

УДК 541(64+14):547.35

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ  
ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА  
С АЛЛИЛАЦЕТАТАМИ И ИХ ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ  
ПРОИЗВОДНЫХ**

Рзаев З. М., Мамедова С. Г., Расулов Нк. Ш., Агаев У. Х.

Выявлены закономерности комплексно-радикальной сополимеризации малеинового ангидрида с замещенными аллилацетатами общей формулы  $X-\text{CH}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (где  $X=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{Cl}$ ). Определены константы комплексообразования и сополимеризации, а также роль комплексов в механизме чередующейся сополимеризации. Установлена симбатная зависимость между  $K_p$  и количественным вкладом комплексов в реакции роста цепи в ряду  $\text{CH}_3>\text{H}>\text{Cl}$  и показано, что радикальная чередующаяся сополимеризация протекает по механизму подавления аллильного резонанса комплексомерами. Реакцией чередующихся ангидридосодержащих сополимеров с гекса-*n*-бутилдистаноксаном синтезированы новые оловоорганические полимераналоги и выявлены некоторые особенности их превращения под действием УФ-облучения.

Ранее [1, 2] были рассмотрены некоторые особенности образования чередующихся сополимеров аллильных мономеров с производными малеиновой кислоты и фотохимического превращения олово содержащих олигомеров и полимеров [3, 4].

Цель настоящей работы — выявление закономерностей радикальной чередующейся сополимеризации аллилацетата (АА), аллилпропионата (АП) и аллилхлорацетата (АХА) с малеиновым ангидридом (МА) и фотохимического структурирования синтезированных олово содержащих производных сополимеров указанных пар сомономеров.

Исходные аллильные мономеры синтезировали и очищали по общепринятым методикам: АА т. кип.  $37^\circ/79,9 \cdot 10^2$  Па,  $d_4^{20}$  0,938; АП т. кип.  $45^\circ/69,3 \cdot 10^2$  Па,  $n_D^{20}$  1,4720,  $d_4^{20}$  1,0365; АХА т. кип.  $84,5^\circ/65,3 \cdot 10^2$  Па,  $n_D^{20}$  1,4460,  $d_4^{20}$  1,1468.

Свежевозогнанный МА имел т. пл.  $52,8^\circ$ . Технический гекса-*n*-бутилдистаноксан после очистки и перегонки под вакуумом имел т. кип.  $186,5-187^\circ/3,9 \cdot 10^2$  Па,  $n_D^{20}$  1,4862,  $d_4^{20}$  1,1715.

Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах и дилатометре в среде бензола при  $70^\circ$  в атмосфере азота. Сополимеры выделяли из реакционной среды фильтрованием, очищали двукратным переосаждением из ацетонового раствора эфиром и промывкой несколькими порциями бензола и эфира, высушивали под вакуумом при  $40^\circ$  до постоянного веса. Сополимер МА — АА: т. размягч.  $92-95^\circ$ ,  $\eta_{pr}$  в МЭК при  $25^\circ$  0,2 дL/g, кислотное число 610 мг КОН/g; сополимер МА — АП: т. размягч.  $120-123^\circ$  (с разложением),  $\eta_{pr}$  0,22 дL/g, кислотное число 560 мг КОН/g; сополимер МА — АХА: т. размягч.  $85-88^\circ$ ,  $\eta_{pr}$  0,17 дL/g, кислотное число 499 мг КОН/g.

Полимераналогичные превращения сополимеров гекса-*n*-бутилдистаноксаном осуществляли в гетерогенной фазе в среде бензола при  $40-60^\circ$  до исчезновения суспендированных частиц сополимеров. Продукты превращения выделяли переосаждением метанолом, промывали бензолом и высушивали под вакуумом до постоянного веса.

Полимераналог МА — АА — Sn: т. размягч.  $78-80^\circ$ ,  $\eta_{pr}$  в МЭК при  $25^\circ$  0,10 дL/g, Sn 23,61%; полимераналог МА — АП — Sn: т. размягч.  $108-110^\circ$ ,  $\eta_{pr}$  0,11 дL/g, Sn 22,03%; полимераналог МА — АХА — Sn: т. размягч.  $70-72^\circ$ ,  $\eta_{pr}$  0,09 дL/g, Sn 13,02%, Cl 9,82%.

Кинетику сополимеризации исследовали методом дилатометрии; дилатометр с диаметром капилляра 2 мм и объемом 8 мл.

Фотохимическое превращение тонких полимерных пленок толщиной 15–20 мкм проводили на стеклянных и кварцевых подложках экспонированием УФ-облучением или монохроматическим светом длиной 405 нм в присутствии или в отсутствие сенсибилизатора — 1,9-дигромантрацена (ДБА) ( $E_\tau=168$ ,  $E_s=294$  кДж/моль [5]).

ПМР-спектры снимали на спектрометре «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 Гц и внутренним стандартом гексаметилдисилоксаном в МЭК при  $37\pm0,1^\circ$ ; ИК-спектры — на спектрометре UR-20 в области  $400-3600$  см $^{-1}$ .

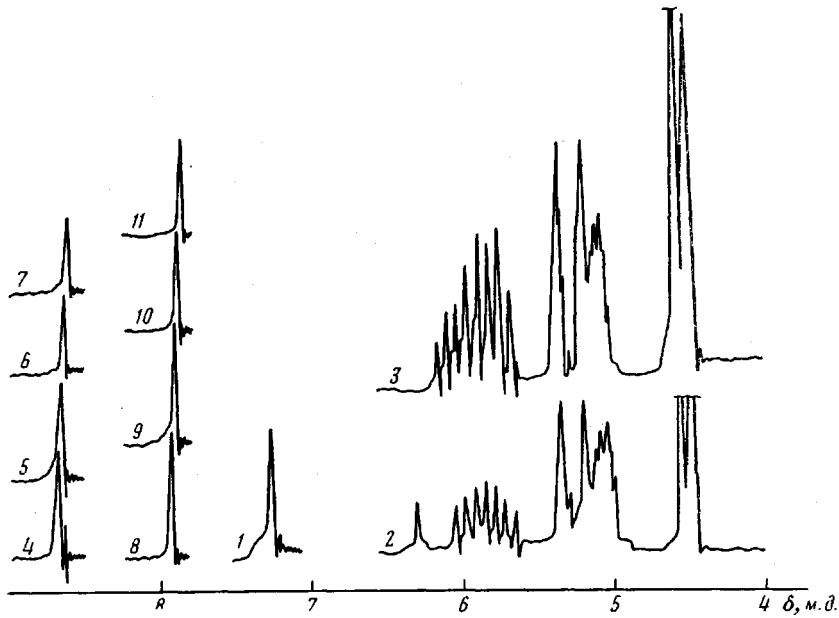


Рис. 1. ПМР-спектры МА (1), АА (2), АП (3) и их смесей МА – АА (4–7) и МА – АП (8–11) в МЭК при мольном соотношении 1 : 10 (4, 8), 1 : 20 (5, 9), 1 : 30 (6, 10) и 1 : 40 (7, 11)

Исследуемые пары мономеров можно отнести к донорно-акцепторным системам, содержащим комплекс с переносом заряда (КПЗ). Можно полагать, что природа заместителя в ряду  $X-\text{CH}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $X=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$ ) окажет заметное влияние на склонность исходных аллилацетатов к комплексообразованию с МА и прежде всего на константы образования КПЗ  $K_p$ .

Подтверждением наличия КПЗ в мономерных системах МА – АА, МА – АП и МА – АХА и для количественной оценки значений констант  $K_p$  могут служить данные ПМР-спектров свободных мономеров и их смесей при значительном избытке аллилацетатов, представленные на рис. 1.

Используя значения хим. сдвигов симметричных протонов МА, ( $\Delta$ , м.д.) изменяющихся с разбавлением смеси мономеров, по уравнению Кетелаара из графической зависимости  $1/\Delta$  от обратной величины концентрации аллилацетатов находили значения  $K_p$  для соответствующих комплексов:  $0,07 \pm 0,01$  для МА...АА,  $0,12 \pm 0,015$  для МА...АП и  $0,052 \pm 0,007$  л/моль, для МА...АХА [6].

Для определения относительных реакционноспособностей исследуемых пар мономеров использовали экспериментальные данные сополимеризации при различных соотношениях исходных мономеров и неглубоких превращениях их в сополимеры ( $\leq 10\%$ ), приведенные в табл. 1. Видно, что

Таблица 1

Сополимеризация МА ( $M_1$ ) с АА ( $M_2$ ) и АП ( $M_2'$ )  
(Растворитель МЭК, инициатор ПВ ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л),  $[M]_{\text{сум}}=2,0$  моль/л,  $70^\circ$ )

$[M_2]$	$[M_2']$	Кислотное число, мг KOH/г		$[m_2]$	$[m_2']$	$\frac{F^2/f}{\alpha + F^2/f} = \xi$	$\frac{F/f(f-1)}{\alpha + F^2/f} = \eta$
		мол. %	$M_1-M_2$				
мол. %		$M_1-M_2$	$M_1-M_2'$	мол. %		$M_1-M_2$	$M_1-M_2'$
20	20	665	615	41,6	41,6	0,92	0,1
40	40	638	590	43,5	44,0	0,67	0,13
50	50	610	560	46,0	46,8	0,50	0,09
60	60	600	552	46,9	47,7	0,31	0,06
80	80	580	534	48,6	49,3	0,06	0,05

состав сополимеров мало изменяется в широком диапазоне соотношения исходных мономеров.

С применением уравнения Келсна - Тюдеша графическим методом «линеаризации» [7] из зависимости  $\eta \rightarrow \xi$  рассчитали величины констант сополимеризации  $r_1=0,17 \pm 0,01$  и  $r_2=0,041 \pm 0,001$  для МА - АА;  $r_1=0,15 \pm 0,015$  и  $r_2=0,006 \pm 0,001$  для МА - АП;  $r_1=0,085 \pm 0,01$  и  $r_2=0,009 \pm 0,001$  для МА - АХА.

Для учета влияния  $K_p$  на величины констант сополимеризации найденные значения  $r_1$  и  $r_2$  обрабатывали методом Зайнера - Литта [8]. При этом получены следующие параметры сополимеризации:

$$r_{2c}=0,011, \quad r_{2c_1}=0,06, \quad r_{2c_2}=0,012, \quad \text{для МА...АА}$$

$$r_{2c}=0,15, \quad r_{2c_1}=0,12, \quad r_{2c_2}=0,024, \quad \text{для МА...АП}$$

$$r_{2c}=0,005, \quad r_{2c_1}=0,016, \quad r_{2c_2}=0,017 \quad \text{для МА - АХА}$$

В системах МА - АА и МА - АП имеет место порядок по инициатору 0,5, что можно объяснить подавлением комплексами (сравнительно высокие значения  $K_p$ ) передачи цепи через аллильный мономер. Порядок по суммарным концентрациям мономеров для этих же систем составляет 1,21 и 1,33 соответственно. Экстремальный характер кривых зависимости начальной скорости сополимеризации от содержания МА при различных суммарных концентрациях мономеров с максимумами при эквимольном соотношении исходных мономеров (рис. 2) позволяет предположить рост цепи с участием свободных или комплексно-связанных мономеров.

Для количественной оценки вклада комплексов в радикальные реакции роста цепи применяли известный кинетический метод [9], включающий данные зависимости  $v_{\max}/[MA]$  от [MA] (рис. 3). Из данных рис. 3 следует, что с увеличением концентрации мономеров и, следовательно, концентрации КПЗ МА...АА или МА...АП увеличивается доля реакции цепи с участием комплексов. Используя данные рис. 3, из графической зависимости  $2f/K_p$  от  $F$  определяли тангенс угла наклона прямых  $a$ , отрезок, отсекаемый на оси ординат  $b$ ,  $f=a/b$  и  $F=[MA]/[M_2]$  и находили значения  $\beta_1=k_{1c}/k_{12}$  и  $\beta_2=k_{2c}/k_{21}$ , характеризующие относительные реакционноспособности комплексов и свободных мономеров в исследуемой реакции сополимеризации:  $\beta_1=5,5$  и  $\beta_2=8,2$  для МА - АА и  $\beta_1=7,5$  и  $\beta_2=19,8$  для МА - АП.

С применением аналогичного метода для анализа системы МА - АХА в пределах суммарной концентрации мономеров 2,0-3,0 моль/л для трех положений максимумов  $v_{\max}$  рассчитали значения  $\beta_1=0,25$  и  $\beta_2=3,02$ .

Из сравнительного анализа значений  $K_p$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  для комплексов МА...М<sub>2</sub> ( $M_2=X-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $X=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{Cl}$ ) следует, что природа заместителя существенно влияет на склонность аллилацетатов к комплексообразованию с МА ( $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl}$ ) и радикальную реакционноспособность комплексов; с повышением  $K_p$  их вклад в реакции радикального роста цепи увеличивается. В системах МА - АА и МА - АП реализуется преимущественно «комплексный» механизм роста цепи, а в системе МА - АХА превалирует вклад реакции комплекса с макрорадикалом  $\sim \text{AXA}^{\cdot}$ .

Синтезированные полифункциональные сополимеры, содержащие весьма чувствительные к УФ-облучению группы ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{Sn}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{Cl}$ ), представляют собой ценные объекты фотохимических исследований и могут служить основой для создания фоточувствительных материалов.

Оловоорганические полимераналоги под действием УФ-облучения легко претерпевают структурирование, в результате чего пленка и покрытия, полученные на их основе, становятся нерастворимыми.

Исследование ИК-спектров тонких полимерных пленок сополимера МА - АХА различной степени превращения (рис. 4) показало, что спектры оловоорганических производных с фоточувствительными фрагментами в цепи макромолекулы характеризуются наличием полос поглощения 1650 ( $\nu_{\text{CO}}$  в  $-\text{COOSnR}_3$ ), 1745 ( $\nu_{\text{CO}}-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ), 2850 ( $\nu_{\text{CH}_2}^c$ ), 2865 ( $\nu_{\text{CH}_3}^c$ ),

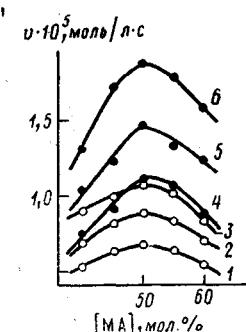


Рис. 2

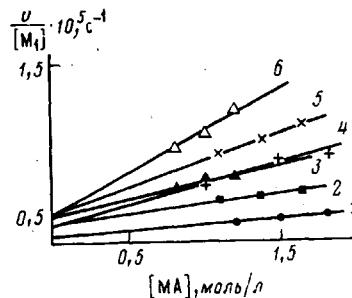


Рис. 3

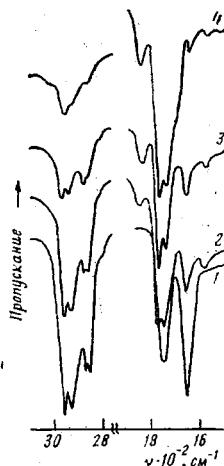


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации от концентрации МА при  $[M]_{\text{сум}}=2,0$  (1, 4); 2,5 (2, 5) и 3,0 моль/л (3, 6) для систем МА - АА (1-3) и МА - АП (4-6)

Рис. 3. Графическая зависимость  $v/[M_1]$  от  $[M_1]$  для определения значений  $a$  и  $b$  при соотношениях исходных мономеров  $F [M_2]/[M_1]=0,67$  (1, 4), 0,82 (2, 5), 1,5 (3, 6); для систем МА - АА (1-3) и МА - АП (4-6)

Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров оловосодержащих полимераналогов сopolимера MA - AXA степени превращения 1 - 100 (1), 2 - 50 (2), 3 - 20 (3) и 4 - 10% (4).  $\text{Sn : Cl}=6,6$  (1); 3,4 (2); 1,2 (3) и 0,7 (4)

9225 ( $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a}}$ ), 2955  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{a}}$ ). В спектрах частично превращенных сополимеров появляются полосы поглощения, характерные для C=O ангидридного цикла (1770 и 1845  $\text{cm}^{-1}$ ) и координационно-связанной карбоксильной группы в области 1580  $\text{cm}^{-1}$  (-C=O...SnOOC-).

Кроме того, в спектрах сополимеров имеются полосы поглощения в области 525 ( $\nu_{\text{Sn-C}}^{\text{c}}$ ), 615 ( $\nu_{\text{SnC}}^{\text{a}}$ ), 790 ( $\nu_{\text{C-Cl}}$ ), 960 и 1080 ( $\nu_{\text{Sn-O}}$ ), 1190, 1230 и 1320 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1360-1460  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$  и  $\delta_{\text{CH}_3}$ ).

Как следует из данных рис. 5, при УФ-облучении пленок оловосодержащего сополимера MA - AXA наблюдается существенное уменьшение интенсивности полос поглощения групп  $\text{CH}_2$  бутильных заместителей у атома олова и увеличение интенсивности полос поглощения 1650 и 1580  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к колебаниям оловоорганической карбоксилатной группы. Одновременно уменьшается интенсивность полосы Sn-C-связи в области 525  $\text{cm}^{-1}$  и появляется новая полоса поглощения 575  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для оловоорганического карбоксилата с пентакоординационным состоянием атома олова [10].

Для наглядной иллюстрации изменений, происходящих в спектрах сополимеров, в зависимости от функциональности макромолекул и содержания в них олова использовали зависимость отношения интенсивностей характерных полос поглощения к минимально изменяющейся полосе ( $m^{1360}=\Delta m=m_0-m_1$ ) от продолжительности УФ-облучения.

С уменьшением содержания олова в сополимерах (27,8-8,1%) скорость реакции фотоструктурирования заметно повышается (рис. 6). Это можно объяснить увеличением вероятности образования фоточувствительных координационно-связанных фрагментов в сополимерах с более низким содержанием олова.

Из данных ИК-спектроскопических исследований фотохимического превращения чередующихся сополимеров МА - АА, МА - АП и МА - AXA следует, что в изучаемых системах превалируют деструктивные процессы, сопровождающиеся увеличением относительных интенсивностей основных полос поглощения ( $\nu_{\text{CO}}=1770$  и 1740,  $\nu_{\text{C-Cl}}$  790,  $\nu_{\text{CH}_3}$  1125  $\text{cm}^{-1}$ ).

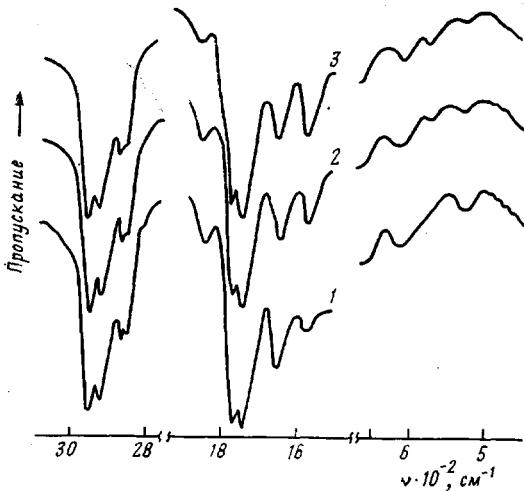


Рис. 5

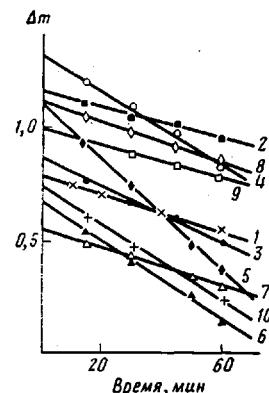


Рис. 6

Рис. 5. Изменение интенсивностей характерных полос поглощения три-n-бутилстанильного производного сополимера МА - АХА (Sn 21,9%) до облучения (1) и после облучения в течение 30 (2) и 60 мин (3)

Рис. 6. Зависимость относительных интенсивностей полос поглощения 2855 (1, 3, 5, 7, 9) и 2925 см<sup>-1</sup> (2, 4, 6, 8, 10) от продолжительности УФ-облучения сополимеров МА - АХА - Sn (1-6), МА - АП - Sn (7, 8), МА - АА - Sn (9, 10)

Хлор- и оловосодержащие полимераналоги по сравнению с оловоорганическими производными сополимеров МА - АА и МА - АП проявляют большую склонность к фотоструктурированию (рис. 6, прямые 1-6), что связано, по-видимому, с участием в фотохимических реакциях наряду с карбонильными и оловоорганическими также и хлорорганическими группами.

Для выявления механизма и направления фотохимических превращений сополимеров необходимо было определить величины квантовых выходов  $\psi$  и светочувствительность  $S$ , являющихся важнейшими характеристиками исследуемых фотохимических процессов.

На основании экспериментальных данных, полученных при измерении оптической плотности тонких полимерных пленок, мольных коэффициентов экстинкции облученных и необлученных пленок сополимеров, а также интенсивности падающего и поглощенного монохроматического света (405 нм) находили значения  $\psi$  для сополимеров с использованием уравнения в виде

$$\psi_{\text{спив}} = \frac{c_0 (D_0 - hD_t)}{D_0 I_n t} , \quad (1)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация, мол. доли;  $h$  — толщина пленки, см;

Таблица 2

**Квантовые выходы фотохимического превращения и светочувствительность чередующихся сополимеров МА с аллильными мономерами и оловосодержащих полимераналогов**

Сополимеры	Sn, %	Фелип, моль/Эдинбург	$S_0$	$S_{\text{ДБА}}$	Сополимеры	Sn, %	$S_0$	$S_{\text{ДБА}}$
			см <sup>2</sup> /Дж	см <sup>2</sup> /Дж			см <sup>2</sup> /Дж	см <sup>2</sup> /Дж
МА - АА	-	0,06 *	5,6	7,8	МА - АХА - Sn	27,8	0,13	10,4
МА - АП	-	0,07 *	7,3	10,2		21,9	0,18	13,2
МА - АХА	-	0,10 *	9,0	13,6		13,0	0,27	24,2
МА - АА - Sn	15,0	0,15	8,5	14,5		8,1	0,32	50,0
МА - АП - Sn	14,6	0,19	9,6	17,0		5,5	0,17	9,2
						2,8	0,12	13,5
								8,6
								10,7

\* Значения характеризуют фотодеструктивные процессы.

$D_0$  и  $D_t$  — оптические плотности пленки до и после облучения;  $t$  — время экспонирования, с;  $I_n^n$  — разность поглощений света длины 405 нм на крышке NaCl с покрытием и без покрытия.

Интенсивность света измеряли при помощи радиационного термоэлемента РТЭ-10  $I^n = 1,377 \cdot 10^{-10}$  Эйнштейн·с<sup>-1</sup>.

Для количественной оценки чувствительности исследуемых сополимеров к свету в присутствии и в отсутствие сенсибилизатора 1,9-дигромантрацена (3%) использовали метод, основанный на определении степени дифференциации растворимости тонких пленок в растворителе-проявиле [11].

Полученные результаты приведены в табл. 2. Из найденных величин  $\Phi < 1$  следует, что в изученных процессах превалируют химические реакции, приводящие к сшиванию или деструкции макромолекул. Этому способствует и малая сегментальная подвижность макромолекул сополимеров. С увеличением содержания олова в сополимерах повышается гибкость и подвижность их макромолекул и тем самым уменьшается вероятность протекания фотохимических реакций, что подтверждается сравнительно низкими значениями квантовых выходов. Зависимость этих величин от содержания олова носит экстремальный характер с максимумами значений  $\Phi_{\text{сшив}}$  при 8–13% содержания олова. Такая же зависимость имеет место между светочувствительностью и содержанием олова.

Таким образом, введением оловоорганических групп в состав чередующихся сополимеров, с одной стороны, предотвращает деструктивные процессы, а с другой — обуславливает протекание фотохимических превращений преимущественно в боковых группировках макромолекул. Мономерные КПЗ играют существенную роль в образовании чередующихся сополимеров, позволяющих синтезировать на их основе оловосодержащие полимераналоги заданного состава и функциональности, обеспечивающие направленное фотоструктурирование боковых координационно-связанных светочувствительных фрагментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Рзаев З. М., Гурбанов К. И., Мамедова С. Г., Гусейнов М. М., Шарифов Г. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 736.
- Рзаев З. М., Джагаров Р. В., Ибрагимова Д. С., Мастерова М. Н., Зубов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 728.
- Рзаев З. М., Алиев А. Т., Ризаева С. З., Мамедова С. Г., Киселев М. Р., Агаев У. Х. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 11, с. 831.
- Рзаев З. М., Агаев У. Х., Рустамов Ф. Б., Мамедова С. Г., Ризаева С. З. Азерб. хим. журн., 1980, № 5, с. 85.
- Гордон А., Форд Р. Справочник химика. М.: Мир, 1976, с. 373.
- Ketelaar J. A. A. Rev. Trav. Chim., 1952, v. 71, p. 1104.
- Kelen T., Tüdös F. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 1, p. 1.
- Seiner J. A., Litt M. Macromolecules, 1971, v. 4, № 3, p. 308.
- Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1608.
- Реутов О. А., Розенберг В. И., Никаноров В. А., Гаврилова Г. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 3, с. 608.
- Боков Ю. С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.

Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
9.VII.1985