

УДК 541.64:678.13

**ЭФФЕКТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ КООРДИНАЦИИ
В РАДИКАЛЬНОЙ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ ЦИКЛОСОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИ-*n*-БУТИЛСТАННИЛДИМЕТАКРИЛАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

Мамедова С. Г., Юсифов Г. А., Рзаев З. М., Рустамов Ф. Б.

Изучены закономерности радикальной сополимеризации ди-*n*-бутилстаннилдиметакрилата с винилацетатом. Определены константы сополимеризации, циклизации и комплексообразования исследуемой пары мономеров. Рассчитаны количественные вклады цикло- и комплексообразования в относительные реакционные способности и реакции роста цепи. Установлено, что реакция образования циклосополимера протекает преимущественно по комплексному механизму с внутримолекулярной циклизацией ди-*n*-бутилстаннилдиметакрилата на стадии роста цепи с образованием сополимеров чередующегося состава.

В предыдущих сообщениях было показано, что координационное соединение атома олова — основной фактор, ответственный за чередование мономерных звеньев при радикальной сополимеризации триалкилстанилметакрилатов с малеиновым ангидридом, винилхлоридом и аллилхлоракетатом [1—4] и три-*n*-бутилстанилаллилмалеата с малеиновым ангидридом [5].

В настоящей работе рассмотрены некоторые особенности радикальной циклосополимеризации ди-*n*-бутилстаннилдиметакрилата (БСД) с винилацетатом (ВА), обусловленные склонностью исследуемой пары мономеров к координационному взаимодействию.

БСД синтезировали реакцией полиди-*n*-бутилстанилоксана с метакриловой кислотой и очищали двукратной перекристаллизацией из бензольного раствора с последующей перегонкой под вакуумом; т. пл. 223—224,5 К, $M=405$ (кристалляция в бензole), $[Sn]=29,51\%$.

ИК-спектр (в вазелине), см^{-1} : 840 и 880 ($\nu_{\text{C}_2\text{H}_5-\text{Sn}}$), 930 и 1240 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 1380 ($\nu_{\text{C}_2\text{H}}$), 1420 ($\nu_{\text{C}_2\text{H}_5-\text{Sn}}$), 1450 ($\nu_{\text{C}_2\text{H}}$ и $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5}$), 1585 ($\nu_{\text{C}=\text{O} \dots \text{Sn}}$), 1640 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 2850 и 2930 ($\nu_{\text{C}_2\text{H}_5}$), 2870 и 2960 ($\nu_{\text{C}_2\text{H}}$).

ПМР-спектр, м.д.: 0,75—1,81 ($\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) с 0,875 (α_{H}), 1,07—1,45 (β_{H} и γ_{H}) и 1,71 (CH_3), 5,58 и 6,09 ($\text{CH}_2=$), 1,92 ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}<$).

ВА очищали от следов ингибитора перегонкой; т. кип. 345,5 К $d_4^{20} 0,9343$, $n_D^{20} 1,3952$.

В качестве инициатора использовали свежеперекристаллизованный ДАК с т. пл. 373 К.

Ди-*n*-бутилстанилглутарат (модельное соединение) синтезировали конденсацией полидибутилстанилоксана с ангидридом глутаровой кислоты, очищали двукратной перекристаллизацией из бензольного раствора; т. пл. 428,5 К, содержание Sn 32,26%.

ИК- и ПМР-спектры записаны на спектрометрах UR 20 и «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 МГц и внутренним стандартом ГМДС.

Измерения мессбауэровских параметров БСД его гомо- и сополимера проводили на ЯГР-спектрометре с источником Sn^{119} в виде двуокиси олова при охлаждении поглотителей до температуры жидкого азота.

Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрическим методом. Реакции осуществляли в МЭК в присутствии ДАК. Сополимер выделяли переосаждением метанолом, очищали промывкой несколькими порциями бензола и эфира, сушили в вакууме при 298 К; т. размягч. 508—513 К, $[\eta]$ (в ДМФА при 293 К) 0,17 дL/g, непредельность 15,5 мол.%, содержание Sn 24,6%.

Строение исходного БСД отличается наличием координационных взаимодействий между атомами олова и карбонильной группы, что подтверждается данными спектральных исследований.

Как видно из рис. 1, в ИК-спектре чистого БСД карбонильная группа

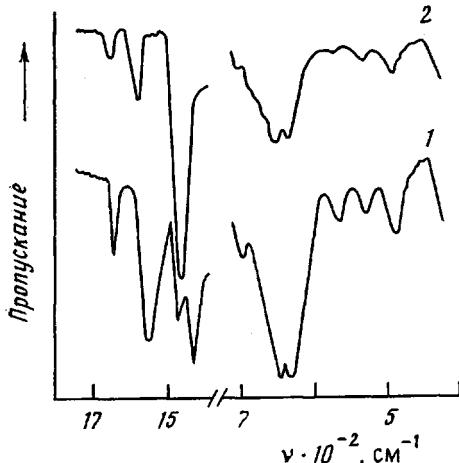


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры БСД (1) и его раствора в *n*-октане (2)

Рис. 2. Зависимость мольной доли нециклизованных звеньев $f_{\text{нц}}$ от выхода сополимера БСД с винилацетатом при 223 (1), 233 (2) и 243 К (3)

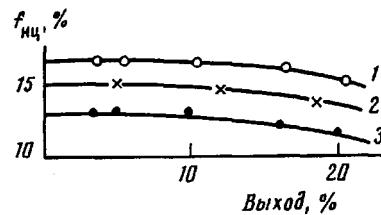
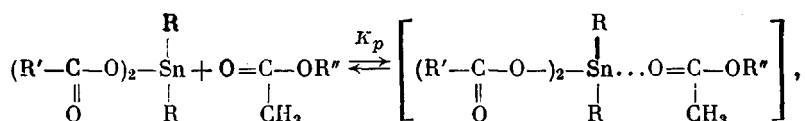


Рис. 2

появляется в области 1540 см^{-1} в виде уширенной полосы, что соответствует координационно-связанной форме оловоорганической карбоксилатной группы. В октановом растворе БСД эта полоса поглощения сдвигается до 1580 см^{-1} , что свидетельствует о наличии межмолекулярных связей атомов олова и карбонильного кислорода. Однако последующее разбавление не приводит к существенному сдвигу этой полосы в более высокую область (1620 – 1640 см^{-1}), характерную для свободной карбонильной группы в оловоорганических карбоксилатах. Наблюдаемый факт обусловлен тем, что в структуре молекул БСД имеются помимо межмолекулярных также внутримолекулярные координационно-связанные фрагменты.

Из данных ИК- и ПМР-спектроскопии свободных мономеров и их смеси при значительном избытке ВА (БСД: ВА = 1 : 20) следует, что в смеси мономеров в ИК-спектре появляется новая полоса 575 см^{-1} , соответствующая пентакоординированному состоянию атома олова; в ПМР-спектре этой же смеси наблюдается смещение сигналов группы CH_2-Sn от 0,875 м.д. для БСД до 0,825 м.д. для его смеси с ВА.

Наблюдаемые изменения в спектрах позволяют предположить наличие координационного взаимодействия между исследуемыми мономерами



где $R=n\text{-C}_4\text{H}_9$, $R'=\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$, $R''=\text{CH}_2-\text{CH}-$.

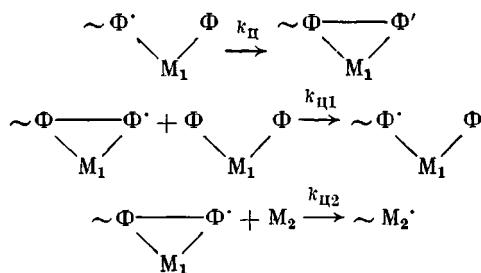
ЯГР-спектры БСД и сополимера БСД–ВА характеризуются асимметричным дублетом квадрупольного расщепления с параметрами изомерного сдвига $\delta=1,67$ и 1,46 и квадрупольного расщепления $\Delta=4,29$ и 3,34 мм/с соответственно. Из отношений δ/Δ следует, что атомы олова в исследуемых соединениях имеют координационное число 6.

По данным кинетических исследований сополимеризации БСД с винилацетатом при различных концентрациях мономеров (0,1–0,5 моль/л) и ДАК ((0,3–0,67) · 10^{-3} моль/л), а также при постоянной концентрации $[M]=0,3$ и $[\text{ДАК}]=0,48 \cdot 10^{-3}$ моль/л и различных температурах (50, 60 и 70°) рассчитали значения порядков по мономерам n и инициатору m и суммарной энергии активации E_a ; они составили $n=1,56$, $m=0,53$ и $E_a=82,4 \text{ кДж/моль}$.

Из экспериментальных данных по радикальной сополимеризации БСД с ВА, представленных в таблице, следует, что состав сополимеров почти не зависит от соотношения исходных сомономеров и близок к 1 : 1. Полученные данные позволяют рассчитать значения констант сополимеризации r_1 и r_2 с использованием уравнения Келена – Тюдеша [6].

Из графической зависимости $\eta - \xi$ нашли значения r_1 и r_2 для исследуемой пары мономеров: $r_1=0,029\pm 0,03$ и $r_2=0,033\pm 0,035$.

Однако в исследуемой системе наряду с обычными реакциями чередующегося роста цепи следует учитывать реакции циклизации бифункционального БСД ($\Phi-M_1-\Phi$) и присоединения его радикалов к M_2

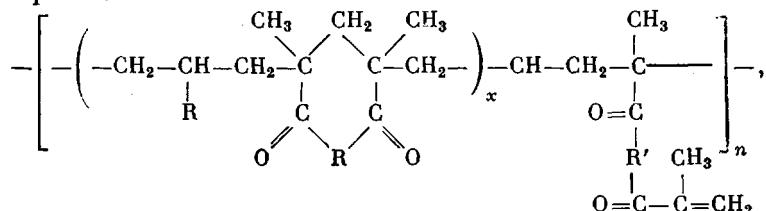


Их учет позволяет с применением видоизмененного уравнения сополимеризации [7] определить значение константы относительной реакционной способности циклизуемого мономера БСД: $r_\eta = k_{\eta 1}/k_{\eta 2} = 0,59$.

Сополимеризация БСД с винилацетатом при глубоких конверсиях приводит к образованию труднорастворимых сополимеров, набухающих в органических растворителях.

В ИК-спектре сополимера БСД – ВА, полученного при глубокой конверсии, отсутствуют характерные для акрилатной связи $C=C$ полосы (1610 и 1410 см^{-1}), в то время как в спектре сополимера, синтезированного в условиях низкого превращения, присутствуют полосы кратной связи акрилатного фрагмента боковой цепи. По данным иодометрического титрования непредельность сополимера составляет 11,5 мол. %, что несколько отличается от непредельности гипотетического сополимера линейного строения не содержащего циклических структур.

При проведении сополимеризации в растворе до малой степени превращения нам удалось синтезировать растворимые линейные сополимеры с кратной связью и циклическим фрагментом боковой цепи макромолекул общего строения



где $\text{R}=-\text{OOCCH}_3$; $\text{R}'=-\text{OSn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$; $x=0,85-0,90$.

Анализ мессбаузеровских спектров БСД, его сополимера с ВА и модельного циклического соединения – ди-*n*-бутилстанилглутата свидетельст-

Радикальная циклосополимеризация БСД с винилацетатом (Растворитель – МЭК, $[M]=0,8$ моль/л, $[\text{ДАК}]=0,91 \cdot 10^3$ моль/л, 60°)

Исходная смесь [ДБСДМ] : [ВА], мол. %	Вы- ход, %	Sn^* , %	Состав сополимера, мол. %		$\eta = \frac{F/f (f-1) **}{\alpha+F^2/f}$	$\xi = \frac{F^2/f **}{\alpha+F^2/f}$
			$[m_1]$	$[m_2]$		
90 : 10	8,2	24,77	53,08	46,92	0,0142	0,986
60 : 40	8,1	24,46	51,17	48,83	0,0220	0,690
50 : 50	14,2	24,16	49,39	50,61	-0,0103	0,515
40 : 60	13,4	24,11	49,12	50,88	-0,0145	0,324
10 : 90	11,2	24,00	48,50	51,50	-0,0106	0,013

* Вычислено для сополимера равномольного состава $[\text{Sn}] = 24,17\%$.

** $\alpha = \sqrt{(\text{F}^2/f)_{\min} (\text{F}^2/f)_{\max}}$, $F = [M_1] : [M_2]$, $f = [m_1] : [m_2]$.

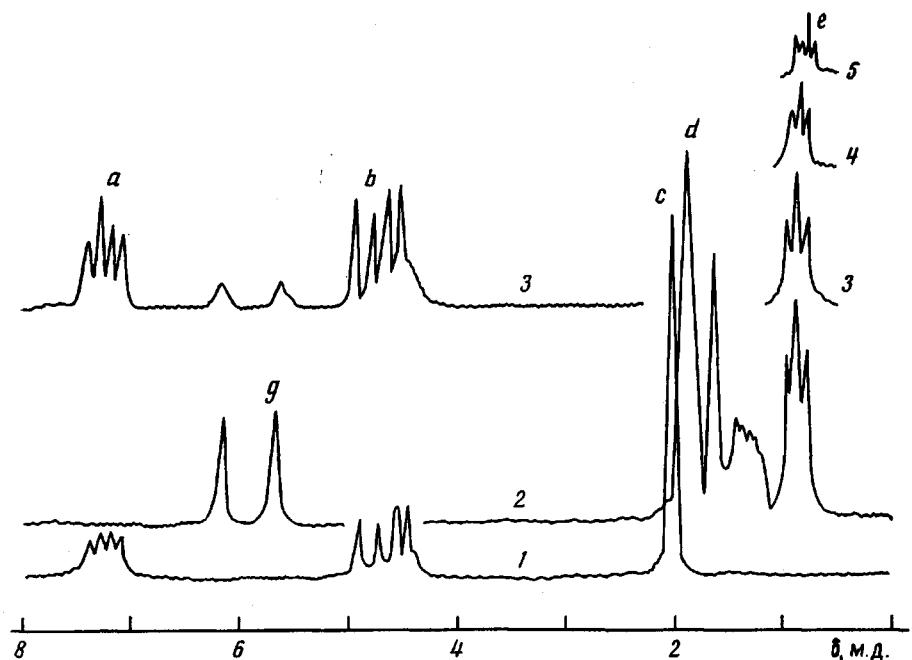


Рис. 3. ПМР-спектры винилацетата (1), ди-*n*-бутилстанилдиметакрилата (2) и их смеси при мольном соотношении 10 : 1 (3), 15 : 1 (4) и 20 : 1 (5) в CDCl_3 при 298 К. *a* — $\text{C}=\text{CH}-\text{O}-$; *b* — $\text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-$; *c* — $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$; *d* — $\text{CH}_3-\text{C}=$; *e* — $\text{Sn}-\text{CH}$; *g* — CH_2

вует о наличии в ЯГР-спектре сополимера двойных дублетов различной интенсивности, из которых более интенсивный дублет по значениям δ и Δ соответствует модельному соединению с параметрами $\delta=1,57$ и $\Delta=4,05$ мм/с. Этот факт подтверждает наличие циклических оловосодержащих фрагментов в макромолекулах сополимера БСД — ВА.

Образование циклических структур также подтверждают химические превращения — реакция щелочного гидролиза, в результате которой образуется карбоксилсодержащий сополимер с кислотным числом 440 мг КОН/г и полидибутилстанилоксан в виде нерастворимого порошкообразного продукта с содержанием Sn 56,4 %.

Для определения мольной доли циклических фрагментов $f_{\text{ц}}$ использовали экспериментальные данные зависимости нециклизованных звеньев $f_{\text{нц}}$ от степени превращения сополимеров при различных температурах (223, 233 и 243 К) и концентрации $[M]=1,0$ и $[\text{ДАК}]=0,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

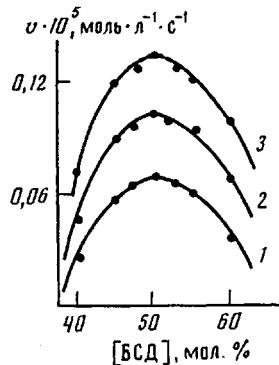
Значения $f_{\text{нц}}$ ($f_{\text{ц}}=1-f_{\text{нц}}$) находили из графической зависимости $f_{\text{нц}}$ от конверсии (рис. 2). Далее по уравнению $1/f_{\text{ц}}=1+[M]/K_{\text{ц}}$ ($K_{\text{ц}}$ — отношение констант скоростей реакций циклизации и линейного роста цепи) [8] определяли величины $K_{\text{ц}}$, равные 5,0 (223 К), 5,88 (233 К) и 6,66 (243 К) моль/л. По полученным значениям $K_{\text{ц}}$ при различных температурах из графической зависимости $\lg K_{\text{ц}} \rightarrow 1/T$ находили энергию активации реакции циклизации: $E_{\text{ак}}=27,33$ кДж/моль.

Из полученных данных следует, что БСД обладает большой склонностью к внутримолекулярной циклизации при его радикальной сополимеризации с ВА, предшествующей реакции роста цепи.

Можно полагать, что на протекание реакции в сторону образования циклов оказывает склонность сомономеров к координационному взаимодействию.

Константы комплексообразования K_p определяли по уравнению Кетелаара [9] на основании данных ПМР-спектров свободных БСД и ВА и их смесей при значительном избытке ВА по смещению хим. сдвигов протонов $\text{CH}_2 - \text{Sn}$ (рис. 3): $K_p=0,27 \pm 0,02$ л/моль.

Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации БСД с винилацетатом от состава мономерной смеси при суммарной концентрации мономеров $[M] = 0,6$ (1); 0,8 (2) и 1,0 моль/л (3)



Для определения вклада K_p в относительные реакционные способности мономеров использовали уравнение Келена – Тюдеша в виде

$$\eta = \left(K_p r_1 + \frac{r_2 / K_p}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2 / K_p}{\alpha}$$

На основании данных таблицы были рассчитаны значения $r_1' = r_1 K_p = 0,009$ и $r_2' = r_2 / K_p = 0,11$.

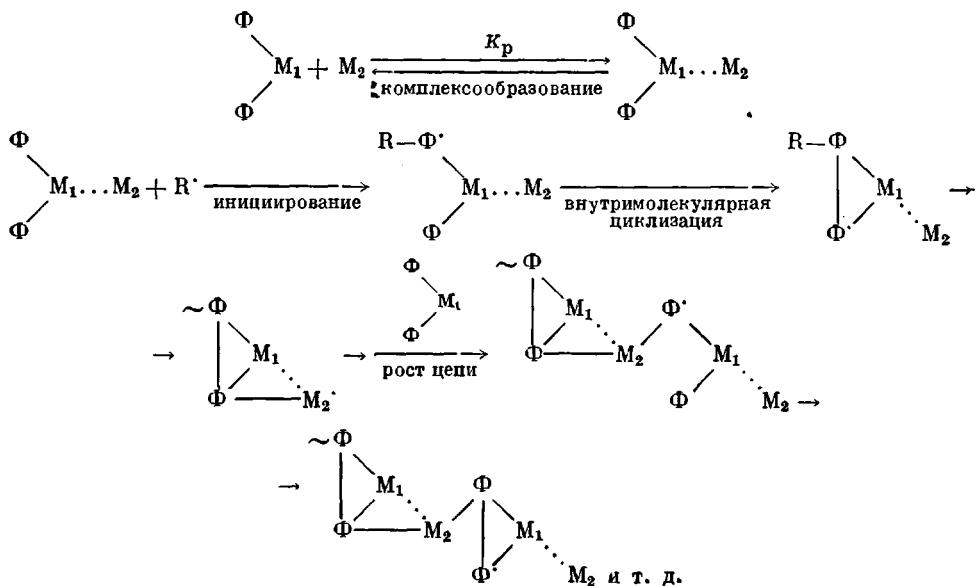
Для оценки количественного вклада комплексов в радикальные реакции роста цепи, прежде всего следует проанализировать положения максимумов на кривых зависимости скорости от концентрации и соотношения исходных мономеров.

Из характера кривых рис. 4 видно, что положения v_{\max} соответствуют эквимольному составу исходных мономеров и не зависят от суммарной концентрации.

Используя данные рис. 4 по графическим зависимостям скорости от [БСД] и k_{2c}/k_{21} [ДБСДМ]:[ВА] + k_{1c}/k_{12} от мольного соотношения мономеров находили значения отношений констант скоростей роста цепи с участием комплексно-связанных и свободных мономеров: $k_{1c}/k_{12} = 1,2$, $k_{2c}/k_{21} = 4,2$.

Полученные результаты позволяют предположить комплексно-радикальный механизм сополимеризации БСД (M_1) и ВА (M_2) с превалирующим эффектом внутримолекулярной циклизации M_1 на стадии роста макромолекулярной цепи.

Схемы реакций с участием бифункционального мономера можно представить в следующем виде:



Таким образом, можно заключить, что радикальная сополимеризация БСД с ВА протекает преимущественно по комплексному механизму с внутримолекулярной циклизацией БСД на стадии роста цепи и образованием сополимеров чередующегося состава, содержащих циклизованные и свободные метакрилатные фрагменты ($f_{\text{ц}}/f_{\text{вц}}=5,67$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рзаев З. М., Медякова Л. В., Мамедова С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 111.
2. Рзаев З. М., Брыксина Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 66. № 8. С. 1691.
3. Рзаев З. М., Гаджиев Т. А., Мамедова С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2386.
4. Мамедова С. Г., Рзаев З. М., Расулов Н. Ш., Ризаева С. З., Агаев У. Х. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 512.
5. Мамедова С. Г., Рзаев З. М., Гурбанов К. И. // Высокомолек. соед. А. Т. 28. № 4. С. 758.
6. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromol. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
7. Bledzki A. // Angew. Makromol. Chemie. 1981. B. 96. S. 141.
8. Matsumoto A., Ishido H., Oiwa M., Urushido K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 11. P. 3207.
9. Ketelaar J. A. A., Stolpe C., Goudsmit A., Dzculas W. // Rec. trav. chim. 1952. V. 7. № 10. P. 1104.

Институт хлорорганического
синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию:
12.VIII 1986

EFFECT OF INTERMOLECULAR COORDINATION IN RADICAL ALTERNATING CYCLOCOPOLYMERIZATION OF DI-*n*-BUTYLSTANNYL DIMETHACRYLATE WITH VINYL ACETATE

Mamedova S. G., Yusifov G. A., Rzaev Z. M., Rustamov F. B.

Summary

Regularities of radical copolymerization of di-*n*-butylstannyl dimethacrylate with vinyl acetate have been studied. The constants of copolymerization, cyclization and complex formation were determined. The quantitative contributions of cyclo- and complex formation into relative reactivities and chain propagation were calculated. Formation of cyclocopolymer was shown to proceed presumably following the complex mechanism with intramolecular cyclization of di-*n*-butylstannyl dimethacrylate on the stage of chain propagation and with formation of alternating copolymers.