

УДК 541.64

© 1991 г. [С. Г. Мамедова], С. А. Рзаева, Л. В. Медякова, З. М. Рзаев

***цис-транс-ИЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ
В КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛАЛЛИЛМАЛЕАТ(ФУМАРАТ)ОВ***

С учетом влияния *цис-транс*-эффекта обсуждены закономерности комплексно-радикальной циклосополимеризации метилаллиловых эфиров малеиновой и фумаровой кислот с малеиновым ангидридом и стиролом. Зафиксировано различное поведение фумаровой и малеиновой кратных связей в реакциях комплексообразования и циклизации. Установлено, что синтезированные чередующиеся циклонейные сopolимеры отличаются содержанием и строением циклических фрагментов в макромолекуле, а также характером ненасыщенности боковых реакционноспособных групп.

Аллилалкиловые эфиры непредельных дикарбоновых кислот, относящиеся к типу бифункциональных мономеров с разноименными кратными связями донорно-акцепторного типа, легко вступают в радикальную гомо- и сополимеризацию с образованием полифункциональных макромолекул циклонейной структуры.

Механизм радикальной гомо- и сополимеризации трактуется в основном с позиции склонности бифункциональных мономеров к циклообразованию на стадии роста цепи без учета донорно-акцепторных взаимодействий π -электронов двойных связей мономеров меж- и внутримолекулярного характера [1–3].

Ранее [4, 5] на примерах радикальной чередующейся сополимеризации аллиловых эфиров малеиновой и α -(N-малеимид)уксусной кислот была показана возможность реализации преимущественно «комплексного» механизма реакции роста цепи и образования ненасыщенных сополимеров, содержащих циклические фрагменты в макромолекулярной цепи.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей комплексно-радикальной сополимеризации аллиловых эфиров фумаровой (*транс*-МАФ) и малеиновой (*цис*-МАМ) кислот с малеиновым ангидридом (МА) и стиролом с учетом влияния внутри- и межмолекулярного комплексообразования на механизм радикальных реакций роста цепи и циклообразования в зависимости от природы как бифункционального, так и монофункционального мономера, а также синтез полифункциональных пленкообразующих полимеров, чувствительных к различным видам излучения.

транс-МАФ и *цис*-МАМ синтезировали обработкой МА большим избытком сухого метанола с последующей изомеризацией полученного монометилмалеата в присутствии тиомочевины (5–8%) и этерификацией монометилфумарат (малеат)ов аллиловым спиртом по методике [6]. *транс*-МАФ и *цис*-МАМ после очистки двукратной перегонкой в вакууме имели следующие характеристики. *транс*-МАФ: т. кип. 374–375 К/0,67 кПа, $d_4^{20}=1,0954$, $n_D^{20}=1,4635$ (по лит. данным [7] т. кип. 346 К/0,266 кПа, $d_4^{30}=1,1000$, $n_D^{22,5}=1,4600$). *цис*-МАМ: т. кип. 385–387 К/0,67 кПа, $d_4^{20}=1,1001$, $n_D^{20}=1,4560$ (по лит. данным [8] т. кип. 371 К/1,066 кПа, $d_4^{30}=1,0991$, $n_D^{20}=1,4571$). Чистоту полученных мономеров контролировали методом ГЖХ.

МА и стирол очищали по общепринятой методике: МА — т. пл. 325,8 К; стирол — т. кип. 298,6 К/0,67 кПа, $d_4^{20}=0,9058$.

Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрическим методом. В качестве объемного инкремента для обработки экспериментальных данных использовали коэффициент контракции $K=(1/\rho_m-1/\rho_{\text{соп}})/1/\rho_m$, где ρ_m и $\rho_{\text{соп}}$ — соответственно плотности исходной смеси мономеров и сополимера, $\text{г}/\text{см}^3$; для изученных систем мономеров он составил 0,22 (МАФ – МА) и 0,25 (МАМ – МА).

Значение $\rho_{\text{соп}}$ при различных соотношениях и суммарных концентрациях мономеров определяли экспериментально для каждого опыта по сополимеризации.

Константы сополимеризации рассчитывали методами Келена – Тюдеша [9] (r_1 и r_2) и Зайнера – Литта [10] (r_{1c} , r_{1c_1} , r_{1c_2}).

Количественное определение общей ненасыщенности осуществляли методом Кноппе [11], а содержание аллильных двойных связей – по методике [12]. По разности находили содержание винильных связей в боковых группах полимеров.

Сополимеризацию проводили в среде бензола в присутствии ДАК (0,5%). Образовавшиеся сополимеры выделяли из раствора переосаждением *n*-гексаном, очищали многократной промывкой гексаном и серным эфиром и сушили в вакууме при 303 К до постоянной массы.

Сополимер МАФ – МА: т. размягч. 311–315 К, $[\eta]$ в МЭК при 298 К 0,15 дL/g; кислотное число (КЧ) 425 мг КОН/г. Непредельность, мол. %: общая – 56,0; «аллильная» – 10,6; «винильная» – 45,4. Выход 68%.

ИК-спектр (пленка), см⁻¹: $\nu_{\text{C=O}}$ (сложнозефирные) 1720; $\nu_{\text{C=O}}$ (ангидридные) 1780, 1870; $\nu_{\text{C=C}}(-\text{CH=CH}-)$ 1650; $\nu_{\text{C-O-C}}^{\text{ac}}$ 1180, 1270; $\nu_{\text{C-O-C}}^{\text{сим}}$ 950, ν_{CH_3} 1440; ν_{CH_3} 2900, $\delta_{\text{CH}^{\text{пп}}}^{\text{пп}}$ (в $\text{CH}_2=\text{CH}-$) 995 (малоинтенсивный); $\delta_{\text{CH}^{\text{пп}}}^{\text{пп}}$ (в *транс*- $-\text{CH=CH}-$) 785; $\nu_{\text{C-H}}$ (в *транс*- $-\text{CH=CH}-$) 3060.

Сополимер МАМ – МА: т. размягч. 317–320 К, $[\eta]$ в ацетоне при 298 К 0,12 дL/g. КЧ 422 мг КОН/г. Непредельность, мол. %: общая 29,0; «аллильная» 8,0; «винильная» 24,0. Выход 69%.

ИК-спектр (пленка), см⁻¹: $\nu_{\text{C=O}}$ (сложнозефирные) 1720; $\nu_{\text{C=O}}$ (ангидридные) 1780, 1840; $\nu_{\text{C=C}}(-\text{CH=CH}-)$ 1645; $\nu_{\text{C-O-C}}^{\text{ac}}$ 1185–1275; $\nu_{\text{C-O-C}}^{\text{сим}}$ 945; ν_{CH_3} 1440; ν_{CH_3} 2950; $\delta_{\text{CH}^{\text{пп}}}^{\text{пп}}$ (в $\text{CH}_2=\text{CH}-$) 1000 (малоинтенсивный); $\delta_{\text{CH}^{\text{пп}}}^{\text{пп}}$ (в *цик*- $\text{CH=CH}-$) 1400; $\nu_{\text{C-H}}$ (в *цик*- $-\text{CH=CH}-$) 3040.

Сополимер МАФ – стирол: т. размягч. 378–383 К, $[\eta]$ в ДМФА при 298 К 0,33 дL/g. Непредельность, мол. %: общая – 65; «аллильная» – 40,9; «винильная» – 24,1. Выход 72%.

ИК-спектр (пленка), см⁻¹: $\nu_{\text{C=O}}$ (сложнозефирные) 1720; $\nu_{\text{C=O}}$ (лактонные) 1740 и 1780; $\nu_{\text{C=C}}(\text{CH}_2=\text{CH}-)$ 1630; $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{ac}}$ 1450; $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{сим}}$ 2950; $\delta_{\text{CH}^{\text{пп}}}^{\text{пп}}$ (в *транс*- $-\text{CH=CH}-$) 770; δ_{CH} (в C_6H_5) 700, 1600.

Сополимер МАМ – стирол: т. размягч. 383–387 К, $[\eta]$ в МЭК при 298 К 0,26 дL/g. Непредельность, мол. %: общая – 36, «аллильная» – 22, «винильная» – 14. Выход 74%.

ИК-спектр (пленка), см⁻¹: $\nu_{\text{C=O}}$ (сложнозефирные) 1740; $\nu_{\text{C=C}}$ (в $\text{CH}_2=\text{CH}-$) 1635; $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{ac}}$ 1460; $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{сим}}$ 2940; $\delta_{\text{CH}^{\text{пп}}}^{\text{пп}}$ (в *цик*- $\text{CH=CH}-$) 1400; $\delta_{\text{CH}^{\text{пп}}}^{\text{пп}}$ (в $\text{CH}_2=\text{CH}-$) 920, 970; $\delta_{\text{C-H}}$ (в *цик*- $-\text{CH=CH}-$) 3020; $\nu_{\text{C=O}}$ (лактон) 1780; δ_{CH} (в C_6H_5) 700, 1600.

По данным спектров ПМР, сигналы протонов винильной группы *транс*-МАФ ($\delta=6,76$ м. д.) заметно отличаются от таковых *цик*-МАМ ($\delta=6,11$ м. д.). В связи с этим можно предположить, что винильная связь *транс*-МАФ обладает более электроноакцепторными свойствами, чем *цик*-МАМ. Подтверждением такого предположения могут служить данные ПМР-спектров (рис. 1) свободных *транс*-МАФ, *цик*-МАМ и их смесей с МА и стиролом при значительном избытке выбиравшегося для каждой пары электронодонорного мономера.

На основании полученных данных с использованием уравнения Кете-лаара [13] найдены значения констант равновесия комплексообразования K_p для исследуемых пар мономеров.

Как и следовало ожидать, в мономерных системах, где донорно-акцепторное взаимодействие осуществляется с участием аллильной связи, влияние *транс*- и *цик*-форм мономеров слабо отражается на величинах K_p , которые близки по величине и равны $0,19 \pm 0,01$ л/моль для комплекса *транс*-МАФ...МА и $0,17 \pm 0,01$ л/моль для *цик*-МАМ...МА. Когда в комплексообразовании участвуют фумаровая и малеиновая связи С=С с различной степенью экранирования, это приводит к довольно заметной разнице в значениях $K_p = 0,3 \pm 0,015$ л/моль для *транс*-МАФ...стирол и $0,21 \pm 0,01$ л/моль для *цик*-МАМ...стирол. Из сравнения найденных величин вытекает следующий ряд изменений K_p : *транс*-МАФ – стирол > *цик*-МАМ – стирол > *транс*-МАФ – МА > *цик*-МАМ – МА.

Бромид-броматным методом установлено, что остаточная ненасыщенность полученных сополимеров, включающая как «аллильную», так и «винильную» непредельность, значительно отклоняется от непредельности

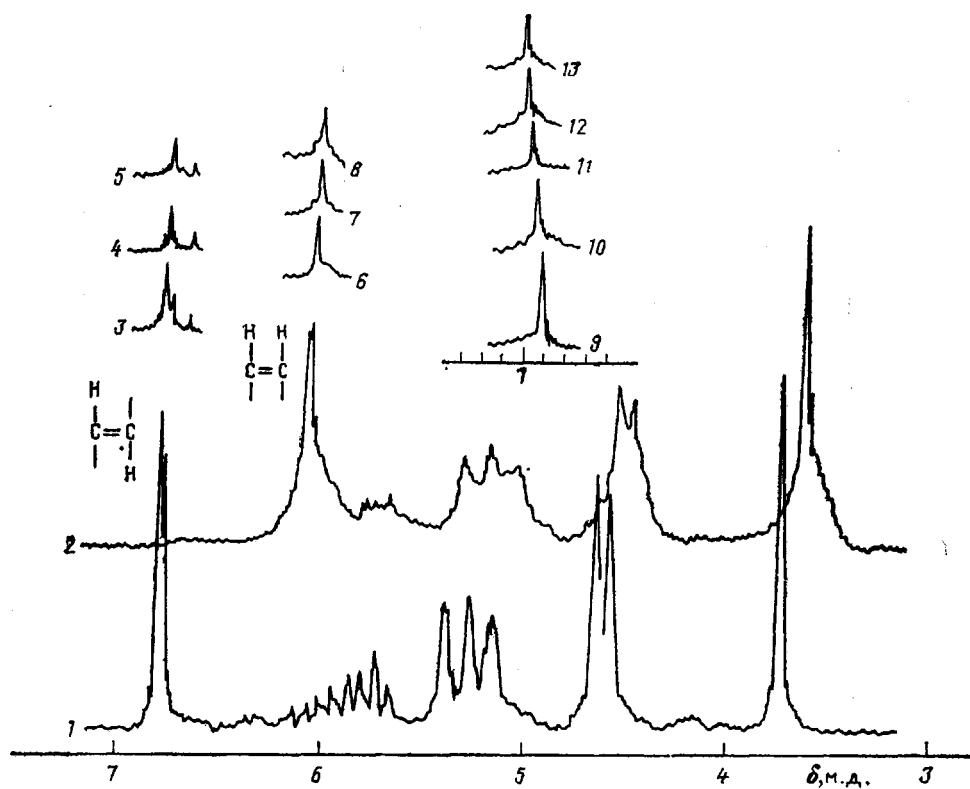


Рис. 1. ПМР-спектры *транс*-МАФ (1), *цик*-МАМ (2) и их смесей со стиролом (3–8) и МА (9–13). 3–5 – [стирол] > [МАФ], 6–8 – [стирол] > [МАМ]; 9 – МА; 10–13 – [МАМ] > [МА]. Растворители CCl_4 и $\text{C}_6\text{D}_6\text{COOD}$, внешний стандарт – гексаметилдисилоксан, $T = 37^\circ$

гипотетического линейного чередующегося сополимера, содержащего в каждом сомономерном звене по одной связи $\text{C}=\text{C}$ в боковых фрагментах макромолекулы. Непредельность такого сополимера составила бы 100%, тогда как в реальных условиях получены сополимеры с более низкой непредельностью, что может являться результатом либо реакций циклизации, либо сшивки с образованием структурированных, трудно растворимых продуктов. Однако, поскольку сополимеризацию во всех случаях осуществляли при низкой конверсии и образовавшиеся сополимеры растворимы в обычных органических растворителях, можно считать, что сшивка в данных условиях не происходит.

Содержание циклических фрагментов $f_{\text{ц}}$ в сополимерах *транс*-МАФ – МА (стирол) ниже, а линейных, содержащих кратные связи $f_{\text{л}}$, выше, чем в сополимерах *цик*-МАМ – МА (стирол) ($f_{\text{ц}} = 0,44$ и $0,35$ мол. долей против $0,71$ и $0,64$ мол. долей; $f_{\text{л}} = 0,56$ и $0,65$ мол. долей против $0,29$ и $0,36$ мол. долей), причем в сополимерах со стиролом наблюдается ненасыщенность «аллильного» (боковые линейные звенья $-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и $-\text{COOCH}_3$), с МА – «винильного» ($-\text{CH}_2\text{OCC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$) характера.

Судя по значениям константы циклизации $k_{\text{ц}}$, характеризующей отношение константы скорости образования циклического радикала (внутримолекулярный рост) к константе скорости его превращения в радикал линейного строения (межмолекулярный рост) [14], *цик*-изомер проявляет большую способность к циклизации в радикальной сополимеризации с МА и стиролом ($k_{\text{ц}} = 2,45$; $1,77$ для МАМ – МА (стирол) и $k_{\text{ц}} = 0,79$; $0,54$ для МАФ – МА (стирол)).

Согласно ИК-спектроскопическим данным (рис. 2), сополимер *транс*-МАФ – стирол содержит большое количество непрореагировавших двой-

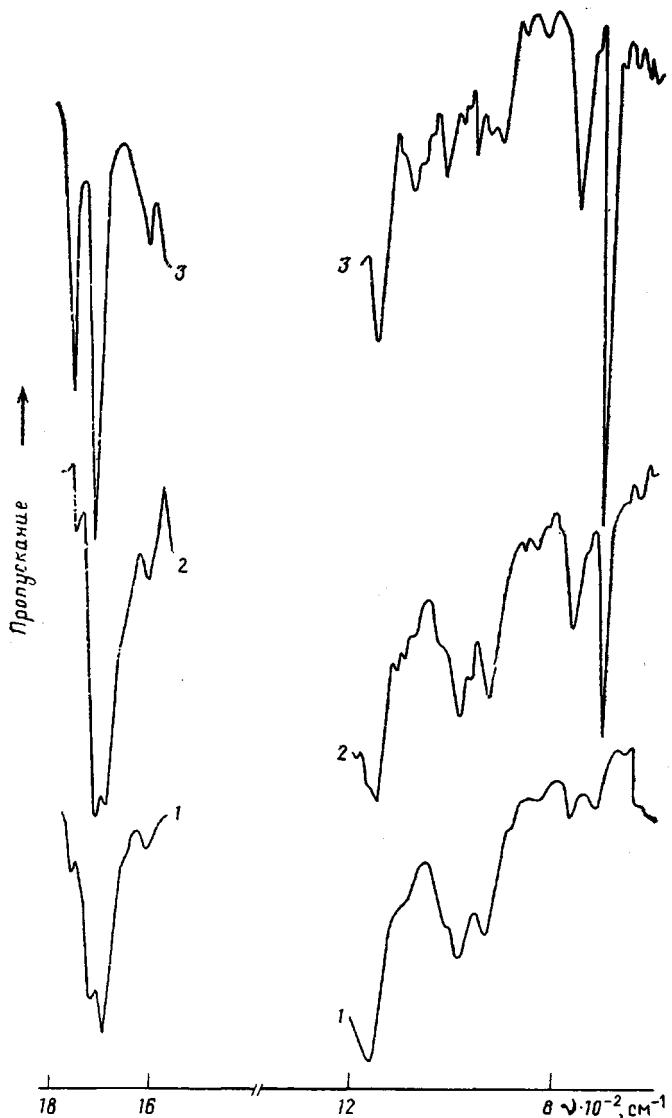


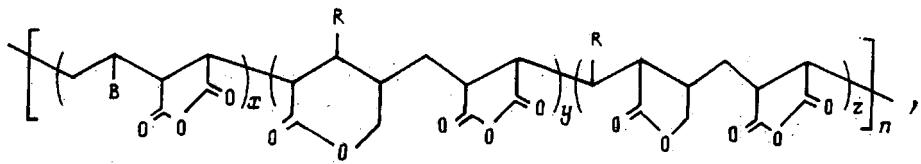
Рис. 2. ИК-спектры гомополимера *транс*-МАФ (1) и сополимеров *транс*-МАФ – стирол (2) и *цис*-МАМ – стирол (3)

ных связей в виде боковых аллильных групп (полосы поглощения при 940 и 990 cm^{-1}) и циклической лактонной структуры (1740 и 1780 cm^{-1} и $\nu_{\text{C=O}}$ в шести- и пятичленных лактонных циклах).

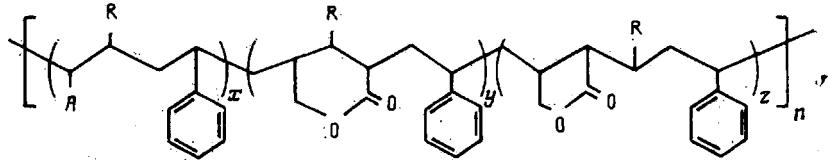
Содержание пятичленных лактонных звеньев в сополимере *цис*-МАМ – стирол, очевидно, выше, чем в предыдущем случае. Об этом свидетельствует более интенсивный пик при 1780 cm^{-1} . В ИК-спектрах сополимеров *транс*-МАФ – МА и *цис*-МАМ – МА полоса поглощения С=О лактона перекрывается ангидридной полосой, что осложняет доказательство образования аналогичных циклических структур.

Сопоставление данных ИК-спектроскопии и количественного содержания различных структурных звеньев в сополимерах МАФ (МАМ) – МА и МАФ (МАМ) – стирол позволяет предположить, что сополимеризация в указанных системах в зависимости от природы сомономеров осуществляется с преимущественным участием двойных связей либо винильного, либо аллильного фрагмента с образованием линейных чередующихся циклосо-

полимеров, содержащих три типа звеньев:



где $x=0,29$, $y+z=0,71$ (МАМ – МА); $x=0,56$, $y+z=0,44$ (МАФ – МА); $B=\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CHCOOCH}_3$; $R=\text{COOCH}_3$.



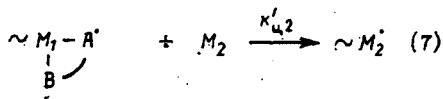
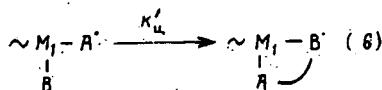
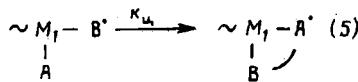
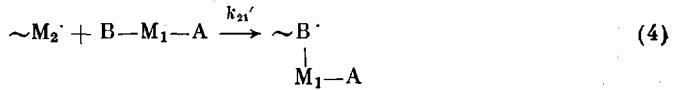
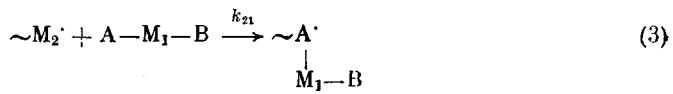
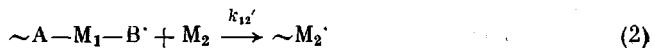
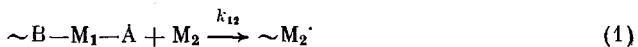
где $x=0,36$; $y+z=0,64$ (МАМ – стирол); $x=0,65$, $y+z=0,35$ (МАФ – стирол); $A=\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $R=\text{COOCH}_3$.

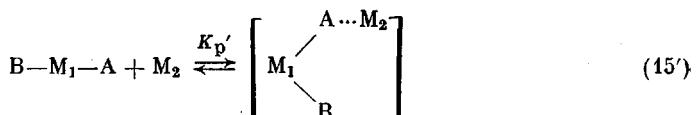
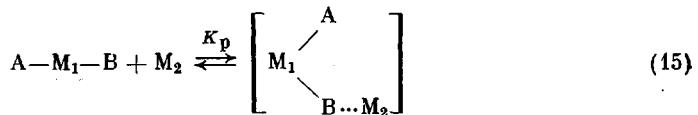
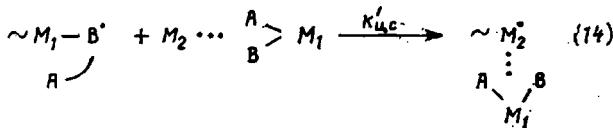
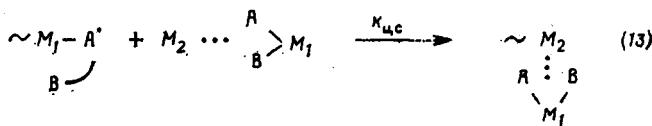
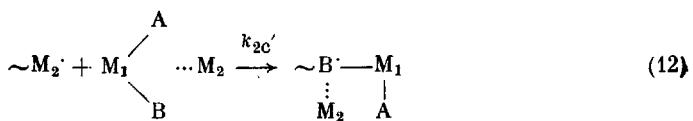
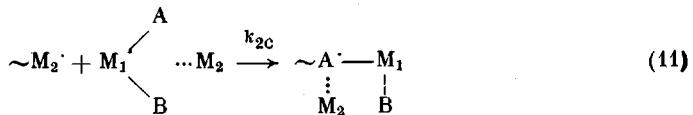
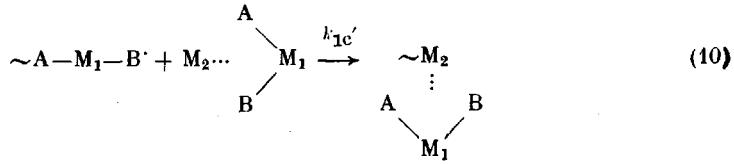
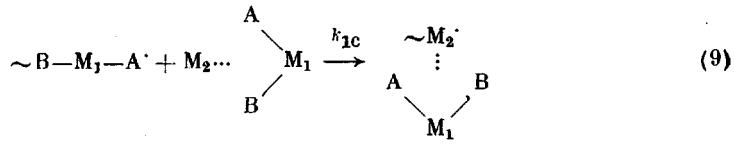
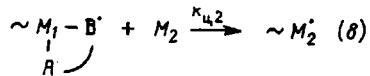
Синтезированные сополимеры, состав которых близок к эквимольному в широком интервале соотношений сомономеров, отличаются высокой степенью чередования мономерных звеньев, о чем свидетельствуют константы сополимеризации по Келену – Тюдешу и Зайнери – Литту с учетом K_p комплексов *транс*-МАФ...МА (стирол) и *цик*-МАМ...МА (стирол), равные:

Пара мономеров	r_1	r_2	r_{1C}	r_{1C_1}	r_{1C_2}
МАФ – МА	$0,082 \pm 0,012$	$0,061 \pm 0,014$	$0,0078 \pm 0,0010$	$0,09 \pm 0,002$	$0,0085 \pm 0,0010$
МАМ – МА	$0,097 \pm 0,002$	$0,112 \pm 0,001$	$0,0085 \pm 0,0010$	$0,074 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,001$
МАФ – стирол	$0,03 \pm 0,005$	$0,023 \pm 0,003$	$0,010 \pm 0,001$	$0,124 \pm 0,005$	$0,011 \pm 0,001$
МАМ – стирол	$0,036 \pm 0,004$	$0,03 \pm 0,002$	$0,0053 \pm 0,0015$	$0,076 \pm 0,005$	$0,0057 \pm 0,0015$

Порядок по инициатору, равный 0,50 для систем *транс*-МАФ(*цик*-МАМ) – МА, свидетельствует о подавлении деградационной передачи цепи на мономер вследствие межмолекулярного комплексообразования [15].

Кинетическая схема реакции роста цепи в изучаемых системах мономеров включает следующие элементарные акты:





Зависимость скорости сополимеризации от состава реакционной смеси и суммарной концентрации мономеров (рис. 3) имеет экстремальный характер, что вообще присуще чередующейся сополимеризации, а отсутствие эффекта разбавления — постоянство положения максимума независимо от [M], свидетельствует либо о свободномономерном, либо о комплексном механизме, обеспечивающем чередование мономерных звеньев.

Из логарифмических зависимостей начальной скорости сополимеризации ($v = (0,53 - 0,92) \cdot 10^{-5}$ моль/л·с) от суммарной концентрации мономеров ($[M] = 1,0 - 3,0$ моль/л) найдены значения порядков по мономерам $n = 1,5$ (МАФ — МА); 1,07 (МАМ — МА) и 1,2 (МАФ — стирол и МАМ — стирол). Близость порядка по мономерам к единице дает основание предположить «диссоциативную» модель присоединения КПЗ к растущим радикалам.

Синтезированные чередующиеся циклонинейные сополимеры с контролируемым содержанием фотохромных групп в макромолекуле и высокими литографическими параметрами (светочувствительность ($\lambda = 405$ нм) 6,6—21,6 см²/Дж, квантовый выход 0,054—0,16 моль/Эйнштейн, рентгеночувствительность 5—10 мДж/см², электроночувствительность $0,2 \cdot 10^{-6}$ —

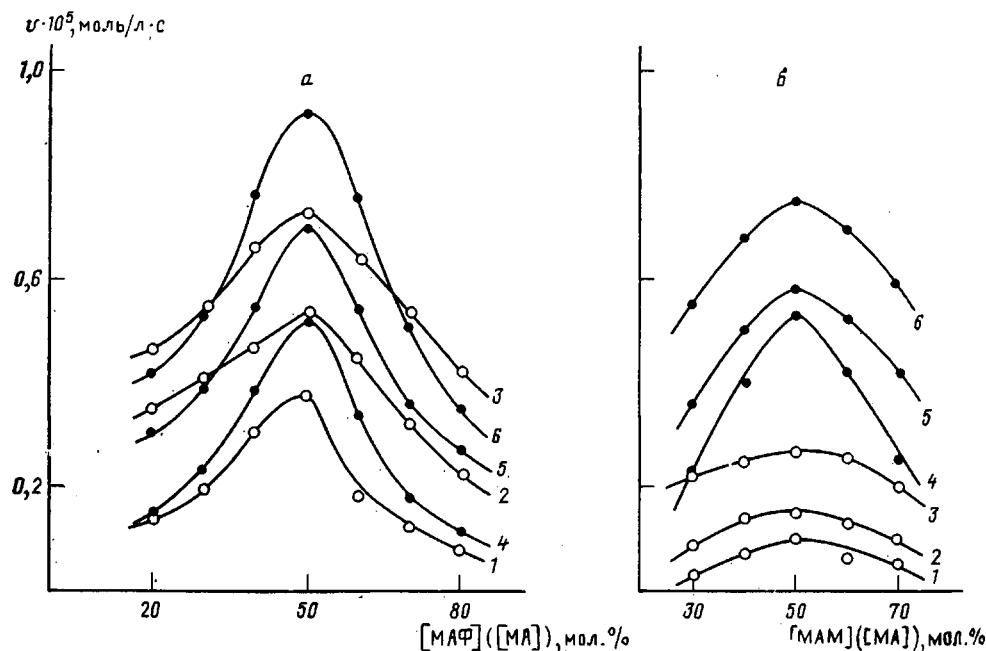


Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации от состава реакционной смеси и суммарной концентрации мономеров в различных системах. а: транс-МАФ – стирол (1–3), транс-МАФ – МА (4–6); б: цис-МАМ – стирол (1–3), цис-МАМ – МА (4–6). $[M]=1,0$ (1); 1,5 (2); 2,0 (3, 4); 2,5 (5) и 3,0 моль/л (6). Растворитель – бензол, инициатор – ДАК, $T=60^\circ$

$0,8 \cdot 10^{-6}$ Кл/см², разрешающая способность 0,5–0,8 мкм), могут быть использованы в технологии электроно(рентгено)литографии в качестве негативных резистов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арбузова И. А., Федорова Е. Ф., Плоткина С. А., Минкова Р. М.// Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 189.
2. Jaeger W., Hahn M., Wandrey Ch., Scehaus G., Reinisch G. // Macromolec. Sci. A. 1984. V. 21. № 5. P. 593.
3. Ohata T., Matsumoto A., Oiwa M.// Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. № 4. P. 928.
4. Мамедова С. Г., Гурбанова К. И., Раев З. М.// Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 758.
5. Мамедова С. Г., Раев З. М., Рустамов Ф. Б., Медякова Л. В., Аскерова Н. М., Мамедов С. М. М., 1987. 9 с.–Деп. в ВИНТИ 24.04.87, № 2967-В87.
6. Urushido K., Matsumoto A., Oiwa M.// J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 6. P. 1771.
7. Urushido K., Matsumoto A., Oiwa M.// J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 5. P. 1081.
8. Urushido K., Matsumoto A., Oiwa M.// J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 6. P. 1771.
9. Kelen T., Tüdös F.// J. Macromolec. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
10. Seiner J. A., Litt M. H.// Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 308.
11. Лосев И. И., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М., 1962. С. 84.
12. Гиндин Л., Мебедев С., Флешлер Е.// Журн. общ. химии. 1949. Т. 19. С. 1696.
13. Ketelaar J. A., Stolpe C., Goudsmit A., Dzcuwa W.// Recueil trav. chim. 1952. V. 71. № 10. P. 1104.
14. Matsumoto A., Ishido H., Oiwa M.// J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 11. P. 3207.
15. Раев З. М., Джабаров Р. В., Ибрагимова Д. С., Мастерова М. Н., Зубов В. П.// Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 728.

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

***cis-trans*-ISOMERIC EFFECT
IN COMPLEX-RADICAL COPOLYMERIZATION
OF METHYLALLYL MALEATE(FUMARATE)S**

S u m m a r y

Regularities of complex-radical cyclocopolymerization of methylallyl esters of maleic and fumaric acids with maleic anhydride and styrene are discussed taking into account the *cis-trans*-effect. The difference in the behavior of fumaric and maleic double bonds in complex formation and cyclization is mentioned. The synthesized alternating cyclolinear copolymers have various content and structure of cyclic fragments and various character of unsaturated side reactive groups.