ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 33 1991 № 5

УДК 541.64 : 546.226-3

© 1991 г. В. Б. Голубев, Л. М. Булгакова, А. В. Лунина, Д. Г. Громов, Д. В. Везенов

МЕХАНИЗМ СПОНТАННОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Методом спиновой ловушки идентифицированы радикалы $RO^{\bullet}$, $HOSO_2$ и RSO_2, возникающие при взаимодействии следов гидропероксидов, содержащихся в мономерах, с SO_2 и ответственные за спонтанное инициирование при образовании полисульфонов. Показано, что время контакта тщательно очищенных мономеров с воздухом однозначно определяет выход инициирующих радикалов и образующегося сополимера. При 183 К определена константа скорости реакции SO_2 с гидропероксидом аллилбутилового эфира, равная 0,27 л/моль·с.

Одним из характерных свойств чередующейся сополимеризации сернистого ангидрида с электронодонорными мономерами является спонтанное инициирование: полисульфон может образовываться без специального введения в систему вещественного инициатора или без каких-либо физических воздействий на систему, способных вызвать образование активных центров. В обзорных работах это явление рассматривается как характерное свойство чередующейся сополимеризации [1].

При объяснении этого явления обычно исходят из факта существования комплекса мономеров, распад которого приводит к образованию первичных активных центров [2—4]. Такой подход привел некоторых авторов к представлениям о нерадикальном или нецепном характере чередующейся сополимеризации [5].

В ряде работ спонтанное инициирование, в частности спонтанное образование полисульфонов, связывается с наличием в системе примесей [6, 7].

В настоящее время можно считать однозначно установленным, что чередующаяся сополимеризация есть обычный цепной радикальный процесс [1], следовательно, спонтанное инициирование является радикальной реакцией и для исследования ее механизма можно воспользоваться методом спиновой ловушки [1, 4, 8]. В настоящей работе этот метод применен для идентификации радикалов при спонтанном инициировании образования полисульфонов [9].

В качестве спиновой ловушки использовали 2-метил-2-нитрозопропан (МНП). Образцы готовили смешением компонентов при 180—210 К. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1307 при тех же температурах. Из-за высокой светочувствительности ловушки все операции проводили при неактиничном освещении (лампа 15 Вт со светофильтром СЗС-2, λ=540 нм).

Сернистый ангидрид получали действием серной кислоты на сульфит натрия с последующей многократной перегонкой над P_2O_5. Дозировали SO_2 по давлению в калиброванном объеме с последующим перемораживанием его в ампулу для снятия спектров ЭПР, содержащую второй сомономер, заранее дегазированный путем замораживания – размораживания. Стеарат кобальта готовили по методике [10].

Полисульфоны образуются практически мгновенно при простом смешении мономеров при 180 К. Проведение процесса в присутствии спиновой ловушки МНП позволяет зафиксировать методом ЭПР активные радикалы $R^{\bullet}$, возникающие в ходе процесса, в виде относительно

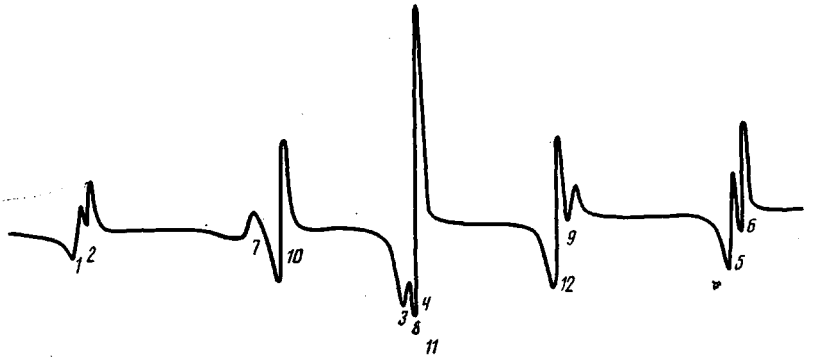


Рис. 1. Спектр ЭПР системы SO_2 ($1\cdot10^{-3}$ моль/л) – циклопентен (11,4 моль/л) при 200 К: *1–6* – компоненты спектра аддуктов A_I, *7–9* – A_{II}, *10–12* – A_{III}

стабильных нитроксильных радикалов — спиновых аддуктов $A_R^{\cdot}$. Они образуются при реакции $R^{\cdot}$ с МНП

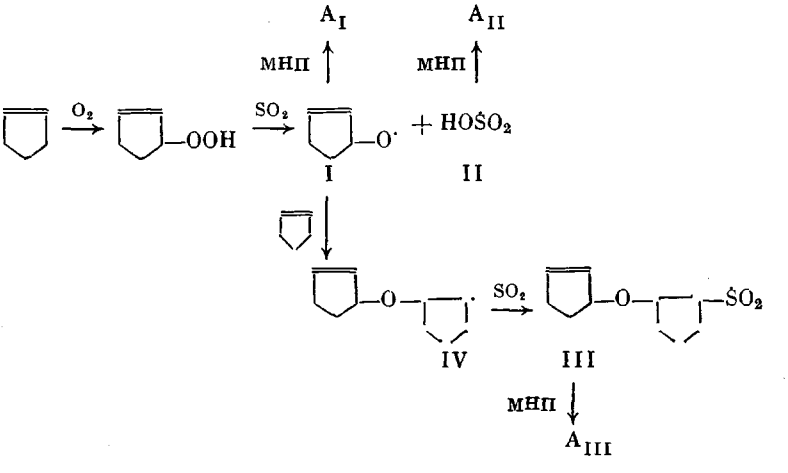
$$R^{\cdot} + \underset{\underset{O}{\|}}{N}-C(CH_3)_3 \longrightarrow R-\underset{\underset{O^{\cdot}}{|}}{N}-C(CH_3)_3$$

МНП $\qquad$ A_R

В системе SO_2-циклопентен в присутствии МНП наблюдается наложение трех сигналов (рис. 1). Триплет дублетов (a_N=29,7, a_H=0,9 Э) однозначно относится к аддукту A_I ловушки с алкоксильным радикалом I, имеющим фрагмент $\overset{|}{\underset{|}{HC}}-O^{\cdot}$ [8]. Триплет (a_N=12 Э) также однозначно интерпретируется как принадлежащий аддукту A_{III} ловушки МНП с сульфонильным радикалом III – $S\dot{O}_2$ [11, 12].

Триплет (a_N=14,5 Э) относится к аддукту A_{II} МНП с радикалом $HO\dot{S}O_2$ (II). Все эти аддукты выше 230 К, согласно работе [8], неустойчивы.

Появление в системе алкоксильного радикала в чистом циклопентене невозможно. Наиболее естественным является предположение о присутствии в циклопентене следов гидропероксида. В таком случае образование радикалов может происходить по известной [13] окислительно-восстановительной реакции гидропероксида с SO_2. Полная схема процесса в присутствии МНП может быть представлена следующим образом:



Неудивительно, что по спектрам ЭПР не удается зафиксировать алкильный радикал IV, так как константы скорости реакции алкильных ра-

Рис. 2. Спектр ЭПР системы стеарат кобальта – циклопентен (11,4 моль/л) при 220 К: *а* – компоненты спектра аддуктов A_I (*1–6*) и A_{IV} (*7–9*); *б* – компонента *9* аддукта A_{IV} при 300 К (масштаб по полю увеличен вдвое)

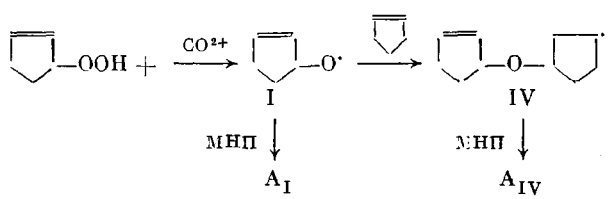
дикалов с SO_2 очень высоки (~10^9 л/моль·с [14, 15] и она много быстрее, чем спиновый захват. В результате образуется сульфонильный радикал III, который, по существу является радикалом роста цепи полисульфона [16].

Проверку правильности приведенной интерпретации мы провели на модельных реакциях.

Известно, что гидропероксиды разлагаются под действием ионов металлов переменной валентности, например кобальта [17]:

$$ROOH + Co^{2+} \rightarrow RO^{\cdot} + Co^{3+} + OH^-$$

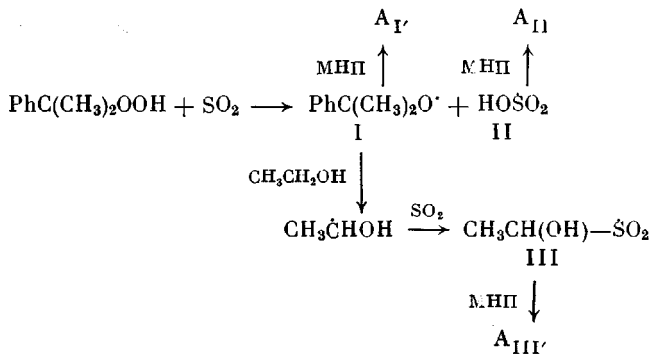
При введении стеарата кобальта в циклопентен, содержащий следы гидропероксида, должны происходить следующие реакции:



В отличие от системы, содержащей SO_2, здесь не должен наблюдаться триплет (a_N=14,5 Э), отнесенный нами к аддукту с радикалом $HO\dot{S}O_2$, и наоборот, должен появиться спектр аддукта A_{IV} с циклопентильным радикалом. Эксперимент [18] полностью соответствует этим предположениям (рис. 2, *а*). Спектр ЭПР аддукта A_{IV} представляет собой триплет относительно широких линий с плохо разрешенной мультиплетной структурой, характерной для аддуктов МНП с циклическими радикалами. При нагревании до 0° аддукт A_I с циклопентеноксильным радикалом погибает, а разрешенность спектра A_{IV} заметно улучшается (рис. 2, *б*). Аналогичный результат наблюдается при встряхивании раствора МНП в циклопентене с растертым сульфатом железа (II).

Модельная реакция SO_2 с гидропероксидом кумола в этаноле в при-

сутствии МНП протекает по схеме



Спектр аддукта $A_{I'}$ ловушки с радикалом I′ — триплет (a_N=28,5 Э). Дублетное расщепление каждой линии, наблюдавшееся в спектре A_I, здесь отсутствует, так как кислород в радикале I′ присоединен к третичному углеродному атому.

Таким образом, анализ модельных реакций подтверждает вывод о механизме спонтанного инициирования в системе SO_2-циклопентен. Аналогичная картина спонтанного инициирования наблюдалась для гексена-1 и 2-метилпентена-1, аллиловых мономеров (аллилового спирта и аллилбутилового эфира (**АБЭ**) [17]) и 2,3-диметилбутадиена (**ДМБД**) [9].

Общность механизма спонтанного инициирования определяет общие черты процесса спонтанного образования различных полисульфонов.

1. Спонтанное инициирование происходит с очень высокой скоростью (практически со скоростью смешения компонентов) даже при низких температурах. Процесс несколько замедляется лишь при резком уменьшении концентраций компонентов. В таких условиях нам удалось получить кинетическую кривую накопления спиновых аддуктов в реакции SO_2 с гидропероксидом АБЭ (рис. 3) и оценить таким образом значение константы скорости этой реакции. Оно оказалось равным 0,27 л/моль·с при 183 К.

2. Обычная перегонка не освобождает мономеры от примеси гидропероксида. Очистить их удается кипячением над стеаратом кобальта в запаянной ампуле в течение 1 ч с последующей перегонкой на вакуумной установке без контакта с воздухом. После такой очистки никаких радикалов в смеси мономеров зафиксировать не удается и спонтанного инициирования в ней не наблюдается. Если в такую систему ввести гидропероксид кумола, то картина спонтанного инициирования полностью моделируется.

3. При контакте очищенного мономера с воздухом в течение 5—30 мин (в зависимости от природы мономера) спонтанное инициирование возобновляется. Количество гидропероксида, определяемое по числу образующихся радикалов, линейно зависит от времени контакта мономера с кислородом (рис. 4). Энергичное перемешивание мономера многократно ускоряет процесс образования гидропероксида.

4. Выход «спонтанного» сополимера, во всяком случае при гетерогенной полимеризации, примерно пропорционален корню квадратному из времени контакта мономера с воздухом (рис. 5), т. е. количеству инициатора — гидропероксида.

5. Спонтанное образование полисульфонов — процесс принципиально нестационарный. В обычных условиях реакция заканчивается за доли секунды, т. е. раньше, чем успевают полностью перемешаться компоненты реакционной системы. За это же время концентрация инициатора изменяется от максимальной до нуля. Естественно, что в таких условиях образуются полисульфоны с очень широким ММР. Гель-хроматограммы таких полисульфонов иногда вообще не имеют ярко выраженного максимума. Формальный обсчет гель-хроматограмм приводит к значениям $M_w/M_n \approx 7-10$.

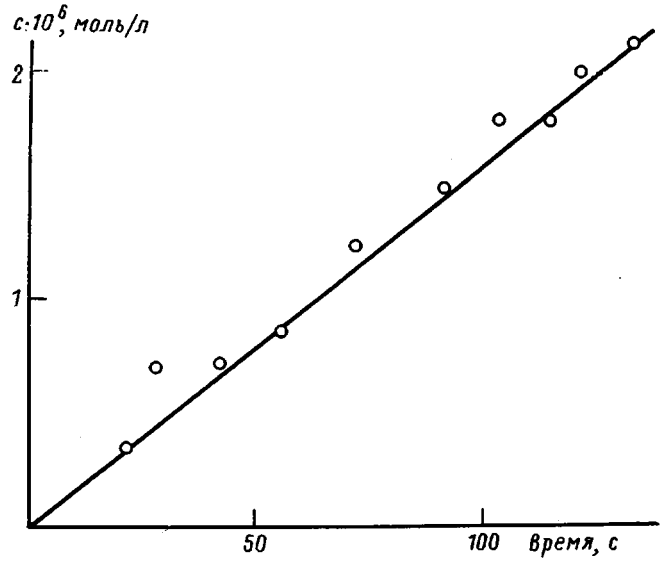


Рис. 3

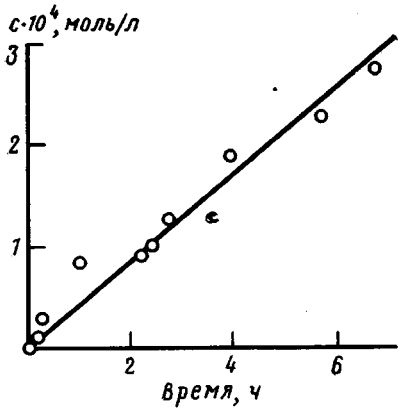


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика накопления аддуктов в системе SO_2 ($2{,}2\cdot10^{-3}$ моль/л) – аллилбутиловый эфир (0,08 моль/л) – МНП (0,04 моль/л) – пентан. Содержание гидропероксида $3\cdot10^{-5}$ моль/л. $T=183$ К, c – концентрация радикалов

Рис. 4. Количество гидропероксида, образующегося в системе ДМБД – SO_2, в зависимости от времени контакта чистого ДМБД с воздухом. $T=295$ К

Как известно, возникновение гидропероксидов при контакте с воздухом возможно для соединений, содержащих аллильный атом водорода [16]. В соответствии с этим стирол не может образовывать гидропероксидов по обычному механизму. Действительно, ни появления инициирующих радикалов, ни спонтанного инициирования в системе SO_2 — стирол не наблюдается.

Наибольшей скоростью образования гидропероксида и соответственно интенсивностью спонтанного инициирования при образовании полисульфона из всех изученных систем обладает ДМБД. Смешение при 190 К SO_2 с ДМБД, имевшим многодневный контакт с воздухом, иногда приводит к взрыву.

Естественно, что источником гидропероксидов могут быть растворители, многие из которых (алканы, аралканы, спирты, эфиры и др.) способны образовывать гидропероксиды при контакте с воздухом [16]. Поэтому для исключения неконтролируемого процесса появления спонтанного сополимера растворителя нужно столь же тщательно очищать, как и мономеры.

Полученные результаты показывают, что спонтанное инициирование образования полисульфонов во всех изученных системах протекает практически одинаково. Отличия связаны лишь с разницей в скоростях образования гидропероксидов соответствующих мономеров.

Как и в других исследованных нами системах, при смешении тща-

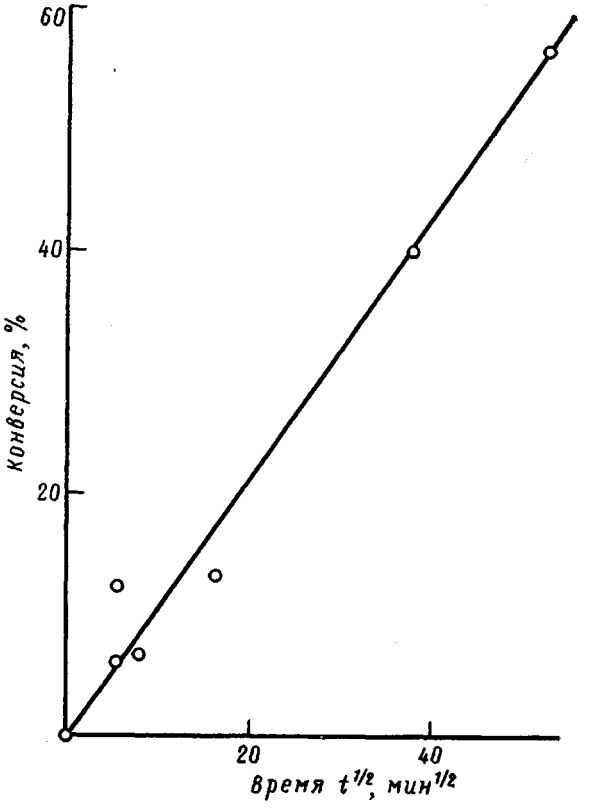


Рис. 5. Зависимость выхода полисульфона АБЭ от корня квадратного из времени контакта АБЭ с воздухом. $T=295$ К

тельно очищенного ДМБД и SO_2 образования спонтанного сополимера (при комнатной температуре) не наблюдается в течение многих суток, однако в системе появляется мелкокристаллический осадок аддукта Дильса — Альдера, хорошо растворимый в метаноле в отличие от полисульфона. Этот факт свидетельствует о том, что образование полисульфона и аддукта Дильса — Альдера (во всяком случае в этой системе) — параллельные процессы, не связанные друг с другом. Это обстоятельство существенно в связи с тем, что в некоторых системах [4] спонтанное инициирование приписывается радикальному распаду аддуктов Дильса — Альдера в присутствии мономера.

Таким образом, спонтанное образование полисульфонов не связано с наличием в системе комплексов мономеров и с процессами образования аддуктов Дильса — Альдера. Единственной причиной спонтанного инициирования является окислительно-восстановительная реакция SO_2 с примесями гидропероксидов, содержащимися в мономерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 164.
2. *Zutti N. Z., Wilson C. W., Potter G. H., Wniyworth C. J.* // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 8. P. 2781.
3. *Iwatsuki S., Osada T., Yamashita Y.* // J. Polymer Sci. A. 1968. V. 6. № 9. P. 2451.
4. *Sato T.* // Plaste und Kautschuk. 1982. B. 29. № 6. S. 317.
5. *Gaylord N. G.* // J. Macromolec. Sci. A. 1972. V. 6. № 2. P. 259.
6. *Sartori G., Lundberg R. D.* // J. Polymer Sci. B. 1972. V. 10. № 8. P. 583.
7. *Ratzsch M., Bormann G.* // Plaste und Kautschuk. 1973. B. 20. № 8. S. 600.
8. *Зубарев В. Е.* Метод спиновых ловушек. М., 1984. 186 с.
9. *Булгакова Л. М., Голубев В. Б.* М., 1988. 19 с.— Деп. в ВИНИТИ 11.04.88, № 3829.
10. Органикум. М., 1979. Т. 2. С. 371.

11. *Фрейдлина Р. Х., Кандрор И. И., Гасанов Р. Г.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 3. С. 528.
12. *Голубев В. Б., Семенихина И. В., Стояченко И. Л., Патра Б. Б., Косицина Е. Ю., Зубов В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1230.
13. *Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И.* Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. С. 228.
14. *Мун Г. А., Голубев В. Б., Скорикова Е. Е., Зубов В. П.* // Вестник МГУ. Сер. 2. 1983. Т. 24. С. 280.
15. *Голубев В. Б., Семенихина И. В., Стояченко И. Л., Зубов В. П.* М., 1984. 18 с.– Деп. в ВИНИТИ 14.06.84, № 3929.
16. *Антоновский В. Л., Бузланова М. И.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978.
17. *Булгакова Л. М., Лунина А. В., Громов Д. Г.* // Тез. докл. всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 8.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
06.09.90

V. B. Golubev, L. M. Bulgakova, A. V. Lunina, D. G. Gromov, D. V. Vezenov

MECHANISM OF SPONTANEOUS INITIATION OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF SULFUROUS ANHYDRIDE WITH ELECTRON-DONOR MONOMERS

Summary

$R\dot{O}$, $HO\dot{S}O_2$ and $RS\dot{O}_2$ radicals arising as a result of interaction of hydroperoxides impurities contained in monomers with SO_2 and being responsible for spontaneous initiation in the process of polysulfones formation have been identified by the spin trap method. Time of the contact of the carefully purified monomers with air is shown to affect unambiguously the yield of initiating radicals and formed copolymer. The rate constant of the reaction of SO_2 with allylbutyl ether hydroperoxide is determined being equal to 0.27 l/mol·s at 183 K.