

УДК 541.64:542.952

ЧЕРЕДУЮЩАЯСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ФЕНИЛМАЛЕИМИДА  
С ЦИКЛОГЕКСИЛВИНИЛКЕТОНОМ

Расулов Н. Ш., Медякова Л. В., Кулиева Э. Ю., Рзаев З. М.,  
Зубов В. П.

Методом ПМР исследовано комплексообразование между N-фенилмалеимидом и циклогексилвинилкетонем и определена константа равновесия комплекса  $K_p=0,021$  л/моль. Установлено, что при радикальной сополимеризации указанных мономеров образуются сополимеры эквимолярного состава. Определены константы сополимеризации свободных и комплексно-связанных мономеров:  $r_1 \approx 0$ ,  $r_2=0,08$ ,  $r_{2c}=0,005$ ,  $r_{2c_1}=0,01$  и  $r_{2c_2}=0,009$ . Применение кинетического метода «сдвига максимума» скорости позволило количественно оценить участие донорно-акцепторных комплексов в реакции роста цепи ( $\alpha=k_{12}/k_{21}=1,84$ ,  $\beta_1=k_{1c}/k_{12}=22,01$  и  $\beta_2=k_{2c}/k_{21}=4,75$ ) и охарактеризовать статистические параметры сополимеризации N-фенилмалеимида и циклогексилвинилкетона.

Радикальную полимеризацию и сополимеризацию с участием N-фенилмалеимида (ФМИ) и его производных исследуют весьма интенсивно [1–5], главным образом в связи с возможностью создания на их основе термостойких полимерных материалов с высокими физико-механическими характеристиками.

Определенный теоретический и практический интерес представляет изучение радикальной сополимеризации циклогексилвинилкетона (ЦГВК) с производными малеиновой кислоты, в частности, с N-фенилмалеимидом, с одной стороны, для определения влияния природы электроноакцепторного мономера на закономерности радикальной сополимеризации указанных сомономеров, а с другой — в связи с возможностью создания реакционноспособных и фоточувствительных полифункциональных полимеров.

Ранее было показано [6], что при радикальной сополимеризации ЦГВК с малеиновым ангидридом (МА) образование чередующихся сополимеров обусловлено переходом ЦГВК в енольную форму, способствующую образованию донорно-акцепторных комплексов между сомономерами, а рост цепи протекает по смешанному механизму. Цель настоящей работы — выяснение механизма чередующейся сополимеризации ЦГВК с ФМИ и количественная оценка участия донорно-акцепторных комплексов в элементарной реакции роста цепи.

ФМИ получали по известной методике [7] и перекристаллизовывали из насыщенного раствора в этиловом спирте, т. пл. 202°. ЦГВК был синтезирован по методике [8] и после очистки двукратной перегонкой в присутствии 0,01% ингибитора — параоксидифениламина имел следующие характеристики: т. кип. 68°/565 Па,  $n_D^{20}$  1,4710,  $d_4^{20}$  0,9301.

ПМР-спектры сняты на спектрометре «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 Гц в дейтерированном ацетоне. Кинетика сополимеризации ФМИ и ЦГВК исследована dilatометрическим методом на начальных стадиях превращения (~5%). Сополимеризация мономеров проведена в среде МЭК в присутствии 0,5% перекиси бензоила (ПБ) при 60°. Продукт реакции выделен переосаждением метанолом, очищен двукратным переосаждением из бензольного раствора n-гептаном с последующей промывкой бензолом и эфиром. Высушен под вакуумом при 40° до постоянного веса. Соплимер растворяется в полярных и ароматических углеводородах.

На рис. 1 представлены ПМР-спектры ФМИ, ЦГВК и их смесей ([ЦГВК] ≫ ФМИ), из сравнения которых видно, что синглет симметричных протонов двойной связи ФМИ смещается в область низких частот,

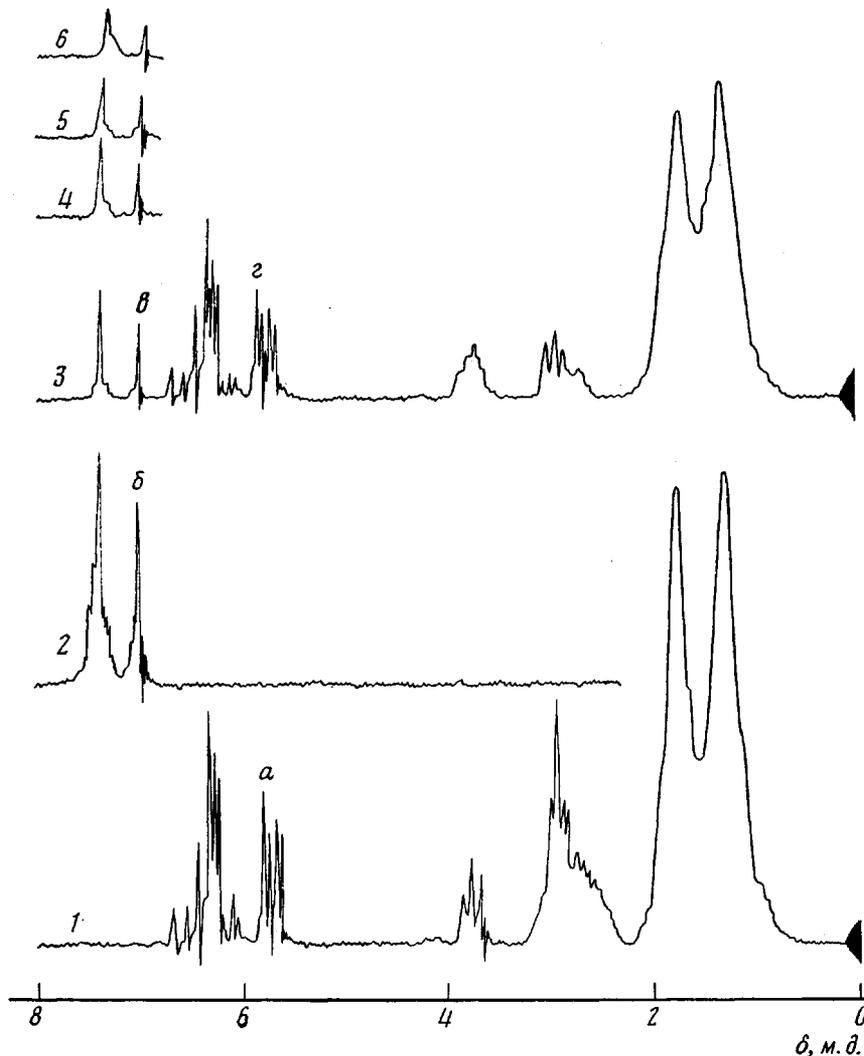


Рис. 1. ПМР-спектры ЦГВК (1), ФМИ (2) и их смесей (3-6) в дейтерированном ацетоне. [ЦГВК]/[ФМИ]=10 (3), 20 (4), 40 (5) и 50 (6). Внутренний стандарт ГМДС, 37°. а:  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (462,0 Гц); б:  $-\text{CH}=\text{CH}-$  (558,3 Гц); в:  $-\text{CH}=\text{CH}-$  (557,6 Гц); г:  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  (464,1 Гц)

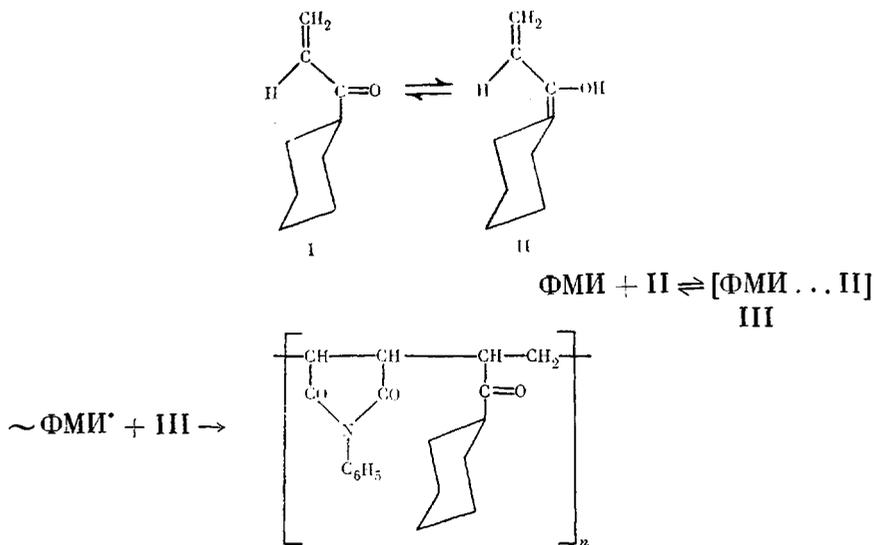
а хим. сдвиги протонов винильной группы ЦГВК — в сторону высоких частот. Для смеси ФМИ : ЦГВК=1 : 10 смещение хим. сдвига связи  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ангидрида составляет 0,7 Гц в сильное поле, а хим. сдвиг протонов  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  связи ЦГВК смещается на 2,1 Гц в слабое поле. Наблюдаемые изменения в ПМР-спектрах связаны с образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ) между сомономерами.

Принимая во внимание увеличение смещения хим. сдвига протонов бензольного кольца ФМИ в сильное поле с изменением концентрации ЦГВК, можно предположить, что определенный вклад в комплексообразование между указанными мономерами, помимо кратных  $\pi$ -связей, вносит фенильная группа имида, являющаяся электронодонором по отношению к  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  связи ЦГВК.

Наблюдаемое изменение хим. сдвигов симметричных протонов двойной связи ФМИ в ПМР-спектрах его смесей с ЦГВК позволило определить константу равновесия комплексообразования  $K_p$  из графической зависимости  $1/\Delta_{\text{набл}} - 1/[\text{ЦГВК}]$  (рис. 2) по уравнению Кетелара [9] :  $K_p=0,021$  л/моль.

Заметное понижение константы комплексообразования по сравнению с системой мономеров МА – ЦГВК [6], где она составляет 0,05 л/моль, связано, очевидно, с более низкой электроноакцепторностью ФМИ. С другой стороны, пространственное расположение молекул сомономеров, при котором обеспечивается оптимальное перекрывание молекулярных орбиталей  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы ЦГВК и бензольного кольца ФМИ, приводит к удалению двойных связей и, по-видимому, также может ослаблять комплексообразование между ними.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что изменение состава исходной мономерной смеси в широких интервалах незначительно влияет на состав образующихся сополимеров, который близок к эквимольному. Такая зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси необычна, поскольку ЦГВК не является электронодонором. Можно полагать, что чередующаяся сополимеризация в этом случае, подобно сополимеризации винилкетонов циклогексанового ряда с малеиновым ангидридом [6], реализуется благодаря донорно-акцепторному взаимодействию между сомономерами, обусловленному переходом ЦГВК в енольную форму, являющуюся более сильным донором, чем исходный мономер. Причем в присутствии электроноакцепторных мономеров (ФМИ или МА) таутомерное равновесие сдвигается в сторону енольной формы мономера



Полученные экспериментальные результаты объяснены с помощью схемы, включающей присоединение свободных и комплексносвязанных мономеров к макрорадикалам для случая, когда один из мономеров не способен к гомополимеризации.

Сополимеризация ФМИ ( $M_1$ ) с ЦГВК ( $M_2$ )  
(Растворитель – МЭК, инициатор – ПБ (0,5%),  $[M]=1$  моль/л,  
продолжительность 8 ч,  $60^\circ$ )

Состав мономерной смеси, мол. %		Выход, %	Содержание N, % *	Состав сополимера, мол. %	
$M_1$	$M_2$			$m_1$	$m_2$
30	70	15,2	4,13	45,88	54,12
40	60	20,1	4,24	47,11	52,89
50	50	22,5	4,47	49,75	50,25
60	40	13,4	4,54	50,42	49,58
70	30	6,7	4,64	51,65	48,35

\* Вычислено для чередующегося сополимера состава 1 : 1 (%); N 4,50.

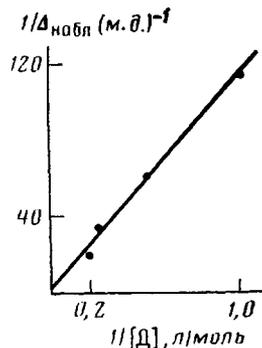


Рис. 2

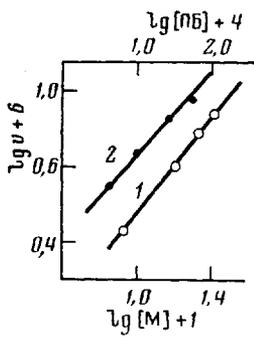


Рис. 3

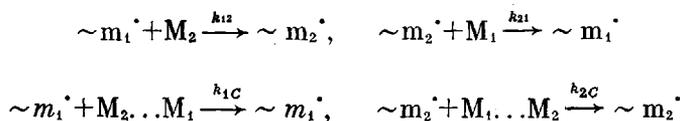
Рис. 2. Графический метод определения константы комплексообразования  $K$  между ФМИ (А) и ЦГВК (Д):  $1/\Delta_{\text{компл}} -$  отрезок, отсекаемый на оси ординат,  $\text{tg } \alpha = 1/\Delta_{\text{компл}} \cdot K$ ,  $[D]$  — концентрация донора,  $\Delta_{\text{набл}}$  — разность хим. сдвигов протонов свободного ФМИ и в смесях его с ЦГВК ( $[D] \gg [A]$ )

Рис. 3. Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации ФМИ и ЦГВК от концентрации инициатора (1) и суммарной концентрации мономеров (2)

Применение уравнения Зайнера — Литта [10] при условии, что  $r_1 \approx 0$ , а  $r_2 = 0,08$  (по методу Файнемана — Росса из данных таблицы) позволило произвести учет влияния комплексообразования на константы сополимеризации ЦГВК с комплексами ЦГВК...ФМИ и ФМИ...ЦГВК:  $r_{2c} = 0,005$ ,  $r_{2c1} = 0,01$  и  $r_{2c2} = 0,009$ .

Из логарифмических зависимостей скорости сополимеризации ФМИ с ЦГВК от концентрации инициатора и суммарной концентрации мономеров определены порядки по инициатору ( $n = 0,5$ ) и мономерам ( $m = 1,12$ ) (рис. 3).

Зависимость скорости сополимеризации изучаемой пары мономеров от состава реакционной смеси имеет экстремальный характер, что присуще чередующейся сополимеризации (рис. 4). Уменьшение суммарной концентрации мономеров  $[M]$  от 2,0 до 0,7 моль/л приводит к смещению положения  $v_{\text{макс}}$  по оси абсцисс. Этот факт свидетельствует о том, что наряду с комплексно-связанными мономерами, значительное участие в чередующейся сополимеризации принимают и свободные мономеры



Для количественной характеристики чередующейся сополимеризации ФМИ с ЦГВК использованы кинетические уравнения, выведенные в работе [11] и позволяющие определить отношения констант скоростей присоединения комплексно-связанных и свободных мономеров к макрорадикалам с одноименными концевыми звеньями ( $\beta_1 = k_{1c}/k_{12}$  и  $\beta_2 = k_{2c}/k_{21}$ ), а также отношения констант скоростей перекрестного роста цепи ( $\alpha = k_{12}/k_{21}$ ).

При известной величине эффективной константы равновесия комплексообразования  $K_p$  для условия максимума  $dv/d[A] = 0$  при  $[M] = \text{const}$  справедливо уравнение, позволяющее определить  $\alpha$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  по нескольким положениям  $v_{\text{макс}}$  (рис. 4):

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

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

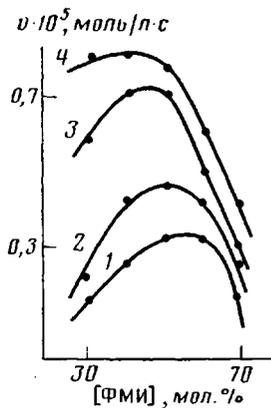


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации ФМИ с ЦГВК от состава мономерной смеси при суммарных концентрациях мономеров: 0,7 (1); 1,0 (2); 1,5 (3) и 2,0 моль/л (4)

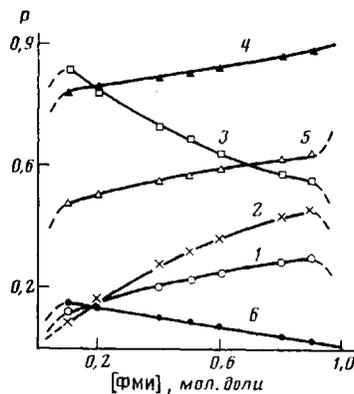


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость статистических параметров сополимеризации ЦГВК с ФМИ от мольной доли ФМИ в мономерной смеси: 1 —  $P(C)$ , 2 —  $P(C/A)$ , 3 —  $P(A)$ , 4 —  $P_{ДА}$ , 5 —  $P_{АД}$ , 6 —  $P(C/D)$ .  $[M]=2,0$  моль/л

Подстановка экспериментально найденных значений  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$  в уравнение (1) для четырех положений  $v_{\max}$  приводит к следующей системе уравнений:

$$(0,00504\alpha - 0,00109)\beta_1 + (-0,00062\alpha - 0,00669)\beta_2 + 0,3012\alpha = 0,52891 \quad (2)$$

$$0,0105\alpha\beta_1 - 0,0105\beta_2 + 0,5\alpha = 0,5 \quad (3)$$

$$(0,02339\alpha + 0,00174)\beta_1 + (0,00260\alpha - 0,01914)\beta_2 + 0,825\alpha = 0,55227 \quad (4)$$

$$(0,04032\alpha + 0,00448)\beta_1 + (0,01008\alpha - 0,02688)\beta_2 + 1,2\alpha = 0,53333 \quad (5)$$

Решение уравнений (3)–(5) аналитическим методом приводит к значению  $\alpha=1,84$ .

После подстановки значения  $\alpha$  в уравнения (2)–(5) и обработки их методом наименьших квадратов получены значения  $\beta_1=k_{1c}/k_{12}=22,01$  и  $\beta_2=k_{2c}/k_{21}=4,75$ , использование которых в известных уравнениях [11], позволяет охарактеризовать статистические параметры сополимеризации при разных мольных соотношениях ЦГВК и ФМИ:  $P(C)$  — вероятность роста цепи присоединением КПЗ,  $P(C/A)$  и  $P(C/D)$  — условные вероятности присоединения комплекса к радикалам ФМИ $\cdot$  и ЦГВК $\cdot$ ,  $P(A)$  и  $P(D)$  — вероятность образования макрорадикалов  $\sim$ ФМИ $\cdot$  и  $\sim$ ЦГВК $\cdot$ ,  $P_{АД}$  и  $P_{ДА}$  — вероятность перехода радикала ФМИ $\cdot$  в радикал ЦГВК $\cdot$  и наоборот.

На рис. 5 представлена зависимость указанных параметров от состава мономерной смеси при суммарной концентрации  $[M]=2,0$  моль/л. Из характера кривых 4 и 5 видно, что увеличение содержания электроноакцепторного мономера благоприятствует быстрому исчезновению радикалов типа ЦГВК $\cdot$  и накоплению радикалов ФМИ $\cdot$ . В силу того, что  $\beta_1 \gg 1$ , а  $\beta_2 > 1$ , в этих условиях наиболее вероятным является присоединение комплекса к макрорадикалу  $\sim$ ФМИ $\cdot$ . Полная вероятность  $P(C)$  продолжает расти и после того, как содержание ФМИ становится  $>0,5$  моль/л (т. е. концентрация комплекса уменьшается) в связи с тем, что кривая  $P(A)$  — монотонно возрастающая функция.

Информация, полученная в результате применения метода «сдвига максимума» реакции сополимеризации, свидетельствует о существенном возрастании реакционной способности КПЗ ЦГВК...ФМИ по сравнению со свободными мономерами и позволяет предложить «смешанный» механизм чередующейся сополимеризации ЦГВК и ФМИ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дедовец Г. С., Кондратович А. А., Иванов В. С. Вестн. ЛГУ. Физика. Химия, 1977, № 22, с. 132.
2. Barrales-Rienda J. M., Gonzales R. J., Chaves M. S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 1, p. 81.
3. Tsutomu O., Akinobu A., Tadashi K. Kobunshi ronbunshu, 1980, v. 37, № 7, p. 497.
4. Иванов В. С., Мамузак М., Медведев Ю. В., Левандо Л. К. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 2, с. 193.
5. Iwao T., Hiroshi A. Kobunshi Ronbunshu, 1977, v. 34, № 9, p. 647.
6. Расулов Н. Ш., Рзаев З. М., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1490.
7. Кава М. П., Дина А. А., Мур К., Митчелл М. Дж. Синтез органических препаратов. М.: Мир, 1964, сб. 12, с. 161.
8. Мехтиева С. Д., Исмаилов А. Г., Сафаров Г. И. Азерб. хим. журн., 1963, № 5, с. 17.
9. Ketelaar J. A. A., Stolp C., Goudsmit A., Dzubas W. Recueil trav. chim., 1952, v. 71, № 10, p. 1104.
10. Seiner J. A., Litt M. H. Macromolecules, 1971, v. 4, № 3, p. 308.
11. Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1608.

Институт хлорорганического  
синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию  
20.V.1985

Азербайджанский технологический  
институт

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

### ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF N-PHENYL MALEIMIDE WITH CYCLOHEXYLVINYL KETONE

Rasulov N. Sh., Medyakova L. V., Kulieva E. Yu., Rzaev Z. M.,  
Zubov V. P.

#### S u m m a r y

The formation of the complex between N-phenyl maleimide and cyclohexylvinyl ketone has been studied by PMR method and the equilibrium constant has been determined —  $K=0.021$  l/mol. The formation of copolymers of equimolar composition as a result of radical copolymerization of these comonomers was shown. The copolymerization constants for free and complex-bound monomers were found:  $r_1 \approx 0$ ,  $r_2 = 0.08$ ,  $r_{2C_2} = 0.01$ ,  $r_{2C_1} = 0.009$ . The application of the kinetic «displacement of the maximum» of the rate method permitted to evaluate quantitatively the participation of donor-acceptor complexes in the chain propagation reaction ( $\alpha = k_{12}/k_{21} = 1.84$ ,  $\beta_1 = k_{1C}/k_{12} = 22.01$  and  $\beta_2 = k_{2C}/k_{21} = 4.75$ ) and to characterize the statistical parameters of copolymerization of monomers under study.