

УДК 541.64

© 1991 г. С. Г. Мамедова, А. С. Мамедов, Л. В. Медякова,  
З. М. Раев

**КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ ЦИКЛОСОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
АЛЛИЛАКРИЛ(МЕТАКРИЛ)АТОВ  
С ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫМИ СОМОНОМЕРАМИ**

Выявлены некоторые особенности радикальной сополимеризации бифункциональных мономеров акрилового ряда с мономерами акцепторного или донорного характера (малеиновый ангидрид, стирол и винилацетат). Показано, что аллилакрил(метакрил)аты проявляют склонность к комплексообразованию с указанными сомономерами и к циклизации в реакциях образования сополимеров циклической структуры. На основании данных кинетических и спектральных исследований установлено, что комплексообразование является основным фактором, обеспечивающим протекание реакции на стадии чередующейся циклосополимеризации с образованием сополимеров, содержащих лактонные и линейно-ненасыщенные фрагменты в макромолекулярной цепи.

Радикальная циклонополимеризация бифункциональных мономеров, содержащих две кратные связи различной природы, в частности аллиловых эфиров непредельныхmono- и дикарбоновых кислот, изучена достаточно подробно [1–3]. Между тем исследованию радикальной сополимеризации мономеров этого ряда посвящены немногие работы [4, 5], причем без учета влияния комплексообразования на реакции циклизации и чередующегося роста цепи.

Цель настоящей работы – выявление роли мономерных комплексов с переносом заряда (КПЗ) в радикальной чередующейся циклосополимеризации аллилакрилата и аллилметакрилата (АМА) с малеиновым ангидридом (МА), стиролом и винилацетатом методами кинетических и спектральных исследований, результаты которых призваны сыграть конкретную роль в решении проблемы синтеза светочувствительных полифункциональных полимеров с направленно регулируемым составом, строением и свойствами.

Аллилакрилат и АМА синтезировали реакцией этерификации акриловой и метакриловой кислот аллиловым спиртом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и очищали двукратной перегонкой в умеренном вакууме в атмосфере азота. Аллилакрилат – т. кип. 47°/5,33 кПа,  $n_D^{20}=1,4325$ ,  $d_4^{20}=0,9444$  (по лит. данным [6], т. кип. 47°/5,33 кПа,  $n_D^{20}=1,4320$ ,  $d_4^{20}=0,9441$ ; АМА – т. кип. 53°/7,9 кПа,  $n_D^{20}=1,4350$ ,  $d_4^{20}=0,9342$  (по лит. данным [7], т. кип. 67°/6,66 кПа,  $n_D^{20}=1,4358$ ,  $d_4^{20}=0,9335$ ). Чистоту полученных мономеров контролировали методами ГЖХ и масс-спектроскопии.

МА, стирол и винилацетат очищали по общепринятым методикам: МА – т. пл. 52,8°; стирол – т. кип. 25,5°/0,67 кПа,  $n_D^{20}=1,5468$ ,  $d_4^{20}=0,9058$ ; винилацетат – т. кип. 73°,  $n_D^{20}=1,3958$ ,  $d_4^{20}=0,9342$ .

Образование КПЗ фиксировали методом ПМР на приборе «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 МГц. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20.

Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрическим методом. В качестве объемного инкремента для обработки экспериментальных данных использовали коэффициент контракции, определяющий степень изменения объема реакционной смеси при данной температуре в результате превращения мономеров в сополимер:  $K=(1/\rho_m-1/\rho_c)/1/\rho_m$ , где  $\rho_m$  и  $\rho_c$  – соответственно плотности исходной реакционной смеси и сополимера, г/см<sup>3</sup>. Для актов сополимеризации в изученных системах использовали следующие значения  $K$ : 0,312–0,340 (аллилакрилат – МА); 0,500–0,515 (АМА – МА); 0,462–0,468 (АМА – стирол); 0,289–0,293 (АМА – винилацетат).

Количественное определение общей ненасыщенности проводили методом Кноппе [8], содержание аллильных фрагментов – по методике [9], и по разности между ними находили содержание винильных связей в боковых группах сополимеров.

Сополимеризацию осуществляли в среде МЭК в присутствии ДАК, в атмосфере азота. Сополимеры выделяли переосаждением из раствора метанолом, очищали

двукратным переосаждением в системе ацетон (растворитель) – метанол (осадитель) и промывкой эфиром. После сушки в вакууме при 40° полученные белые порошкообразные сополимеры имели следующие характеристики.

**Сополимер аллилакрилат – МА:** т. размягч. 204–209°,  $[\eta]$  в МЭК при 20° 0,11 дЛ/г, кислотное число (КЧ) 516 мг КОН/г, непредельность 15,68%.

ИК-спектр (пленка), см<sup>-1</sup>:  $\nu_{C=C}$  1645;  $\nu_{C=O}$  (сложноэфирые) 1720;  $\nu_{C=O}$  (ангидридные) 1780, 1870;  $\nu_{C=O}$  (лактонные) 1750;  $\nu_{C-O-C}^{ac}$  1160–1190;  $\nu_{C-O-C}^{sim}$  940;

$\delta_{C-H}^{nn}$  (в  $CH_2=CH-CH_2-$ ) 990;  $\delta_{C-H}^{nn}$  (в  $CH_2=CH-$ ) 820;  $\nu_{C-H}$  (в  $CH_2=CH-CH_2-$ ) 3030, 3100.

**Сополимер АМА – МА:** т. размягч. 190–195°,  $[\eta]$  в МЭК при 20° 0,16 дЛ/г КЧ 505 мг КОН/г, непредельность 16,4%.

ИК-спектр, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{C=C}$  1650;  $\nu_{C=O}$  (сложноэфирые) 1725;  $\nu_{C=O}$  (ангидридные) 1780, 1875;  $\nu_{C=O}$  (лактонные) 1750;  $\nu_{C-O-C}^{ac}$  1150–1180;  $\nu_{C-O-C}^{sim}$  935;  $\delta_{CH_3}^{sim}$  1395;

$\delta_{CH_3}^{ac}$  1460;  $\nu_{CH_3}^{sim}$  2940, 2970;  $\nu_{C-H}$  (в  $CH_2=CH-CH_2-$ ) 3000, 3030, 3100;  $\delta_{C-H}^{nn}$  (в  $CH_2=C(CH_3)-$ ) 815;  $\delta_{C-H}^{nn}$  (в  $CH_2=CH-CH_2-$ ) 990.

**Сополимер АМА – стирол:** т. размягч. 125–130°,  $[\eta]$  в МЭК при 20° 0,29 дЛ/г, непредельность 17,6%.

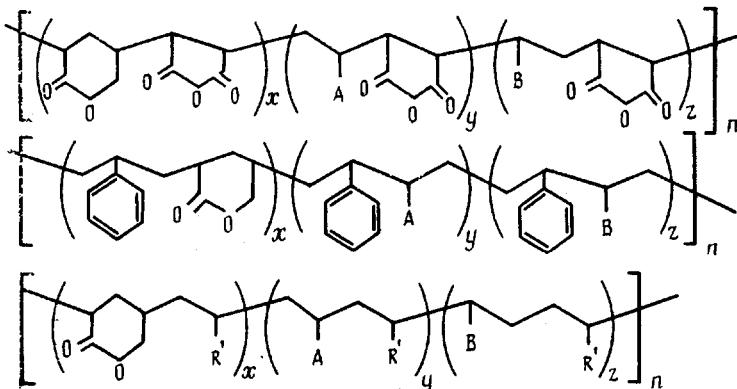
ИК-спектр, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{C=C}$  1650;  $\nu_{C=O}$  (сложноэфирые) 1725;  $\nu_{C=O}$  (лактонные) 1755;  $\nu_{C-O-C}^{ac}$  1145–1170;  $\nu_{C-O-C}^{sim}$  945;  $\delta_{CH_3}^{sim}$  1400;  $\delta_{CH_3}^{ac}$  1455;  $\nu_{C-H}$  (в  $CH_2=CH-CH_2-$ ) 2980, 3025, 3080;  $\delta_{C-H}^{nn}$  (в  $CH_2=C(CH_3)-$ ) 820;  $\delta_{C-H}^{nn}$  (в  $CH_2=CH-CH_2-$ ) 985;  $\delta_{CH_3}$  (в  $C_6H_5$ ) 700, 1600.

**Сополимер АМА – винилацетат:** т. размягч. 115–120°,  $[\eta]$  в МЭК при 20° 0,20 дЛ/г, непредельность 30,2%.

ИК-спектр, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{C=C}$  1650;  $\nu_{C=O}$  (сложноэфирые) 1730;  $\nu_{C=O}$  (лактонные) 1770;  $\nu_{C-O-C}^{ac}$  1150–1175;  $\nu_{C-O-C}^{sim}$  935;  $\delta_{CH_3}^{sim}$  1390;  $\delta_{CH_3}^{ac}$  1450,  $\nu_{C-H}$  (в  $CH_2=CH-CH_2-$ ) 2940, 2980, 3080,  $\delta_{C-H}^{nn}$  (в  $CH_2=C(CH_3)-$ ) 850,  $\delta_{C-H}^{nn}$  (в  $CH_2=CH-CH_2-$ ) 935, 985.

Известно [10, 11], что структура полимеров аллиловых эфиров акриловой (метакриловой) кислоты на ранних стадиях полимеризации, когда присутствие звеньев с поперечными связями незначительно, характеризуется наличием фрагментов линейного и циклического строения ( $\gamma$ - и  $\delta$ -лактоны).

Образование аналогичных циклических структур в чередующихся сополимерах аллилакрилата (АМА) с МА, стиролом и винилацетатом, синтезированных в широком интервале соотношений сомономеров (таблица), подтверждено методами химического анализа и спектральными данными



A =  $COOCH_2CH=CH_2$ , B =  $CH_2COOCR=CH_2$ , R = H,  $CH_3$ ,  $R' = COOCH_3$

**Сополимеризация аллилакрил(метакрил)атов ( $M_1$ ) с малеиновым ангидридом, стиролом и винилацетатом ( $M_2$ ). Растворитель — МЭК, инициатор ДАК (3,1–3,9)·10<sup>-3</sup> моль/л,  $[M] = 0,7$ –2,3 моль/л, 60°**

[ $M_1$ ] в исходной реакционной смеси, мол. %	КЧ*, мг KOH/г	Состав сополимера, мол. %		Молярная доля структурных звеньев в сополимерах $f^{**}$				$k_{11}/k_{12}^{***}$ , моль <sup>-1</sup>
		[ $m_1$ ]	[ $m_2$ ]	$f_a$	$f_b$	$f_l$	$f_c$	
<b>Аллилакрилат – МА</b>								
70	480	54,9	45,1	0,064	0,092	0,156	0,844	3,72
50	516	51,5	48,5	0,057	0,100	0,157	0,843	6,21
30	542	49,0	51,0	0,052	0,119	0,171	0,829	7,80
<b>АМА – МА</b>								
70	495	50,5	49,5	0,059	0,092	0,151	0,849	3,68
50	505	49,5	50,4	0,051	0,113	0,164	0,836	5,97
30	520	46,1	53,9	0,043	0,124	0,167	0,833	8,05
<b>АМА – стирол</b>								
70	—	54,3	45,7	0,158	0,021	0,179	0,821	4,59
50	—	52,8	47,2	0,144	0,032	0,176	0,824	5,27
30	—	50,1	48,9	0,122	0,053	0,175	0,825	7,40
<b>АМА – винилацетат</b>								
70	—	53,4	46,6	0,131	0,160	0,291	0,709	1,68
50	—	50,5	49,5	0,126	0,176	0,302	0,698	2,80
30	—	48,7	51,3	0,100	0,181	0,281	0,719	4,12

\* Кислотные числа для чередующихся сополимеров аллилакрилата (АМА) с МА состава 1 : 1 соответственно равны 533 и 499 мг KOH/г.

\*\*  $f$  — доли аллильного  $f_a$ , винильного  $f_b$ , линейного  $f_l = f_a + f_b$  и циклического  $f_c$  фрагментов.

\*\*\* Вычислены по формуле  $k_{11}/k_{12} = [M_2]f_{11}/f_l$  при  $[M_2] = 0,69$ –1,61 моль/л.

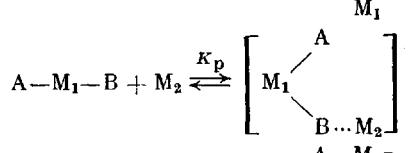
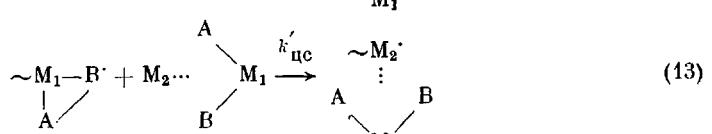
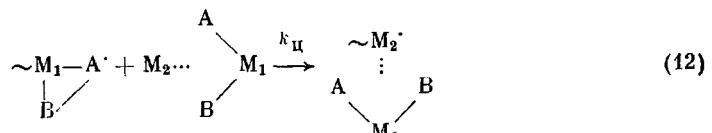
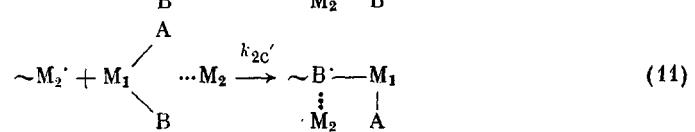
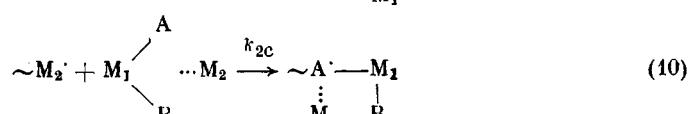
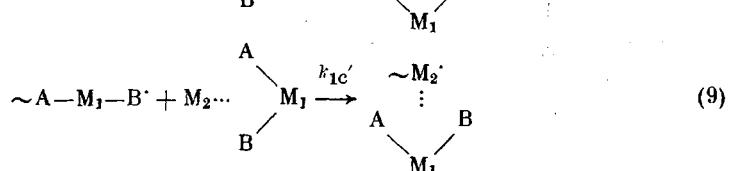
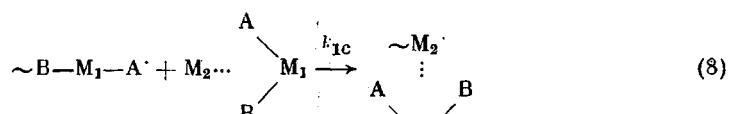
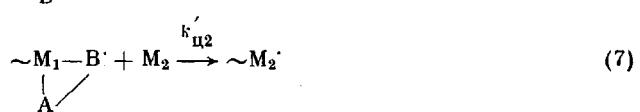
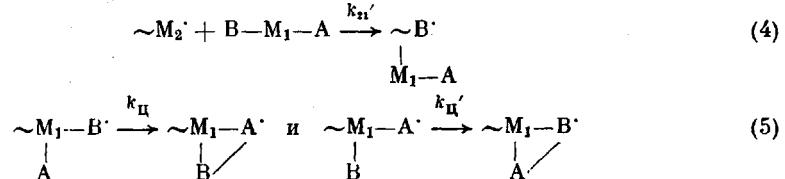
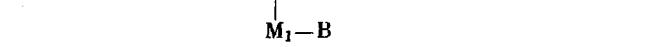
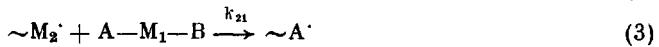
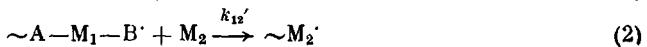
В ИК-спектрах ПАМА и его сополимеров с МА, стиролом и винилацетатом наряду с полосой поглощения при 1725 см<sup>-1</sup>, характерной для сложноэфирной группы С=О, появляется пик при 1755 см<sup>-1</sup>, который может быть отнесен к карбонильной группе в пяти- и шестичленных циклических лактонах.

Что касается неплоскостных деформационных колебаний ( $\delta_{\text{с-н}}$ <sup>пп</sup>) акрильной и аллильной группы, то в спектре гомополимера АМА полоса поглощения  $\delta_{\text{с-н}}$ <sup>пп</sup> акрильного фрагмента (815 см<sup>-1</sup>) полностью исчезает, тогда как интенсивный пик при 986 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{с-н}}$ <sup>пп</sup> в  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ) сохраняется. Из сравнения аналогичных областей поглощения сополимеров АМА–МА и АМА–винилацетат видно, что здесь имеют место малоинтенсивные пики при 815 и 985 см<sup>-1</sup>, причем пик при 815 см<sup>-1</sup> выражен более четко. Противоположное наблюдается в спектре сополимера АМА–стирол, в котором имеется интенсивный пик при 986 см<sup>-1</sup>, а полоса поглощения 815 см<sup>-1</sup> почти полностью исчезает.

Хорошая растворимость синтезированных сополимеров на ранних стадиях процесса (выход ≤10–15%) в обычных органических растворителях, значительное снижение непредельности по сравнению с теоретическим свидетельствуют о циклонеином строении сополимеров, отличающихся характером ненасыщенных боковых групп: в сополимерах аллилакрилат (АМА) – МА и АМА – винилацетат – это в основном винильные, а в АМА – стирол – аллильные группировки.

Известная на сегодня кинетическая схема чередующейся сополимеризации [12], предполагающая участие как свободных мономеров, так и

их КПЗ в элементарных актах роста, в случае бифункциональных мономеров ( $\text{A}-\text{M}_1-\text{B}$ ) должна учитывать стадию внутримолекулярной циклизации, а следовательно, возможность участия в реакции роста радикалов линейного и циклического строения



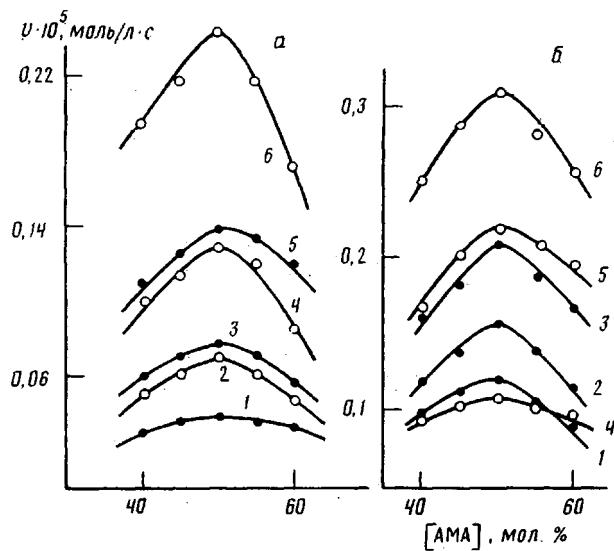


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации от состава реакционной смеси и суммарной концентрации мономеров в различных системах. а — AMA — MA (1, 3, 5),  $[M]=0,7$  (1), 1,0 (3) и 1,3 моль/л (5); аллилакрилат — MA (2, 4, 6),  $[M]=1,0$  (2), 1,3 (4) и 1,6 моль/л (6). б — AMA — стирол (1—3),  $[M]=1,7$  (1), 2,0 (2) и 2,3 моль/л (3); AMA — ВА (4—6),  $[M]=0,7$  (4); 1,0 (5) и 1,3 моль/л (6)

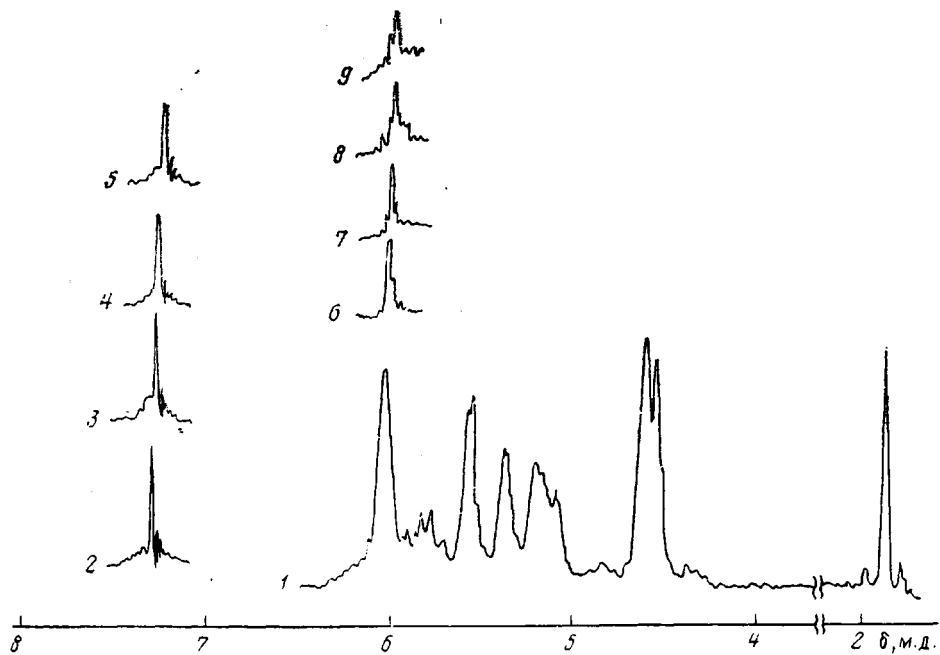


Рис. 2. ПМР-спектры AMA (1), MA (2), а также смесей AMA — MA и AMA — стирол.  $[AMA] : [MA] = 10, 20, 30$  (3—5) и [стирол] : [AMA] = 5, 10, 15, 20 (6—9)

Одной из особенностей чередующейся сополимеризации с участием КПЗ является экстремальный характер зависимости скорости сополимеризации от состава реакционной смеси. Как следует из рис. 1, такая зависимость имеет место в изученных системах в интервале 30—70 мол. % электроноакцепторного сомономера в исходной смеси.

Межмолекулярное комплексообразование подтверждено данными ПМР свободных мономеров и их смесей при значительном избытке электроноакцепторного сомономера (рис. 2), на основании которых определены равновесные константы комплексообразования:  $K_v = 0,22 \pm 0,02$ ;  $0,11 \pm 0,02$  и

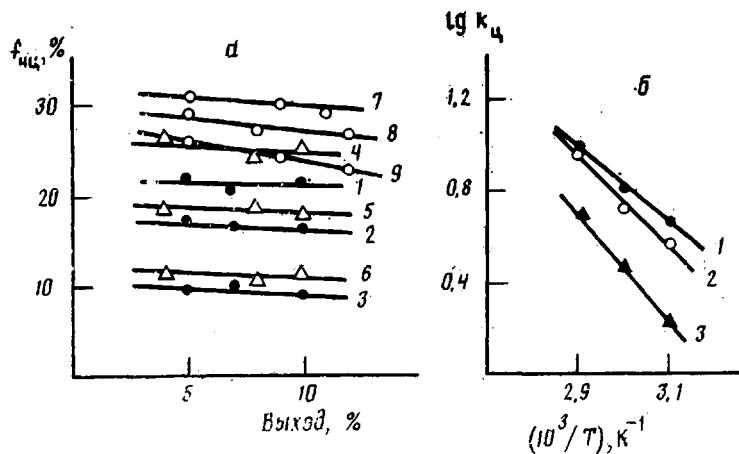


Рис. 3. Зависимость содержания нециклизованных звеньев в сополимерах АМА – МА (1–3), АМА – стирол (4–6) и АМА – винилацетат (7–9) от выхода сополимера при 50° (1, 4, 7), 60° (2, 5, 8) и 70° (3, 6, 9) (а), а также зависимость  $\lg k_{ci}$  от  $(10^3/T)$  для нахождения энергии активации реакции циклизации  $E_{aci}$  при сополимеризации АМА с МА (1), стиролом (2) и винилацетатом (3) (б)

$0,25 \pm 0,02$  л/моль соответственно для комплексов АМА...стирол, АМА...МА и АМА...винилацетат.

Для количественной характеристики реакций с участием циклических и линейных макрорадикалов в изученных системах мономеров использовали эффективное отношение константы скорости внутримолекулярной реакции циклизации к константе скорости бимолекулярной реакции роста цепи, приводящей к образованию линейного радикала (таблица).

Из приведенных в таблице значений отношений  $k_{ci}/k_{12}$  следует, что с увеличением концентрации сомономера  $M_2$  в исходной смеси склонность в циклизации аллилакрил(метакрил)атов увеличивается по сравнению с их циклизацией в условиях гомополимеризации:  $k_{ci}$  для ПАМА составляет 2,42 моль/л [10].

Энергии активации реакции циклизации  $E_{aci}$ , найденные из аррениусской зависимости  $\lg k_{ci} = 1/T$  (рис. 3), сопоставимы с энергией активации элементарной реакции роста цепи и очевидно влияние характера винильного сомономера на их величины:  $E_{aci}=28,89; 28,67; 38,26$  и  $40,22$  кДж/моль соответственно в системах аллилакрилат – МА, АМА – МА, АМА – стирол и АМА – винилацетат.

Таким образом, одной из возможностей воздействия на механизм реакции роста с заданным соотношением линейных и циклических фрагментов помимо изменения соотношения компонентов является подбор сомономера  $M_2$ , что подтверждается довольно хорошей корреляцией найденных значений  $k_{ci}/k_{12}$ ,  $E_{aci}$  с содержанием циклических структур в сополимерах АМА с МА, стиролом и винилацетатом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крац Э. О., Новичкова Л. М., Бондарева Н. С., Покровский Е. И., Ростовский Е. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 16. № 2. С. 105.
2. Urushido K., Matsumoto A., Oiwa M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 6. P. 1771.
3. Yokota K., Kaneko N., Iwata J., Komura K., Takada Y. // Polymer J. 1979. V. 11. № 12. P. 929.
4. Matsumoto A., Aso T., Tanaka S., Oiwa M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 9. P. 2357.
5. Jacger W., Hahn M., Wandrey Ch., Seehaus F., Reinisch G. // Macromolec. Sci. A. 1984. V. 21. № 5. P. 593.
6. Потехин А. А. Свойства органических соединений. Л., 1984. С. 330.
7. Химический энциклопедический словарь/Под ред. Крупинца И. Л. М., 1983. С. 25.
8. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М., 1962. С. 84.

9. Гиндин Л., Медведев С., Флешлер Е. // Журн. общей химии. 1949. Т. 19. С. 1696.
10. Rätzsch M., Stephan L. // Plast und Kautschuk. 1971. В. 18. № 8. S. 561.
11. Matsumoto A., Ishido H., Oiwa M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 11. P. 3207.
12. Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1608.
13. Ketelaar J. A. A., Stolpe C., Goudsmit A., Dzcuas W. // Recueil trav. chim. 1952. V. 71. № 10. P. 1104.

Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
16.10.90

**[S. G. Mamedova], A. S. Mamedov, L. V. Medyakova, Z. M. Rzaev**

**COMPLEX-RADICAL CYCLOCOPOLYMERIZATION  
OF ALLYLACRYL (METH)ACRYLATES WITH DONOR-ACCEPTOR  
COMONOMERS**

**S u m m a r y**

Some features of radical copolymerization of bifunctional acrylic monomers with acceptor or donor monomers (maleic anhydride, styrene and vinyl acetate) have been studied. Allylacryl (meth)acrylates are shown to be capable to complex formation with such comonomers and to cyclization in reaction of formation of copolymers of the cyclolinear structure. The data of kinetic and spectral studies point out the complex formation as a main factor providing the reaction proceeding on the stage of alternating cyclopolymerization with formation of copolymers containing lactone and linear unsaturated fragments in the macromolecular chain.