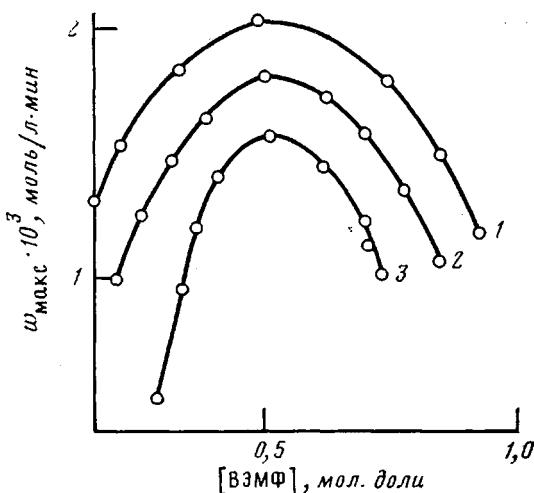


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости сополимеризации МА и ВЭМФ в массе при 60° от состава исходной смеси при концентрации мономеров 7,7 (1), 5,6 (2) и 4,3 моль/л (3). [ДАК]=0,5 вес. %

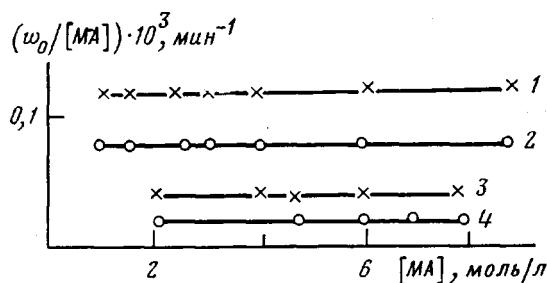


Рис. 4. Зависимость приведенной начальной скорости сополимеризации МА и ДВЭГ от концентрации акцептора МА при соотношении МА : ДВЭГ=1 : 3 (1, 2) и 2 : 1 (3, 4). Процесс проводили в присутствии 3,55 моль/л уксусного ангидрида (2, 4) и ДМФ (1, 3). [ДАК]=0,1 вес. %

чины w_0 незначительно понижалась с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя, что позволило считать донорные (\sim МА—ДВЭГ, \sim МА—ВЭМФ) и акцепторные радикалы (\sim ДВЭГ—МА $^\bullet$, \sim ВЭМФ—МА $^\bullet$) близкими по своей активности. Независимость максимальной скорости сополимеризации МА и ВЭМФ от суммарной концентрации мономеров (рис. 3) позволяет предполагать, что рост цепи происходит путем последовательного присоединения к концу растущей цепи «свободных» мономеров, а не их донорно-акцепторных комплексов. Изложенные выше данные, а также сравнительный анализ доли участия свободных мономеров и мономеров, связанных в комплексы, проведенный по аналогии с работой [6], который показал более высокие значения констант скорости реакции присоединения свободных мономеров (рис. 4), дают возможность считать, что образование растворимого сополимера происходит в результате последовательного присоединения мономеров к концу растущей цепи.

Таким образом, на примере сополимеризации МА и ДВЭГ видно, что в процессе чередующейся сополимеризации моновиниловых и дивиниловых мономеров, не склонных к раздельной полимеризации, существенно упрощается механизм роста цепи по сравнению с общей схемой элементарных реакций роста цепи при радикальной сополимеризации моно- и дивиниловых мономеров [2]. Для системы МА—ДВЭГ элементарные реакции роста цепи до гель-точки можно записать следующим образом.

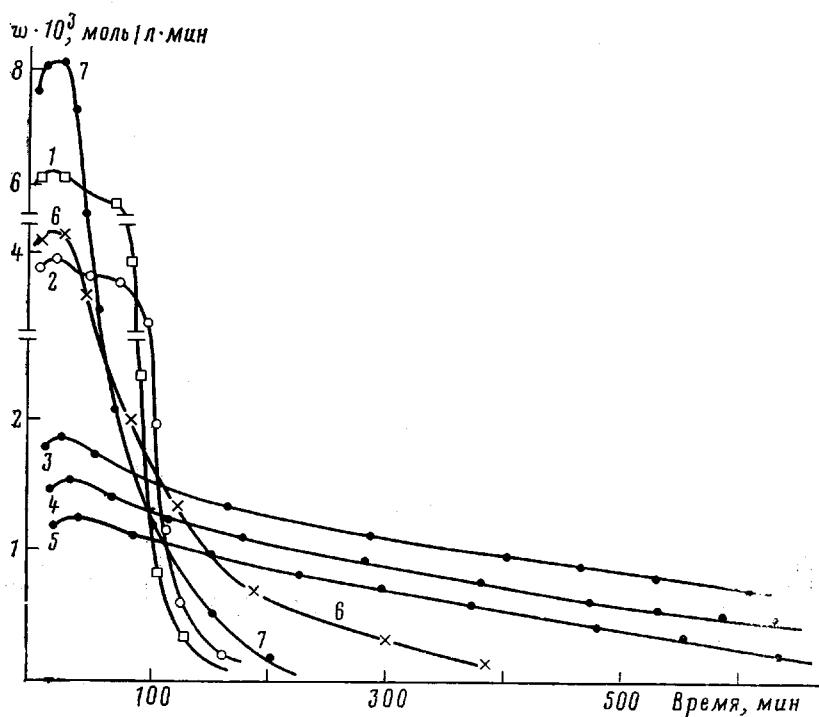


Рис. 5. Изменение скорости сополимеризации в массе при 60 (1-5), 70 (6) и 80° (7). Мольное соотношение МА:ДВЭГ=1:4 (1), 1:3 (2, 6, 7), 1:1 (3), 2:1 (4), 3:1 (5). [ДАК]=0,5 вес.%

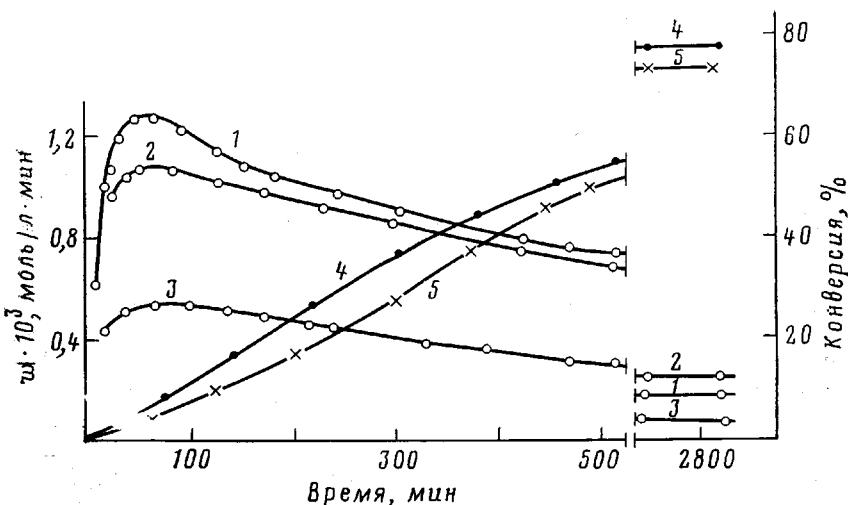
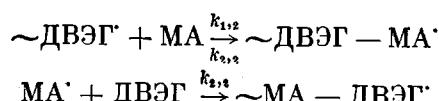
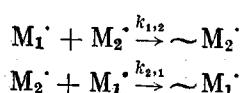


Рис. 6. Изменение скорости реакции (1-3) и конверсии (4, 5) при сополимеризации МА и ВЭМФ в массе при 60°. Мольное соотношение МА:ВЭМФ=1:1 (1, 4), 1:2 (2, 5) и 2:1 (3). [ДАК]=0,5 вес.%

Образование растворимого сополимера:



или



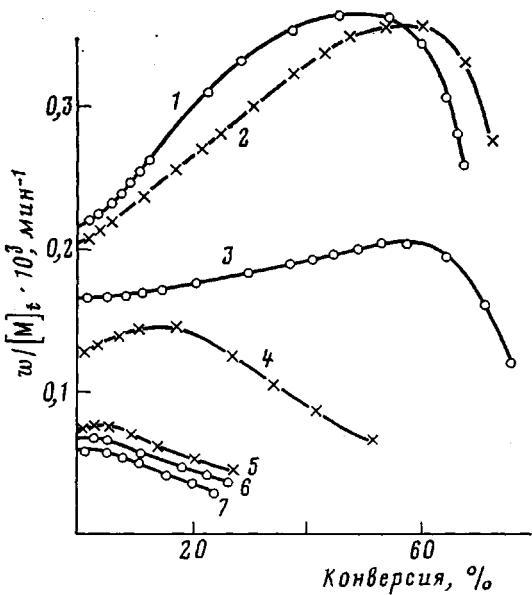


Рис. 7. Зависимость величины $w/[M]_t$ от конверсии при сополимеризации МА и ДВЭГ в массе при 60° (5 – 70°). Мольное соотношение МА:ДВЭГ = 1:4 (1), 1:3 (2), 1:2 (3), 2:1 (4, 5), 3:1 (6) и 4:1 (7). [ДАК] = 0,1 вес. %

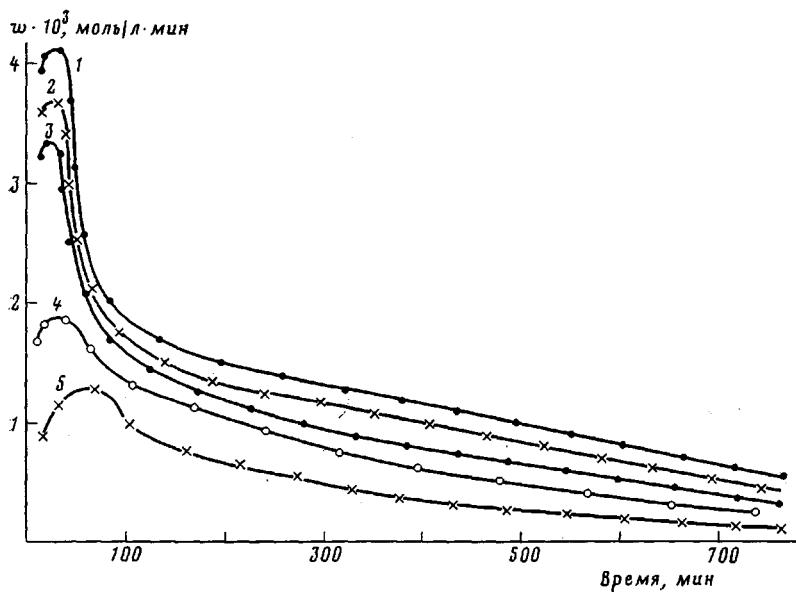
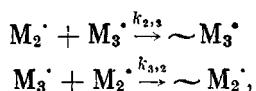


Рис. 8. Изменение скорости реакции при сополимеризации МА, ДВЭГ и ВЭМФ в массе при 60°. Мольное соотношение МА:ДВЭГ:ВЭМФ = 60:20:20 (1), 60:27:13 (2), 60:13:27 (3), 60:30:10 (4) и 60:10:30 (5). [ДАК] = 0,5 вес. %

Сшивание:



где M_1 – ДВЭГ, M_2 – МА, M_3 – звено ДВЭГ с «подвешенной» двойной связью.

Кинетические исследования показали, что при концентрации спивающего агента не более 50 мол. % наблюдалось постепенное равномерное

увеличение скорости реакции, продолжительность процесса достигала при этом 60 ч. Ранее было отмечено [7] для системы МА – ДВЭГ менее выраженное автоускорение процесса, чем для трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов и сополимеризации стирола с дивинилбензолом. Одновременно обнаруживается сходство в проявлении автоускорения между системами МА – ДВЭГ и МА – ВЭМФ (рис. 5, б). Поведение ДВЭГ при статистической сополимеризации с виниловыми мономерами (акрилаты, стирол) изучено детально, и при этом выявлено ингибирующее влияние ДВЭГ на сополимеризацию, усиливающееся с ростом его содержания в мономерной смеси [8]. Если обратиться к рис. 5 и 6, то видно, что ДВЭГ, как и ВЭМФ, не оказывает замедляющего действия на чередующуюся сополимеризацию. При сополимеризации МА с винилариловыми эфирами не проявляется тенденция к уменьшению ММ сополимеров с повышением мольной доли эфира в мономерной смеси. Отличия в поведении ДВЭГ при чередующейся сополимеризации по сравнению со статистической связаны с влиянием донорно-акцепторного взаимодействия в процессе сополимеризации этих мономеров.

При концентрации ДВЭГ $\geq 60\%$ скорость возрастает, поскольку реакция протекает в гетерофазных условиях, при этом автоускорение наблюдается с 4–6%-ной конверсии и автоторможение наступает позже, чем при сополимеризации стехиометрических количеств МА и ДВЭГ (рис. 7).

При глубоких степенях превращения скорость реакции понижается в связи с уменьшением подвижности элементов структуры сетки и усиливением роли диффузионных затруднений. Увеличение предельной глубины полимеризации наступает при увеличении температуры, в присутствии растворителя и при проведении реакции в тройной системе ДВЭГ – МА – ВЭМФ (рис. 8). В последнем случае густота сетчатой структуры сополимера может легко изменяться с введением различного количества ВЭМФ. Из анализа кинетических данных видно, что при сополимеризации МА и ДВЭГ можно добиться значительного уменьшения гель-эффекта и тем самым осуществить регулирование процесса трехмерной сополимеризации этих мономеров. Используя обнаруженное явление, мы провели сополимеризацию в углеводородной среде и получили без применения стабилизатора сополимеры с однородным зернением, представляющие интерес как сорбенты для хроматографии олигомеров.

На основе сополимеров МА и ДВЭГ получены карбоксильные катиониты со статической обменной емкостью по 0,1 н. раствору КОН 8–10 мг-экв/г, заслуживающие внимания как модельные матрицы, в которых звенья мономера с парой карбоксильных групп регулярно чередуются со звеньями сшивателя.

ЛИТЕРАТУРА

- Царик Л. Я., Манцивода Г. П., Ратовский Г. В., Дмитриева Т. В., Калабина А. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 601.
- Gibbs W. E. J. Polymer Sci., 1964, v. 2, № 11, p. 4809.
- Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 292.
- Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 54.
- Анциферова Л. И., Царик Л. Я. В кн.: Матер. конф. молодых ученых, посвященной XVI съезду КПСС. М.: МГУ, 1982, с. 12.
- Yosbrimura M., Mikawa M., Shirota Y. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1085.
- Царик Л. Я., Анциферова Л. И., Калабина А. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 416.
- Царик Л. Я., Скобеева Н. И., Манцивода Г. П., Калабина А. В. В кн.: Докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1970, т. 3, с. 29.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
28.VI.1983

**RADICAL THREE-DIMENSIONAL COPOLYMERIZATION OF DIVINYL
ESTER OF HYDROQUINONE AND MALEIC ANHYDRIDE**

Tsarik L. Ya., Antsiferova L. I.

S u m m a r y

Radical three-dimensional copolymerization of maleic anhydride with divinyl ester of hydroquinone having low activity in homopolymerization and forming donor-acceptor complexes with weak charge transfer has been studied. The soluble oligomer with 1:1 ratio of monomer units was separated and characterized. On the basis of values of constants of relative activity of monomers, data of sol-gel analysis in these copolymers, their composition and properties and with the aid of Briglebb-Stewart models the structure of regularly crosslinked copolymers was proposed. Kinetics of copolymerization was studied during all the process by thermometry method and gel points for various contents of divinyl monomer were found. The mechanism of chain propagation up to gel point was proposed.