ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXXI 1989 № 6

УДК 541.64:542.944

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА МЕХАНИЗМ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Смирнов А. И., Петрова Т. Л., Ратовский Г. В., Шиверновская О. А., Манцивода В. Б., Зубов В. П., Дерябина Г. И.

Проведено кинетическое изучение механизма чередующейся радикальной сополимеризации винилбутилового эфира с малеиновым ангидридом в растворителях с сильно отличающейся полярностью. Установлено, что, несмотря на значительное уменьшение концентрации донорно-акцепторного комплекса в зависимости от используемых растворителей, образование чередующегося сополимера происходит за счет присоединения комплекса мономеров к растущему макрорадикалу как в хлороформе, так и ацетонитриле. Показано, что механизм реакции роста цепи и реакционная способность мономеров определяется природой донорно-акцепторного взаимодействия мономеров.

В ряде работ [1, 2] по исследованию чередующейся сополимеризации было показано, что при образовании донорно-акцепторного (ДА) комплекса между мономерами существенно увеличивается реакционноспособность двойных связей каждого из мономеров. При этом высказывается предположение [1], что при достаточно высоких значениях констант равновесия K_p комплексов сополимеризация будет происходить путем присоединения комплексов мономеров к концам растущей полимерной цепи.

При исследовании низкотемпературной постполимеризации простых виниловых эфиров (ВЭ) с малеиновым ангидридом (МА) методом ЭПР и изучении комплексообразования мономеров в работе [3] было высказано предположение, что значительное влияние на реакционную способность и механизм чередующейся сополимеризации ВЭ с МА оказывает электронная структура и строение донорно-акцепторных комплексов, а не их термодинамические характеристики. Это было подтверждено при исследовании систем с участием МА и *пара*-замещенного виниларилового эфира [44]. Однако для более однозначного определения механизма реакции необходимо исследовать реакционноспособность мономеров при значительном изменении концентрации комплексов в реакционной смеси. С этой целью были изучены кинетические закономерности сополимеризации в системе МА – *н*-винилбутиловый эфир (ВБЭ) в среде растворителей с различной полярностью.

Исследование комплексообразования проводили на спектрометре «Specord UV-VIS». Константу K_p комплексов винилалкиловых эфиров с МА определяли как в работе [5] для растворов в циклогексане, хлороформе и ацетонитриле. Концентрацию эфиров варьировали от 1 до 4 моль/л при постоянном содержании МА (0,05 или 0,1 моль/л). Толщина поглощающего слоя изменялась от 0,05 до 0,02 см. Обработку экспериментальных данных осуществляли методом наименьших квадратов по программе регрессионного анализа.

ВЭ синтезировали (кроме товарных эфиров – винилэтилового и ВБЭ) и очищали по методике [5]. МА перекристаллизовывали из абсолютного хлороформа, сушили и подвергали вакуумной перегонке над P_2O_5 (т. пл. 52,8°). ДАК очищали перекристаллизацией из этанола (т. пл. 102°), растворители – по общепринятым методикам. Кинетику сополимеризации исследовали методом дилатометрии на начальных ста-

Таблица 1

Влияние диэлектрической проницаемости растворителей на $K_р$ донорно-акцепторного комплекса ВБЭ с МА

Растворитель	ξ	$K_р$, л/моль	$\varepsilon_{ДА}$, л/моль·см	Метод
Циклогексан [5]	2,0	0,22±0,02	671	УФ
Циклогексан [5]	2,0	0,25±0,02	–	ПМР
Хлороформ	4,7	0,10±0,03	880	УФ
Ацетонитрил	37,5	0,05±0,01	881	УФ
CCl_4 [7]	2,24	0,56	–	УФ
CCl_4	2,24	0,37	–	ПМР
Хлороформ [8]	4,7	0,27	–	УФ
Дихлорэтан	10,36	0,11	–	УФ

диях превращения в смеси растворителей хлороформ – ацетонитрил и в ацетонитриле при 60±0,1°. Полученные сополимеры осаждали и многократно промывали диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме до постоянного веса.

Известно, что на $K_р$ донорно-акцепторных комплексов оказывает влияние как диэлектрическая проницаемость растворителя, так и его способность к комплексообразованию с одним из компонентов. В связи с этим подбор растворителей основывался на анализе УФ-спектров исследуемых мономеров в среде циклогексана, хлороформа и ацетонитрила. Отсутствие признаков донорно-акцепторного взаимодействия в электронных спектрах МА и ВБЭ в указанных растворителях позволяет использовать их для изучения влияния полярности среды на процесс комплексообразования.

Исследование донорно-акцепторного взаимодействия в растворах циклогексана проведено ранее [5] с помощью УФ- и ПМР-спектроскопии.

Вид УФ-спектра и положение полосы поглощения донорно-акцепторного комплекса ВБЭ с МА не изменяется в исследуемых растворителях, что свидетельствует о нейтральном основном состоянии комплекса и указывает на несущественный вклад в его структуру формы с переносом заряда [6]. $K_р$ комплекса ВБЭ – МА уменьшается с повышением полярности среды, в то время как коэффициент экстинкции комплекса $\varepsilon_{ДА}$ практически не зависит от диэлектрической проницаемости ξ растворителя (табл. 1).

Ранее нами была предпринята попытка определения $K_р$ этого комплекса в среде хлороформа, дихлорэтана и ацетонитрила [5]. Графическое решение уравнения Кетелара приводило к прямолинейной зависимости, проходящей практически через начало координат, что, естественно, приводило к неопределяемым численным значениям $K_р$. Согласно работе [9], для определения $K_р$ и $\varepsilon_{ДА}$ комплекса ВБЭ с МА в хлороформе и ацетонитриле увеличивали концентрацию МА в 2 раза по сравнению с измерениями в работе [5]. Данные, полученные при изучении зависимости $K_р$ донорно-акцепторных комплексов от диэлектрической проницаемости растворителя, свидетельствуют о том, что увеличение полярности среды способствует смещению равновесия комплексообразования в сторону диссоциации комплекса. Уменьшение $K_р$ при переходе от циклогексана к хлороформу и ацетонитрилу указывает на образование комплекса с меньшей полярностью, чем исходные компоненты [6].

Приведенные значения $K_р$ комплекса ВБЭ – МА в работах [7, 8] носят противоречивый характер и не совпадают с величинами, определенными нами (табл. 1). Авторы работы [7] при исследовании зависимости $K_р$ от строения бутильного радикала в эфире в растворах в CCl_4 наблюдали увеличение $K_р$ в ряду ВБЭ<*изо*-ВБЭ<*трет*-ВБЭ. Возрастание $K_р$ объяснялось повышением электронной плотности на двойной связи эфира за счет увеличивающегося индукционного эффекта алкильного радикала. При этом $K_р$ для ВБЭ превышала определенное нами значение почти в 2,5 раза, что не может быть вызвано различным влиянием

Таблица 2

Характеристики ДА-комплексов простых виниловых эфиров с МА
(Растворитель циклогексан, 25°)

Эфир	I, эВ [12]	$\lambda_{макс}$, нм	$K_р$, л/моль	$\varepsilon_{ДА}$, моль/л·см
Винилэтиловый (ВЭЭ)	8,83	275	0,11±0,01	1150
Винил-*н*-пропиловый (*н*-ВПЭ)	8,75	275	0,15±0,01	761
Винил-*изо*-пропиловый (*изо*-ВПЭ)	–	275	0,18±0,01	616
ВБЭ	8,74	275	0,22±0,02	671
Винил-*изо*-бутиловый (*изо*-ВБЭ)	8,73	275	0,20±0,02	755

среды, так как ξ для CCl_4 и циклогексана приблизительно равны. В то же время значения $K_р$, определенные нами в растворах в циклогексане, с помощью УФ- и ПМР-спектроскопии, хорошо совпадают. Изменения $K_р$ в ряду изомерных ВБЭ не согласуются с данными работ [10, 11], в которых на основании анализа спектров ЯМР ^{13}C и ^{1}H и изучения комплексообразования винилалкиловых эфиров с соединениями Al показано уменьшение донорных свойств эфиров с увеличением разветвленности алкильного радикала. Такое изменение донорных свойств эфиров объясняется значительно большим влиянием стерического эффекта алкильного радикала, приводящего к уменьшению $\pi - p$-сопряжения двойной связи и кислорода, по сравнению с индукционным.

С целью подтверждения выдвинутых предположений о влиянии строения алкильного радикала на процесс комплексообразования были определены $K_р$ комплексов МА с винилалкиловыми эфирами (табл. 2).

Как и следовало ожидать $K_р$ незначительно уменьшается в ряду ВБЭ>*изо*-ВБЭ>*изо*-ВПЭ>*н*-ВПЭ>ВЭЭ. Эти данные свидетельствуют о том, что величины $K_р$ комплексов винилалкиловых эфиров с МА, определенные нами, более надежны.

Попытка оценить $K_р$ комплекса ВБЭ – МА в растворах CCl_4, хлороформа и дихлорэтана была предпринята и в работе [8]. Однако плохо подобранные условия эксперимента привели, на наш взгляд, к неверным результатам. При измерениях авторы использовали большую толщину поглощающего слоя (1 см). В связи с этим в области поглощения комплекса в суммарное оптическое поглощение вносили значительный вклад исходные компоненты и растворитель. Этим объясняется искаженный вид полосы переноса заряда, имеющий острый максимум [8] (нами получена широкая полоса поглощения комплекса [5]). Таким образом, данные Фуджимори с соавт. [8] вызывают сомнение, а использование этих величин для изучения влияния комплексообразования мономеров на их реакционную способность в сополимеризации является не корректным.

Полученные результаты показывают, что концентрация донорно-акцепторного комплекса ВБЭ – МА значительно уменьшается в растворах в ацетонитриле по сравнению с хлороформом. Если механизм реакции и реакционноспособность мономеров определяется термодинамическими характеристиками, то, естественно, должно наблюдаться изменение механизма чередующейся сополимеризации при использовании в качестве растворителя ацетонитрила по сравнению с хлороформом.

С этой целью было проведено кинетическое исследование реакции сополимеризации ВБЭ с МА в растворах в ацетонитриле и в смеси растворителей (хлороформ (85%) + ацетонитрил (15%)).

При радикальной сополимеризации ВБЭ с МА образуются чередующие сополимеры [5]. Изучение сополимеризации в массе методом ЭПР показало, что во всяком случае при низких температурах образование сополимеров протекает по комплексному механизму [3, 5]. Однако рассмотренная ранее информация носит качественный характер и ее экстра-

поляцию на более высокие температуры необходимо проводить с осторожностью.

Для определения механизма реакции роста цепи исследовалась зависимость скорости реакции $v_р$ от состава мономерной смеси при различных суммарных концентрациях мономеров $[М]_0$ в указанных растворителях. Как следует из рис. 1 и 2, максимальная скорость сополимеризации наблюдается при соотношении мономеров 1 : 1, и увеличение содержания одного из них приводит к снижению скорости реакции. Положение максимума $v_р$ в зависимости от мольной доли ВБЭ не изменяется при уменьшении $[М]_0$ от 1 до 0,25 моль/л в хлороформе и от 1,5 до 0,75 моль/л — в ацетонитриле. В случае использования ВБЭ доказано [5], что его сополимеризация с МА в отсутствие инициатора протекает с образованием чередующегося сополимера. Величина этого вклада, определенная при $[М]_0$=1 моль/л и эквимольном соотношении компонентов, составляет 0,48% от инициированной сополимеризации. В связи с незначительной скоростью спонтанной сополимеризации в условиях проведения инициируемой ее вклад при изучении кинетических закономерностей не учитывался. Полученные данные при изучении кинетики сополимеризации ВБЭ с МА как в хлороформе, так и в ацетонитриле позволяют предполагать, что возможна реакция роста цепи путем присоединения комплексов мономеров к растущему макрорадикалу.

$$\begin{aligned} &\sim ВБЭ^{\cdot} + МА \ldots ВБЭ \xrightarrow{k_{ДС}} \sim ВБЭ^{\cdot} \\ &\sim МА^{\cdot} + ВБЭ \ldots МА \xrightarrow{k_{АС}} \sim МА^{\cdot}, \end{aligned} \qquad (I)$$

где $k_{ДС}$ и $k_{АС}$ — константы скорости элементарных реакций присоединения комплекса к макрорадикалам, оканчивающихся звеном донорного и акцепторного мономера соответственно. Однако возможно и последовательное присоединение мономеров с равноценными константами перекрестного роста цепи

$$\begin{aligned} &\sim ВБЭ^{\cdot} + МА \xrightarrow{k_{ДА}} \sim МА^{\cdot} \\ &\sim МА^{\cdot} + ВБЭ \xrightarrow{k_{АД}} \sim ВБЭ^{\cdot}, \end{aligned} \qquad (II)$$

где $k_{ДА}$ и $k_{АД}$ константы скорости роста со свободными молекулами мономеров.

Для определения механизма роста цепи была использована кинетическая схема [13], согласно которой

$$v_р = \frac{v_и^{1/2}}{k_0^{1/2}} \frac{k_{АД}k_{ДА}\alpha}{k_{АД} + \alpha k_{ДА}}[М] + \frac{v_и^{1/2}}{k_0^{1/2}} \frac{(\alpha k_{ДА}k_{АС} + k_{АД}k_{ДС})K_\alpha}{k_{АД} + \alpha k_{ДА}}[М]^2,$$

где $\alpha = [А]/[Д]$.

Это соотношение, в случае чисто комплексного механизма, когда все константы кроме $k_{АС}$ и $k_{ДС}$ равны нулю, перестает выполняться. Уравнение скорости сополимеризации для этого случая имеет вид

$$v_р = \frac{v_и^{1/2}}{k_0^{1/2}} K(Rk_{АС} - (1 - R)k_{ДС})\alpha[М]^2, \qquad (1)$$

где $R = \frac{[\sim М_1^{\cdot}]}{[\sim М_1^{\cdot}] + [\sim М_2^{\cdot}]}$ — постоянная величина, или $v_р = b[М]^2$ или $v_р/[М] = b[М]$. Зависимость $v_р$ от $[М]^2$ или $v_р/[М]$ от $[М]$ при чисто комплексном механизме сополимеризации представляет прямую, экстраполирующуюся в начало координат [13].

Для построения графической зависимости (1) использовали экспериментальные данные, представленные на рис. 1 и 2. Независимо от соотношения мономеров в исходной смеси (α=0,43; 0,66; 1,0; 1,86 (растворитель хлороформ) и α=0,54; 1,0; 2,33 (растворитель ацетонитрил)), зависимость

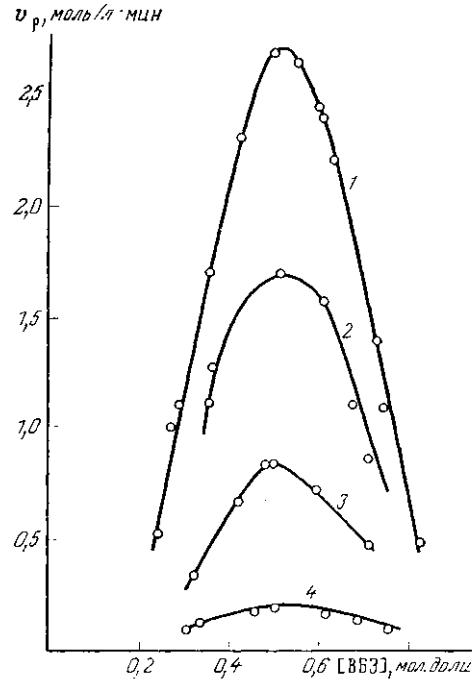

Рис. 1

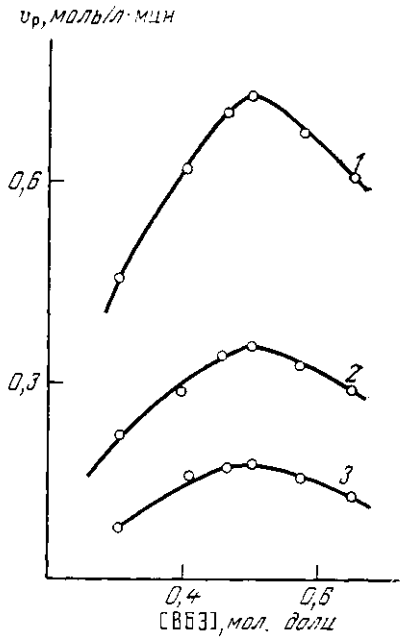

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ВБЭ с МА от состава исходной смеси при [ВБЭ]+[МА]=1,0 (*1*); 0,75 (*2*); 0,5 (*3*) и 0,25 моль/л (*4*). [ДАК]=$5\cdot10^{-3}$ моль/л; растворитель – хлороформ (85%)+ацетонитрил (15%)

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ВБЭ с МА от состава исходной смеси при [ВБЭ]+[МА]=1,5 (*1*); 1,0 (*2*) и 0,5 моль/л (*3*). [ДАК]=$5\cdot10^{-3}$ моль/л; растворитель – ацетонитрил

v_p/[ВБЭ] $-f$([ВБЭ]) представляет прямые, идущие в начало координат (рис. 3 и 4), что возможно в случае выполнения уравнения (1).

Полученные данные свидетельствуют об осуществлении роста цепи в исследуемой системе путем «гомополимеризации» комплекса мономеров как в хлороформе, так и ацетонитриле. Подтверждение комплексного механизма образования макромолекул можно получить при определении порядка реакции n по произведению концентрации мономеров.

Известно [14], что n по произведению концентраций мономеров при комплексном механизме чередующейся сополимеризации равен единице. Концентрацию эфира в мономерной смеси варьировали от 0,35 до 0,7 мол. долей при $[M]_0$=0,25–1 моль/л в хлороформе и от 0,3 до 0,65 мол. долей при $[M]_0$=0,75–1,5 моль/л в ацетонитриле. В исследуемой системе в обоих растворителях n по произведению концентрации мономеров в пределах ошибки эксперимента не зависит от соотношения мономеров в исходной смеси и равно 1±0,05.

Для определения возможного прохождения реакции роста цепи ВБЭ с МА через стадию комплексообразования радикал – мономер был рассчитан n по концентрации ВБЭ, поскольку в работе [15] полагают, что образование чередующихся сополимеров может определяться именно комплексообразованием макрорадикалов с мономерами, получающимися на стадии, предшествующей элементарному акту роста. В этом случае n по концентрации мономера при фиксированном α меняется от нуля до единицы, при свободномономерном присоединении он равен единице, а в случае гомополимеризации комплекса – двум. В нашем случае, несмотря на широкое изменение α, n по концентрации ВБЭ не изменяется и равен двум.

Результаты, полученные при расчете n по произведению концентрации мономеров и по концентрации ВБЭ, свидетельствуют о комплексном механизме реакции роста полимерной цепи в исследуемой смеси независимо от используемого растворителя.

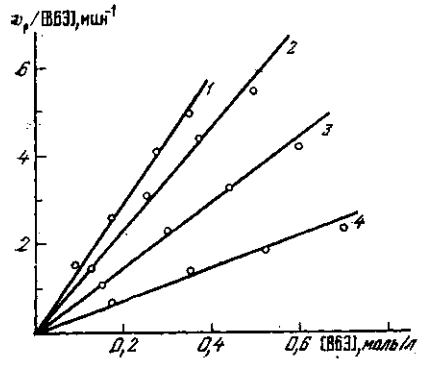

Рис. 3

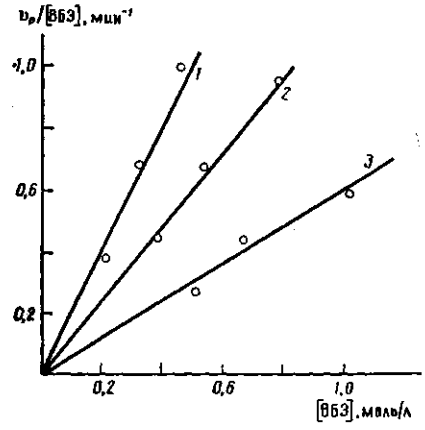

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость v_p/[ВБЭ] от концентрации ВБЭ при сополимеризации с МА при α=1,86 (*1*); 1,0 (*2*); 0,66 (*3*) и 0,43 (*4*). Растворитель – хлороформ (85%)+ацетонитрил (15%)

Рис. 4. Зависимость v_p/[ВБЭ] от концентрации ВБЭ при сополимеризации с МА при α=2,33 (*1*); 1,0 (*2*) и 0,54 (*3*). Растворитель – ацетонитрил

Таким образом, независимо от полярности растворителя в изученной системе образование чередующегося сополимера происходит за счет присоединения к растущему макрорадикалу комплексов мономеров (схема (I)). В соответствии с таким механизмом реакции наблюдается изменение скорости сополимеризации в зависимости от используемого растворителя. При эквимольном соотношении компонентов в смеси величина скорости реакции уменьшается в ~8 раз в ацетонитриле по сравнению со скоростью в хлороформе, что хорошо согласуется с изменением концентрации комплекса в мономерной смеси (K_p значительно меньше в ацетонитриле, чем в хлороформе (табл. 1)).

Фуджимори [16] также кинетически изучал механизм чередующейся сополимеризации ВБЭ с МА, согласно которому в реакции роста полимерной цепи участвуют не только комплексно-связанные мономеры, но и свободные. Однако автор указанной работы проводил исследования в среде чистого хлороформа, который является плохим растворителем для образовывающегося сополимера. В связи с этим изучение кинетических закономерностей проводилось в гетерогенных условиях, что, естественно, приводило к ошибкам при измерении скоростей и определении положения максимума на зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси. Кроме того, при довольно широком варьировании [M_0] (от 1,5 до 0,5 моль/л) автор наблюдал незначительное изменение положения $v_{макс}$ (на 0,07 мол. долей), причем в некоторых случаях оно выбиралось совершенно необоснованно.

Полученные нами данные являются более надежными, так как исследования проводились в гомогенных условиях за счет добавления в хлороформ небольших количеств ацетонитрила, и хорошо согласуются с данными низкотемпературной постполимеризации. Исходя из них можно заключить, что значительное уменьшение K_p в зависимости от используемого растворителя не оказывает влияния на механизм роста цепи по тому или иному пути.

При исследовании электронной структуры комплекса ВБЭ с МА нами в работе [3] было показано, что комплексообразование осуществляется за счет взаимодействия π-электронов высшей занятой молекулярной орбитали эфира с низшей вакантной орбиталью МА, которой является $2p_z$-орбиталь двойной связи. В случае ВБЭ в высшую занятую молекулярную орбиталь преобладающий вклад вносят π-электроны двойной связи эфира. Проведенное нами изучение электронной структуры комплексов показало, что донорно-акцепторные взаимодействия ВБЭ с МА осуществляются в основ-

ном за счет взаимодействий двойных связей мономеров. Для исследуемых комплексов растворитель не оказывает существенного влияния на природу взаимодействия. Отсюда следует, что перекрывание орбиталей двойных связей ВБЭ с МА при их комплексообразовании приводит к значительному возрастанию их реакционной способности в радикальной сополимеризации и соответственно увеличивает вклад присоединения комплексов в реакцию роста полимерной цепи.

Из полученных данных по исследованию влияния полярности среды на кинетические закономерности сополимеризации ВБЭ с МА, строения и электронной структуры комплексов следует, что механизм роста цепи и реакционная способность мономеров определяется в первую очередь природой донорно-акцепторного взаимодействия мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kokubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y.* // Macromolecules. 1968. V. 1. № 6. P. 482.
2. *Шанторович П. С., Сосновская А. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 11. С. 352.
3. *Смирнов А. И., Петрова Т. Л., Калабина А. В., Голубев В. Б., Зубов В. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 303.
4. *Смирнов А. И., Петрова Т. Л., Ратовский Г. В., Шиверновская О. А., Калабина А. В., Зубов В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 791.
5. *Смирнов А. И.* Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркут. ун-т. 1979. 179 с.
6. *Косовер Э. М.* Новые проблемы физической органической химии. М., 1969. С. 248.
7. *Hallensleben M. L.* // Makromolek. Chem. 1970. B. 144. S. 267.
8. *Fujimori K., Wichramasinghe N. A.* // J. Nat. Sci. Counc. Sri Lanka. 1979. V. 7. № 1. P. 45.
9. *Deranleau D. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 15. P. 4044.
10. *Бжезовский В. М.* Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркут. ун-т, 1976. С. 154.
11. *Juki H., Natada M., Takeshita M.* // J. Polymer Sci. A. 1969. V. 1. № 7. P. 667.
12. *Трофимов Б. А., Мельдер У. Х., Пиквер Р. И., Вялых Е. П., Недоля Н. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 12. С. 2731.
13. *Стояченко И. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П.* М., 1979. 15 с.— Деп. в ВИНИТИ 4.05.79, № 1559.
14. *Спирин Ю. Л., Яцимирская Т. С.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 755.
15. *Кузнецов А. А., Новиков С. Н., Праведников А. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2390.
16. *Fujimori K.* // Polymer Bull. 1985. № 13. P. 459.

Иркутский государственный университет им. А. А. Жданова

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 16.XII.1987

STUDY OF THE MEDIUM POLARITY EFFECT ON THE MECHANISM OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF VINYLBUTYL ETHER WITH MALEIC ANHYDRIDE

Smirnov A. I., Petrova T. L., Ratovskii G. V., Shivernovskaya O. A., Mantsivoda V. B., Zubov V. P., Deriabina G. I.

Summary

Mechanism of alternating copolymerization of vinylbutyl ether with maleic anhydride in solvents of essentially different polarity has been studied by kinetic method. Despite the essential decrease of the concentration of the donor-acceptor complex in some solvents the formation of the alternating copolymer was found to proceed as a result of addition of the monomers complex to the growing macroradical both in chloroform and acetonitrile. Mechanism of the chain propagation reaction and reactivity of monomers are shown to depend on the nature of the donor-acceptor interaction of monomers.