

© 1991 г. Н. Н. Алексеев, Л. Н. Анисимова, Н. А. Туровский,  
Ю. С. Зайцев, С. И. Кузнецова, О. Н. Карпов

АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИНИЦИИРОВАННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛГИДРОКСИПРОПИЛМАЛЕИНАТА  
НА ОСНОВЕ КИНЕТИЧЕСКИХ  
И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Представлены экспериментальные результаты исследования процесса инициированной ПБ полимеризации аллилгидроксипропилмалеината. Энергия активации полимеризации в массе мономера составляет 108,5 кДж/моль. Показано, что в процессе инициированной гомополимеризации расходуется в среднем 72% малеинатных и 62% аллиловых двойных связей. Неоднородность в структуре звеньев макромолекулярной цепи образующегося полимера может быть обусловлена как конформационным распределением исходного мономера, так и эффектом внутримолекулярной динамики аллилмалеинатного фрагмента (в исходном мономере, или растущем активном центре). Квантово-химическими расчетами установлено, что псевдолинейные формы активного центра в полимере в энергетическом отношении более выгодны, чем псевдоциклические.

Светопрозрачные полимерные материалы находят широкое применение в народном хозяйстве. В то время отсутствие достаточной количественной информации о кинетике полимеризации в значительной мере ограничивает возможности осуществления направленного синтеза этих полимеров. Одним из мономеров для получения полимеров данного класса является аллилгидроксипропилмалеинат (АГПМ). В связи с тем, что полимеры на основе АГПМ обладают комплексом свойств, ставящих их в один ряд с важнейшими светопрозрачными материалами, используемыми в промышленности, представляет интерес исследовать кинетические закономерности процесса получения ПАГПМ.

Мономер АГПМ получали путем двухстадийного синтеза, включающего образованиеmonoаллилмалеината с последующей реакцией его с окисью пропилена в присутствии основного катализатора. Полученный продукт очищали вакуумной перегонкой, контроль за чистотой мономера вели методом ГЖХ. Содержание основного вещества составляло 98,7%. Перекись бензоила (ПБ), очищенная перекристаллизацией технического продукта [1] содержала 99,3% основного вещества.

Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и дилатометрическим методами при малых конверсиях (10%). Сопоставляя гравиметрические и дилатометрические измерения, определяли коэффициенты контракции АГПМ при 338, 343 и 348 К, которые оказались равными 0,109; 0,121 и 0,135 соответственно. Скорость процесса полимеризации, вычисленная из конверсии мономера за определенный промежуток времени, соответствует скорости, полученной из дилатометрических данных.

Синтез ПАГПМ проводили в ампулах. Полимеры высаждали диэтиловым эфиром, для полного отделения непрореагировавшего мономера применяли двукратное переосаждение, сушили до постоянной массы в вакууме при комнатной температуре. Вязкость полимерных образцов определяли методом вискозиметрии, измерения проводили в вискозиметре Бишофса с «подвесным уровнем» при 303 К, используя в качестве растворителя МЭК. Молекулярную массу ПАГПМ определяли по методу [2] в растворе ТГФ при 303 К, аллильные и малеинатные остаточные двойные связи ПАГПМ — по спектрам ПМР из соотношений соответствующих интегральных интенсивностей сигналов относительно метильной группы, интегральная интенсивность сигнала которой в процессе полимеризации не изменяется. Спектры снимали на спектрометре «Tesla» с рабочей частотой

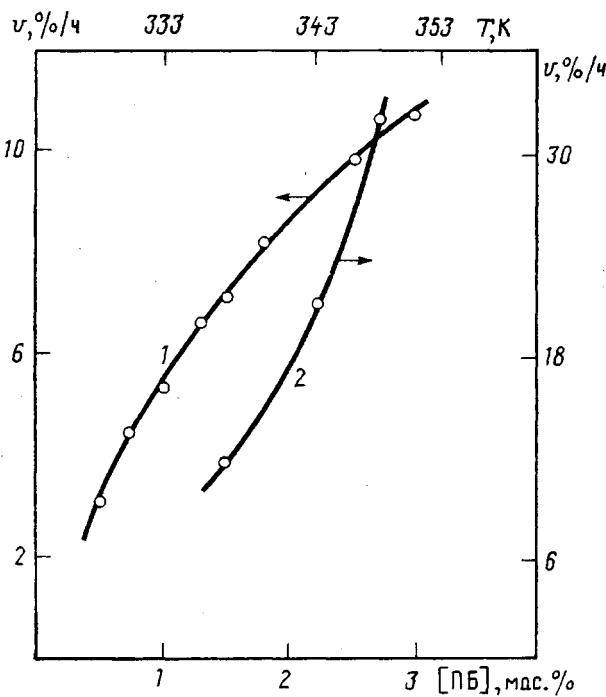


Рис. 1. Зависимость полимеризации АГПМ от концентрации инициатора (1) и температуры полимеризации (2)

80 мГц в растворе дейтерированного ацетона, используя в качестве внутреннего стандарта гексаметилдисилоксан.

Полимеризация АГПМ с ПБ в качестве инициатора протекает без индукционного периода. В исследованном интервале температур 338–348 К при концентрации инициатора 3 мас.% скорость реакции полимеризации практически постоянна до 10%-ной конверсии. Гомополимер АГПМ представляет собой белое порошкообразное вещество, растворимое в хлороформе и МЭК. Характеристическая вязкость полимера равна 0,104 и в температурном интервале 338–348 К практически не изменяется. Молекулярная масса ПАГПМ невысокая и составляет 3200–3600 (степень полимеризации ~16), что характерно для аллильных полимеров.

Изучена кинетика начальной стадии свободнорадикальной инициированной полимеризации АГПМ в зависимости от температуры процесса и концентрации инициатора. Зависимость скорости полимеризации, рассчитанной по кинетическим кривым при различных концентрациях ПБ и температурах, от названных выше параметров представлена на рис. 1. Видно, что с увеличением температуры процесса и концентрации инициатора наблюдается возрастание скорости реакции полимеризации.

Эффективная энергия активации полимеризации АГПМ, рассчитанная из кинетических данных в интервале температур 338–348 К, равна 108 кДж/моль, что находится в пределах значений, характерных для радикальной полимеризации в присутствии вещественных инициаторов. Порядок реакции по инициатору практически не зависит от температуры и составляет 0,8.

Значение порядка реакции по инициатору  $>0,5$  обусловлено деградационной передачей цепи, когда в отличие от эффективной передачи, при которой могут зарождаться новые полимерные цепи, кинетическая цепь обрывается. Кроме того, значение порядка по инициатору  $<1$  характерно для аллиловых мономеров, радикалы которых в ряде случаев способны реиницировать полимеризацию. Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что при полимеризации

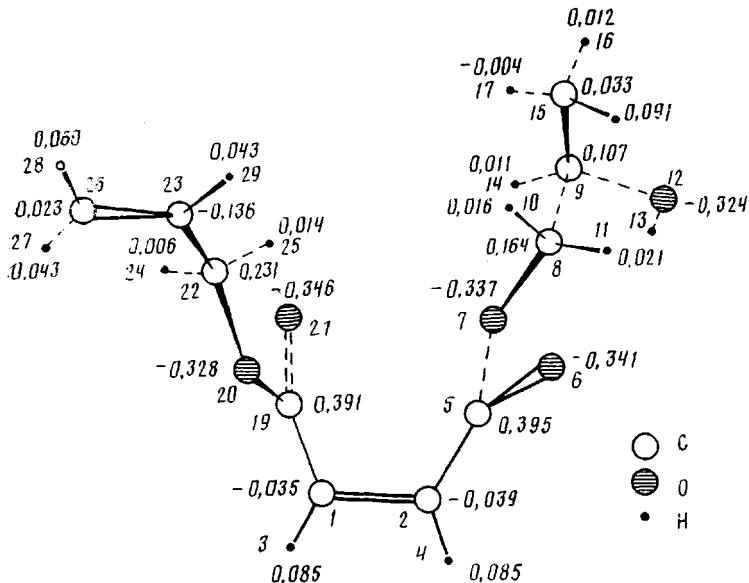


Рис. 2. Структура и молекулярная диаграмма аллилгидроксипропилмалеината

АГПМ, содержащего в молекуле наряду с аллильной и малеинатную группу, сохраняются кинетические особенности полимеризации аллильных соединений: невысокая скорость реакции, низкая степень полимеризации и порядок реакции по инициатору  $0,5 < n < 1$ .

Участие реакционноспособных групп АГПМ, как аллильных, так и малеинатных, в реакции полимеризации было установлено на основании анализа спектров ПМР. В процессе инициированной гомополимеризации АГПМ расходуется в среднем 72% малеинатных и 62% аллильных двойных связей. Степень ненасыщенности ПАГПМ, рассчитанная из значения иодного числа (78,8 иода/100 г вещества), оказалась равной 0,33, что хорошо согласуется с данными ПМР-спектроскопии. Следует отметить, что степень остаточной ненасыщенности полимера должна составлять 0,5 при отсутствии реакций циклизации и сшивки. На начальных стадиях полимеризации сшивка практически не имеет места, о чем свидетельствует полная растворимость ПАГПМ в ряде органических растворителей. Можно предположить, что в реакции роста цепи принимают участие как линейные, так и циклические звенья АГПМ, что характерно для несопряженных диенов [3–5]. Такая неоднородность в структуре звеньев макромолекулярной цепи ПАГПМ может быть обусловлена как конформационным распределением исходного мономера, так и эффектом внутримолекулярной динамики аллилмалеинатного фрагмента (в исходном мономере или растущем активном центре).

Для выяснения возможности внутримолекулярной передачи активного центра от  $C=C$  малеинатной группы на  $C=C$ -связь аллильного фрагмента и активации аллильного фрагмента 2-гидроксипропильным проведено квантово-химическое моделирование структуры АГПМ, а также псевдолинейных и псевдоциклических его радикальных форм.

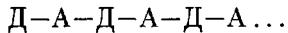
Поиск оптимальной конфигурации ядерного остова исследуемых объектов осуществлен методом Девидона – Флетчера – Пауэлла [6]. Расчет электронной структуры АГПМ и его радикальных форм выполнен методом модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием (МПДП) [7]. Идентификацию АГПМ проводили методом дипольных моментов. Экспериментальный дипольный момент АГПМ был определен нами вторым методом Дебая [8].

**Стандартные теплоты образования радикальных форм АГПМ**  
 $(R_1=H; R_2=-C(O)-O-CH_2CH(OH)-CH_3)$

Радикальная форма последнего звена формирующейся макромолекулы	$-\Delta H, \text{ кДж/моль}$
$\dot{C}H_2-CHR_1-CH_2-O-C(O)-CH=CHR_2$	661,6
$CH_2R_1-\dot{C}H-CH_2-O-C(O)-CH=CHR_2$	706,8
$CH_2=\dot{C}H-CH_2-O-C(O)-\dot{C}H-CHR_1R_2$	617,1
$CH_2=\dot{C}H-CH_2-O-C(O)-CHR_1-CHR_2$	571,9
	292,5
	383,7
	306,3
	436,5

В результате проведенного конформационного анализа установлено, что внутримолекулярная активация двойной аллильной связи АГПМ 2-гидрокиспропильным фрагментом не происходит вследствие особенностей его стереохимической структуры. Во-первых, в отличие от малеиновой кислоты малеинатный фрагмент АГПМ ( $-O-C(O)-CH=CH-C(O)-O-$ ) является акопланарным,  $\pi$ -составляющие карбоксильных групп ортогональны  $\pi$ -составляющей  $C=C$ -связи; во-вторых, карбонильные группы находятся в противоположных направлениях (рис. 2). Рассчитанный дипольный момент акопланарного конформера 2,23D согласуется с экспериментально найденным значением в бензole при 298 K ( $2,8 \pm 0,1 D$ ). Величина стандартной теплоты образования  $\Delta H^\circ$  составляет  $-758,5 \text{ кДж/моль}$ . Конформация с копланарной малеинатной частью АГПМ на 58,52 кДж/моль менее выгодна, чем акопланарный конформер.

Распределение зарядов в молекуле АГПМ (рис. 2) показывает, что углеродные атомы C—C-связи малеинового фрагмента ( $C_1$  и  $C_2$ ) практически эквивалентны и данная связь почти не полярна. Этого нельзя сказать об аллильной C=C-связи. Из анализа структуры граничных молекулярных орбиталей следует, что C—C-связь аллильной части будет обладать повышенными электронодонорными свойствами, а малеинатная C—C-связь — электроноакцепторными свойствами, так как верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) в основном локализована на аллильной C—C-связи, а нижняя свободная (НСМО) — на C=C-связи малеинового фрагмента. Исходя из этого, можно допустить образование полимерной цепи по типу



Маловероятно, что участие одного из реакционных центров АГПМ в образовании макромолекулярной цепи приведет к изменению направления

реакционной способности другого реакционного центра ( $C=C$ -связи), а значит, нельзя исключить возможности их внутримолекулярного взаимодействия в уже сформировавшейся макромолекуле или на стадии ее роста.

Могут ли последовательно оба реакционных центра одной и той же молекулы АГПМ участвовать в формировании полимерной цепи, т. е. возможна ли внутримолекулярная, внутризвеньевая передача радикального центра? Для выяснения этого вопроса рассмотрено восемь вариантов радикальных форм последнего звена макромолекулы АГПМ: четыре псевдолинейных и четыре псевдоциклических (таблица). Модель последнего звена, содержащего радикальный центр, включала вместо полимерной цепи атом водорода ( $R_1=H$ ). Псевдолинейные формы активного центра ПАГПМ по энергии более выгодны, чем псевдоциклические (таблица). Образование псевдоциклических звеньев, как пяти-, так и шестичленных, в энергетическом отношении проигрышно. Исходя из этих данных, обнаруженную экспериментально структурную неоднородность ПАГПМ можно объяснить вторичной внутримолекулярной циклополимеризацией, т. е. внутримолекулярной сшивкой звеньев.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. М., 1972. С. 75.
2. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 12. С. 2754.
3. Matsumoto A., Oiwa M. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 3. P. 751.
4. Kodaira T., Syumiya Y. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 4. S. 933.
5. Urushido K., Matsumoto A., Ucoka T., Oiwa M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 10. P. 2695.
6. Fletcher R., Powele M. J. D. // Computer J. 1963. V. 6. № 2. P. 163.
7. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 5. P. 4899.
8. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М., 1971. 414 с.

Донецкий государственный  
университет

Поступила в редакцию  
28.02.91

УДК 541.64:543.422.27:547.458.82

© 1991 г. Ф. М. Гумеров, И. Р. Ахмадеев, В. Е. Новиков,  
В. Ф. Сопин, Г. Н. Марченко

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

Изучены температурные зависимости времен корреляции вращательной диффузии спинового зонда (2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксила) в высокоазотных НЦ, пластифицированных дигидрофталатом в широкой области составов. Определены температуры фазового расслоения и получены фрагменты диаграммы состояния исследованной системы.

Пластификация является одним из наиболее популярных способов придания полимерам необходимых физико-химических и механических показателей [1]. Свойства таких систем во многом определяются их молекулярной динамикой и микроструктурой [2], которые в свою очередь зависят от типа и содержания пластификатора, его сродства к полимеру. Однако многие важные особенности поведения и свойств таких пластифицированных структурно-неоднородных полимеров, как НЦ, остаются невыясненными. Поэтому изучение закономерностей движения низкомо-