

6. *Takahara A., Tashita J., Kajiyama T., Takayanagi M., Macknight W.* // *J. Polymer.* 1985. V. 26. № 7. P. 987.
7. *Takahara A., Tashita J., Kajiyama T.* // *Polymer.* 1985. V. 26. № 7. P. 978.
8. Куксин А. Н., Сергеева Л. М., Липатов Ю. С., Безрук Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 10. С. 2332.
9. Куксин А. Н., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Кадурина Т. И. Синтез и физико-химия полимеров. Киев, 1970. С. 120.
10. Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К. // Докл. АН ССР. 1968. Т. 180. № 4. С. 901.
11. Савин А. Г., Шапошникова Т. К., Карпов В. Л., Соголова Т. И., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1587.
12. Соголова Т. И. // Механика полимеров. 1972. № 3. С. 395.
13. Козлова Т. В., Наймарк Н. И., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1277.
14. *Seymor R. W., Allegrezza A. E., Cooper S. L.* // *Macromolecules.* 1973. V. 6. № 6. P. 896.
15. Техника электронной микроскопии/Пер. с англ. под ред. Кея Д. М., 1965. 405 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28.IV.1986

УДК 541.64 : 542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ 10-ВИНИЛФЕНОТИАЗИН — МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

Куров Г. Н., Гайнцева Л. Л., Святкина Л. И.,
Наумова И. П.

Сополимеры маленинового ангидрида (МА) с гетероциклическими виниловыми мономерами обладают рядом ценных свойств и приобретают практическое значение [1, 2]. Совместная полимеризация МА с 10-винилфенотиазином (ВФ) также может открыть путь к получению водорастворимых биологически активных полимеров. Кроме того, мономерная пара π -электронодонорный ВФ ($I=7,4$ эВ [3]) и π -электроноакцепторный МА ($E_a=1,65$ эВ [4]) — интересная система для изучения роли промежуточного донорно-акцепторного (ДА) комплекса в актах инициирования и роста макроцепии.

ВФ (т. пл. 351 К) получали по методике [5], МА (т. пл. 326 К) перекристаллизовывали из хлороформа и перегоняли над P_2O_5 в вакууме. Растворители чистили обычными способами.

Полимеризацию проводили в ампулах в среде толуола и ацетонитрила при 243, 293 и 333 К в течение 24 ч. Растворы сомономеров с содержанием ВФ 10–90 мол. % дважды дегазировали в вакууме ($p_{\text{ост}}=1,3 \cdot 10^3$ Па) при замораживании. Выпавший в осадок гомополимер ВФ ($T_{\text{разм}}=563$ –593 К) отфильтровывали и очищали кипячением в толуоле. Сополимеры ВФ с МА ($T_{\text{разм}}=513$ –533 К) выделяли переосаждением в метанол и сушили в вакууме при 333 К.

Кинетику реакции и убыль МА ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в присутствии фенотиазина ($6 \cdot 10^{-4}$ моль/л в ацетонитриле) изучали полярографически [5]. Накопление фенотиазинового радикала и спектры электронного поглощения сополимеров регистрировали на приборе «Specord UV-VIS». ИК-спектры образцов снимали в КBr и вазелиновом масле на спектрометре UR-20. Молекулярные массы полимеров определяли изопиестическим методом в бензоле.

В УФ-спектрах охлажденных растворов смеси ВФ (10^{-1} моль/л) и МА (10^{-2} моль/л) в ТГФ обнаружена новая полоса поглощения в области 430 нм. Значение энергии, соответствующее этому максимуму, удовлетворительно ложится на прямую, характеризующую зависимость положения полосы переноса заряда (ППЗ) ДА-комплексов ВФ от величины сродства к электрону органических π -электроноакцепторов (ЭА) (рис. 1). Это указывает на образование между ВФ и МА ДА-комплекса π - π -типа.

Обнаружено, что в среде толуола и ацетонитрила при 293–333 К в присутствии каталитических количеств (1–5 мол. %) МА фенотиазиновый мономер с хорошим выходом (72 вес. %) превращается в поли-10-винилфенотиазин (ПВФ). Наблюдаемая симбатная зависимость скоростей образования ПВФ от энергий сродства к электрону (E_a) МА и других органических π-ЭА, а также энергий ППЗ ($E_{ппз}$), соответствующих ДА-

Рис. 1. Зависимости энергий полос переноса заряда комплексов ВФ от энергий сродства к электрону акцепторов 7,7,8,8-тетрацианохиподиметана (1), *n*-фторанила (2), перекиси бензоила (3), 1,2-нафтохинона (4), *n*-толухинона (5), малеинового ангидрида (6) и 1,10-антрахинона (7)

Рис. 2. Кинетика накопления фенотиазинового радикала в бензоле (а) и спектр электронного поглощения сополимеров ВФ с МА (б). $a - [MA] = 8,7 \cdot 10^{-3}$, $[VF] = 3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 3. Зависимость состава сополимеров m от состава исходной смеси ВФ (M_1) и МА при 333 (1), 293 (2) и 253 К (3)

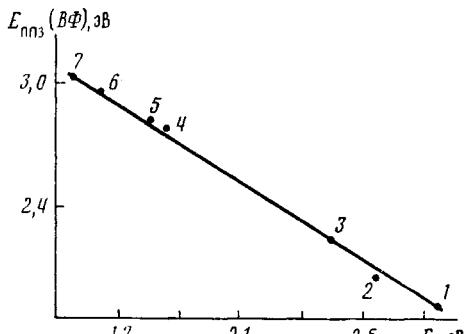


Рис. 1

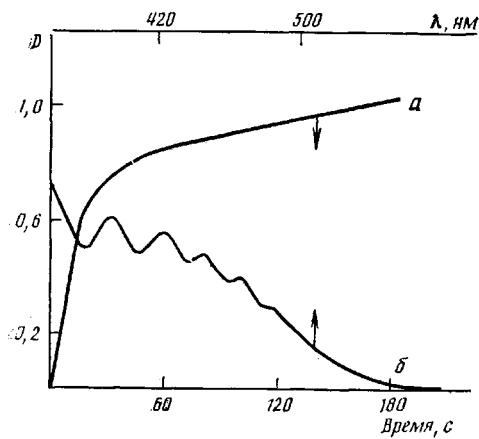


Рис. 2

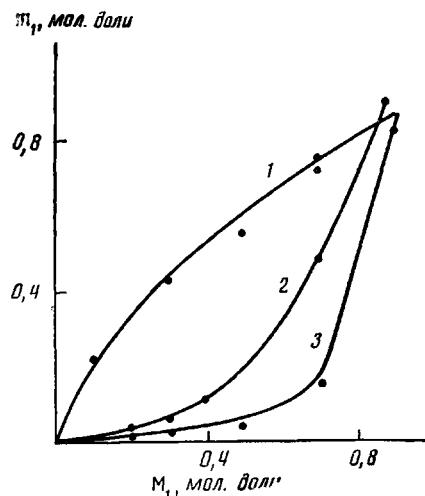


Рис. 3

комплексов, подтверждает участие последних в процессе инициирования полимеризации ВФ (таблица).

При более высоких концентрациях МА (10–90 мол. %) наряду с гомополимером в качестве конечных продуктов реакции выделяются сополимеры ВФ с МА (7–20 вес. %) и фенотиазин (30–60 вес. %). Причиной, обусловливающей гомополимеризацию ВФ и образование фенотиазина, как и в случае других акцепторов электронов [6], является, вероятно, распад катион-радикала ВФ на винилкатион и фенотиазиновый радикал [7]. О протекании процесса девинилирования ВФ под влиянием МА свидетельствует зарегистрированный максимум электронного поглощения фенотиазинового радикала (380 нм [8]) и катионный механизм полимеризации ВФ.

Форма кинетической кривой накопления фенотиазинового радикала, имеющая псевдостационарный участок (рис. 2), указывает на то, что образование этой промежуточной частицы может происходить не только

на стадии ДА-взаимодействия за счет сольволиза катион-радикала ВФ [7], но и на более поздних стадиях за счет элиминирования фенотиазинового заместителя из полимерных продуктов реакции [9].

Зависимость скорости полимеризации ВФ от энергетических характеристик ЭА и ДА-комплексов

Электроноакцептор	E_a , эВ	$E_{\text{ппз}}$, эВ	$v_0 \cdot 10^8$, моль/л·с
9,10-Антрахинон	1,55	3,04	0,86
Малеиновый ангидрид	1,65	2,89	3,2
Толухинон	1,75	2,77	9,8
2,4,7-Тринитрофлуоренон	2,05	2,48	23
7,7,8,8-Тетрацианохинодиметан	2,8	1,4	82

Катионная природа образования ПВФ подтверждается ингибированием процесса бензоатом натрия и высокоосновными полярными растворителями (ДМФА, ацетон). В то же время слабое влияние среды (ацетонитрил, толуол) на выход сополимеров и понижение вероятности их образования в присутствии гидрохинона свидетельствуют о радикальном механизме реакции сополимеризации. На это указывает и некоторое повышение выхода продуктов сополимеризации в присутствии ДАК.

Выделенные путем дробного осаждения в метанол продукты радикального взаимодействия ВФ и МА представляют собой сополимеры с $M = (1,5-2) \cdot 10^3$, содержащие ненасыщенные двойные связи; состав сополимеров зависит от температуры (рис. 3). В их ИК-спектрах наряду с валентными колебаниями, характерными для фенотиазинового цикла ($740, 1470, 1580 \text{ см}^{-1}$), имеются интенсивные полосы поглощения в области $1180, 1740, 1780 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, обнаружены полосы поглощения в области 860 и 1640 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей $C=C$. Электронные спектры сополимеров состоят из полос избирательного поглощения с тонкой структурой в области $350-530 \text{ нм}$ (рис. 2, б). Выполненный на основе спектральных данных расчет [10] показывает, что число двойных связей в полиеновой цепи, образующейся за счет элиминирования фенотиазинового цикла, может меняться от 3 до 10 в зависимости от условий реакции. Повышение температуры, а также фотолитическое возбуждение реакционной смеси на полосе переноса заряда способствует лишь образованию ПВФ, содержащего конъюгированные двойные связи с небольшим включением звеньев МА.

Таким образом, взаимодействие ВФ с МА представляет сложный процесс, включающий стадию донорно-акцепторного взаимодействия. Направление процесса контролируется концентрацией исходных реагентов, основностью среды и температурой. Сополимеризация ВФ с МА ингибируется выделяющимся в побочных реакциях фенотиазином, обрывающим полимерную цепь и активно разлагающим МА ($v_{\text{расп}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с).

ЛИТЕРАТУРА

- Bruma M., Dumitrescu Ch., Dumitrescu E. Пат. 71852 (CPP) // РЖХим. 1982. № 23. 23C508П.
- Консулов В. А. с. 29936 НРБ // РЖХим. 1982. № 23. 23C496П.
- Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Куроев Г. Н., Скворцова Г. Г. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. № 4. С. 767.
- Iwatsuki S., Itoh T., Hiraiwa A. // Makromolek. Chem. 1981. В. 182. № 8. С. 2161.
- Куроев Г. Н., Троценко Л. И., Гайнцева Л. Л., Суслова Е. Н., Турчанинов В. К., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 66.
- Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Святкина Л. И., Куроев Г. Н., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1135.
- Куроев Г. Н., Святкина Л. И., Скворцова Г. Г., Наумова И. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 10. С. 2235.

8. Hanson P., Norman R. O. C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1973. V. 2. № 3. P. 264.
 9. Смирнов В. И., Курлов Г. Н., Черкасов Ю. А., Гайнцева Л. Л. // Журн. науч. и
 прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 3. С. 192.
 10. Штерн Э., Тимонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической
 химии. М. 1974. С. 99.

Иркутский институт органической
 химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
 28.IV.1986

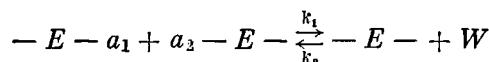
УДК 541(64+127) : 542.954

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАТИМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ

Кузнецов В. В., Силинг М. И.

Процессы синтеза поликонденсационных полимеров за исключением их первой стадии можно рассматривать как поликонденсацию олигомеров. Реакции поликонденсации, приводящие к получению многих важных полимеров, являются обратимыми [1]. Основные результаты теоретического исследования кинетики обратимой поликонденсации изложены в работах [2, 3]. Использование ЭВМ делает возможным численный расчет кинетики практически любой поликонденсационной системы. Это, однако, не снижает значения аналитических решений. Аналитическая форма решения кинетической задачи обладает большей общностью и наглядностью, ее использование позволяет с меньшими затратами труда и времени представить качественную картину и выявить главные закономерности процесса. Ниже на основе асимптотического анализа математической модели получены аналитические зависимости, описывающие кинетику обратимой поликонденсации олигомеров в ряде случаев. Некоторые асимптотические аналитические зависимости для математической модели кинетики поликонденсации другого вида представлены в работе [4].

Рассмотрим поликонденсацию, в которой в качестве исходных соединений выступают олигомеры со среднечисленной степенью поликонденсации \bar{X}_n .



Здесь символами a_1 , a_2 , E и W обозначены соответственно концевые функциональные группы макромолекул, повторяющееся звено макромолекулы и низкомолекулярный продукт поликонденсации (НМП). Обозначим через k_1 и k_2 константы скоростей прямой и обратной реакций, относительно которых будем считать выполняющимся принцип Флори. Мерой влияния обратимости на кинетику процесса служит отношение скоростей обратной и прямой реакции. Представим это отношение в виде

$$\begin{aligned} \frac{k_2 [E][W]}{k_1 [a_1][a_2]} &= \frac{k_2}{k_1} \frac{2[E]}{[a_1] + [a_2]} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{[a_1]}{[a_2]} \right) \frac{[W]}{[a_1]} = \\ &= \frac{\bar{X}_n}{K} \frac{[W]}{[a_1]} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{[a_1]}{[a_2]} \right), \end{aligned}$$

где K – константа равновесия, а \bar{X}_n – текущее значение среднечисленной степени поликонденсации. Из полученного выражения видно, что силу влияния НМП, растворенного в реакционной массе, на кинетику поликонденсации характеризует безразмерный параметр $\lambda = \bar{X}_n/K$.