

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энгелис С. Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
2. Жигинкина А. К., Шибанова Н. А., Тараканов О. В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
3. Бадамшина Э. Р., Григорьева В. А., Комратова А. В., Кузнецов А. И., Батурик С. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1304.
4. Бахитов М. И., Водопьянов В. Г., Ризванова Н. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 680.
5. Muller P., Wagner K., Muller R., Ouring B. // Angew. Makromol. Chem. 1977. В. 64. S. 23.
6. Майба О. В., Ямский В. А., Лившиц Р. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 9. С. 672.

Научно-исследовательский институт
химии и технологий полимеров
им. В. А. Карагина, Дзержинск

Поступила в редакцию
15.03.92

УДК 541.64:542.952

© 1992 г. А. Т. Ибрагимов, А. С. Рафиков, И. И. Исмаилов,
М. А. Аскаров

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА, ИНИЦИРОВАННАЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Методами УФ-, ИК-, ЭПР-спектроскопии и измерением удельной электропроводности изучены реакции донорно-акцепторного взаимодействия N-винилсукцинимида с пероксидом бензоила, распада комплекса с образованием активирующих центров при пониженных температурах, исключающих термическое разложение самого инициатора. На основании кинетических данных определены порядки реакции по мономеру, инициатору и эффективная энергия активации полимеризации, значения которых характерны для полимеризации, инициируемой комплексами с переносом электрона.

Образование молекулярных комплексов, в частности комплексов с переносом электрона, имеет важное значение для полимеризационных процессов в связи с тем, что донорно-акцепторное взаимодействие ответственно в ряде случаев за возникновение активных центров, инициирующих полимеризацию непредельных соединений. Комpleксы акрилонитрила, акриламида, N-винилпирролидона, эфиров метакриловой кислоты, N-винилкапролактама с органическими и неорганическими пероксидами, распадаясь при сравнительно низких температурах, образуют активные центры, инициирующие процессы полимеризации [1–4]. Если о комплексах акриловых мономеров с координационно-ненасыщенными соединениями непереходных металлов имеется достаточно много данных [5], то комплексообразование мономеров, содержащих гетероатомы, нуждается в подробных исследованиях. Особенно это относится к мономерам, содержащим два различных гетероатома в молекуле. В связи с этим мы исследовали процессы донорно-акцепторного комплексообразования и полимеризации с переносом электрона N-винилсукцинимида (ВСИ).

с ПБ при пониженных температурах (293–303 К) в среде органических растворителей.

ВСИ синтезировали по методике [6] пиролизом N-(β -оксиэтил)сукцинида при 873 К. Перегнанный мономер очищали двукратной перекристаллизацией из изопропилового спирта. Чистоту ВСИ контролировали по температуре плавления (311,5 К), анализом элементного состава, тонкослойной хроматографией с помощью ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектрах обнаружены характерные полосы поглощения на частотах 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$), дублет 1718, 1737 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). УФ-спектры компонентов и системы снимали на спектрофотометре СФ-26 в среде диоксана в диапазоне длин волн 235–400 нм, в кюветах толщиной 10 мм при 298 К с учетом поглощения растворителя. ИК-спектры записывали на спектрофотометре «Specord» в растворе диоксана в кюветах из бромистого калия. Электропроводность систем изучали по значениям тангенса угла диэлектрических потерь и электрической емкости в емкостной кювете с помощью цифрового прибора МЦЕ-13АМ. Спектры ЭПР системы мономер – инициатор в присутствии радикальной ловушки 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксила (ТМПО) или спиновой ловушки N,N-диметил-*n*-нитрозоанилина (ДМНА) снимали на радиоспектрометре РЭ-1301. Содержание бензойной кислоты определяли потенциометрическим титрованием в среде ацетона [7]. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом.

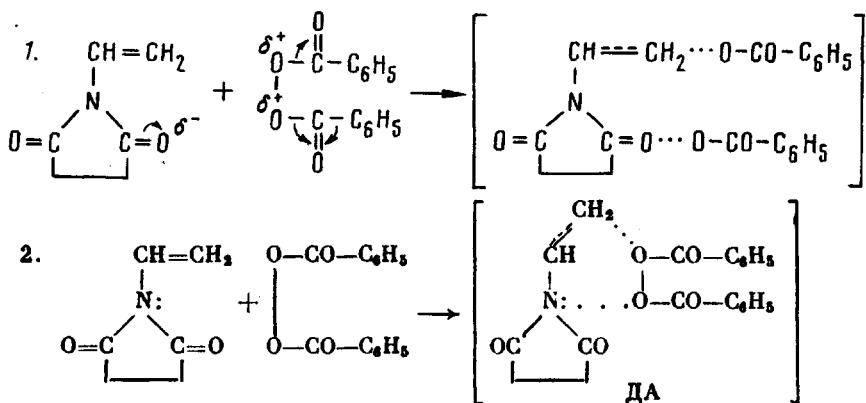
Электронный спектр поглощения ВСИ в диоксане имеет один максимум в области 241 нм, ПБ имеет два максимума (при 246 и 275 нм (рис. 1)). В УФ-спектрах системы ВСИ – ПБ появляется новая полоса поглощения при 252 нм, смещенная относительно полос исходных компонентов, с плечом при 275 нм. Новую полосу можно отнести к полосе переноса электрона, наличие которой в электронном спектре – характерная особенность донорно-акцепторного комплекса [8]. Широкая протяженность полосы поглощения может быть следствием особенности поглощения хромофора в связи с наличием сопряжения компонентов за счет неподеленных электронов [9].

Интересная информация о природе комплексного соединения мономера с инициатором получена из ИК-спектров раствора компонентов в диоксане. Полосы, относящиеся к валентным колебаниям двойной связи (1650 cm^{-1}) и карбонильной группы (1718, 1737 cm^{-1}) ВСИ, к валентным колебаниям карбонильной группы (1773, 1792 cm^{-1}) и колебаниям бензольного кольца (700 cm^{-1}) ПБ, идентифицируются наиболее точно [9, 10]. Отнесение остальных полос в определенной степени условно, однако находится в соответствии с литературными данными.

Четыре полосы поглощения в спектре ВСИ (при 2853, 2890, 2915 и 2960 cm^{-1}) относятся к валентным колебаниям $\nu_{\text{C-H}}$ группы $-\text{CH}_2-$ растворителя (диоксана). Полосы поглощений $\nu_{\text{C-H}}$ ВСИ, очевидно, перекрываются аналогичными полосами растворителя. Это же относится к деформационным колебаниям $-\text{CH}_2-$, которые наблюдаются при 1464 cm^{-1} . В области, где должны проявляться полосы поглощения внешнеплоскостных деформационных колебаний $-\text{CH}=\text{CH}_2$, имеются полосы при 965, 975 и 1000 cm^{-1} (интенсивность уменьшается соответственно). Все три полосы нехарактерны для растворителя. А внешнеплоскостным деформационным колебаниям $=\text{CH}_2$ винильной группы соответствует полоса поглощения при 900 cm^{-1} , которая проявляется в виде выступа на характерной полосе поглощения диоксана. Полоса поглощения, отнесенная к возможному обертону предыдущих колебаний, наблюдается при 1790 cm^{-1} со средней интенсивностью. Полоса при 1395 cm^{-1} характеризует плоскостные деформационные колебания $=\text{CH}_2$, а при 1320 cm^{-1} – плоскостные деформационные колебания $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$. В ИК-спектре мо-

номера имеются также полосы поглощения при 1238, 816 и 654 см⁻¹. Вероятнее всего, полоса при 1238 см⁻¹ относится к валентным колебаниям ν_{C-N} . Две другие полосы также, по-видимому, обусловлены наличием связи C—N и отражают колебания скелета, подобно $-N-C=S$ [10].

В ИК-спектре ПБ наблюдаются, кроме перечисленных, еще две полосы, относящиеся к валентным колебаниям ν_{C-O} (1233 см⁻¹) и деформационным колебаниям δ_{O-O} (986 см⁻¹). Рассматривая спектр совместного раствора мономера и инициатора, со всей очевидностью можно заметить изменения по сравнению со спектрами индивидуальных соединений. Положение и форма полос, относящихся к колебаниям $-CH_2-BCI$ и бензольного кольца ПБ, остаются неизменными. Между двумя полосами валентных колебаний карбонильной группы мономера появляется новый пик при 1728 см⁻¹. Новый слабый пик появляется также на полосе валентных колебаний ν_{C-N} при 1214 см⁻¹. На полосе поглощения, отнесенной к плоскостным деформационным колебаниям $=CH_2$, заметно появление выступа при 1378 см⁻¹. Четыре полосы при 965, 975, 1000 см⁻¹ (BCI) и 986 см⁻¹ (ПБ) перекрываются и образуют две полосы, со средней (988 см⁻¹) и слабой (963 см⁻¹) интенсивностью, максимумы которых также незначительно смещены. Почти исчезает и остается в виде слабого плеча полоса поглощения, отнесенная ранее к колебаниям скелета мономера. Итак, изменения в виде смещения или появления нового пика наблюдаются в областях полос поглощений, относящихся к колебаниям карбонильной группы, C—N-связи, $-N-C=O$ -группы, а также винильной группы мономера и колебаниям групп $-O-O-PB$. На основании этих данных можно предположить два механизма образования донорно-акцепторного (ДА) комплекса между BCI и ПБ:



Для выяснения возможного механизма распада комплекса мономер — инициатор с образованием центров, ведущих полимеризацию, проведены измерение электропроводности системы и ЭПР-спектроскопические исследования. Из рис. 2 видно, что кривая изменения электропроводности раствора мономера и инициатора во времени проходит через максимум и имеет три участка. Кратковременное начальное постоянство электропроводности характеризует процесс образования комплекса, а дальнейший резкий ее подъем — накопление продуктов ионного характера в результате диссоциации комплекса. Затем наступает некоторое стационарное состояние, в котором число образующихся и исчезающих заряженных частиц остается примерно равным, а когда начинает преобладать скорость роста цепи, наблюдается уменьшение электропроводности системы.

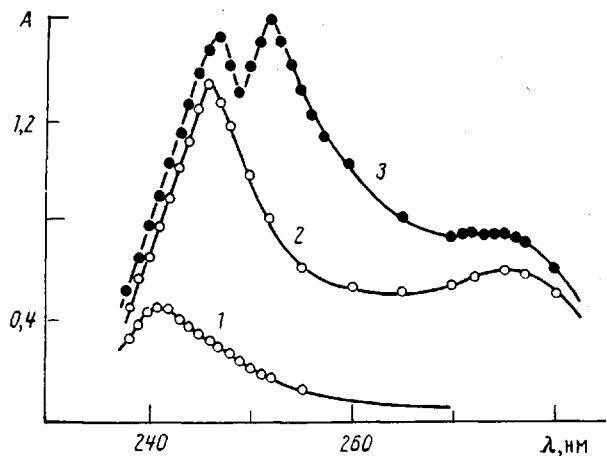


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в диоксане 1 – ВСИ, 2 – ПБ, 3 – система ВСИ – ПБ

В присутствии таких радикальных ингибиторов, как гидрохинон и кислород воздуха, процесс полимеризации ВСИ ингибируется. Это обусловливается радикальным характером полимеризации, который косвенно зафиксировали с помощью ЭПР с использованием радикальной ловушки в присутствии ТМПО. Спектр ТМПО в диоксане содержит три сигнала, интенсивность которых во времени не меняется (рис. 3). В системе ТМПО – ВСИ – ПБ в диоксане по истечении периода индукции интенсивность линий ТМПО со временем падает, что объясняется уменьшением концентрации ингибитора за счет связывания его радикалами, образующимися в результате донорно-акцепторного взаимодействия ВСИ с ПБ.

Известно, что при диссоциации комплекса третичного амина с ПБ наряду с бензоатным радикалом образуется радикал амина с выделением бензойной кислоты [11]. Результаты потенциометрического анализа после полимеризации в ацетоне дают основание говорить об образовании бензойной кислоты, причем ее количество соответствует 35–48% от исходного содержания ПБ.

Для охарактеризования коротковивущих радикалов, такими являются радикалы в нашей системе, возможно применение метода спиновых ловушек. В качестве спиновой ловушки используют нитрозосоединения [19]. Мы снимали спектры ЭПР систем ПБ – ДМНА и ВСИ – ПБ – ДМНА. В обоих системах наблюдалась мультиплетные сигналы из нескольких линий. Сигналы регистрируются уже через 5–8 мин (время, ушедшее на загрузку раствора в ампулу, пропускание через него инертного газа и запаивание ампулы) после приготовления растворов, т. е. реакция нитрозосоединения с инициатором начинается почти без индукционного периода. Форма сигнала в системе ПБ – ДМНА не меняется со временем, тогда как в системе ВСИ – ПБ – ДМНА наблюдается уменьшение во времени крутизны восходящей ветви сигнала (рис. 4). Интенсивность обоих сигналов сначала возрастает, а потом уменьшается, причем изменение интенсивности системы без мономера более резкое и в максимуме его интенсивность в ~2 раза больше, чем системы с мономером. Площадь под кривой изменения интенсивности в случае системы с мономером в ~1,5 раза больше. Эти данные можно объяснить следующим образом.

В системе ПБ – ДМНА радикалы накапливаются довольно быстро и через 16–20 мин их концентрация достигает максимума. Затем проис-

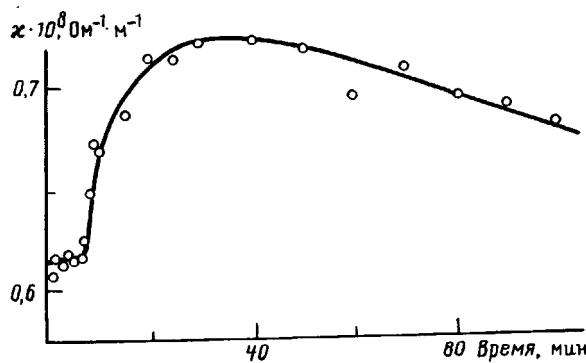


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности системы ВСИ – ПБ во времени в диоксане. $T=298\text{ K}$

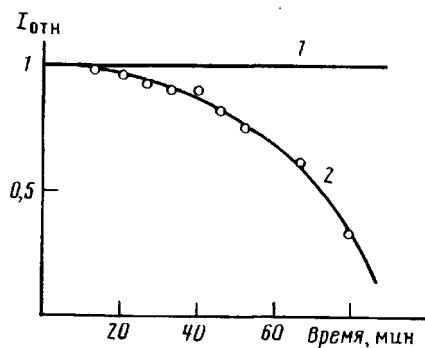


Рис. 3. Интенсивность спектров ЭПР во времени в диоксане. $T=303\text{ K}$. 1 – ТМПО, 2 – система ВСИ – ПБ – ТМПО. $[ВСИ]=0,1$; $[ПБ]=10^{-3}$; $[ТМПО]=5 \cdot 10^{-4}\text{ моль л}^{-1}$

ходит уменьшение концентрации радикалов в результате рекомбинации с другим бензоатным радикалом или между собой. Введение в систему ВСИ обусловливает протекание двух конкурирующих реакций ПБ с ВСИ и ДМНА. Радикалы ПБ – ДМНА дают сигнал сразу, тогда как комплексно-связанный ПБ и ВСИ диссоциируют на короткоживущие радикалы, которые затем взаимодействуют с нитрозосоединением, образуя устойчивый радикал. Эти процессы протекают во времени, поэтому максимум на кривой изменения интенсивности сигнала в системе ВСИ – ПБ – ДМНА достигается позднее (через 35–40 мин). В таком случае максимальная концентрация радикалов значительно меньше, поскольку определенная их часть успевает рекомбинировать. При разложении комплекса ВСИ – ПБ наряду с бензоатными радикалами образуются и мономерные радикалы, о чем свидетельствует изменение во времени формы сигнала в трехкомпонентной системе. В начале реакции образуются радикалы ПБ – ДМНА, поэтому форма сигнала в трехкомпонентной системе аналогична сигналу двухкомпонентной (ПБ – ДМНА). Затем по мере диссоциации комплекса начинают появляться радикалы ВСИ – ДМНА, сигнал которых накладывается на сигнал ПБ – ДМНА. Таким образом, есть основание полагать, что при распаде комплекса ВСИ – ПБ получаются как бензоатные, так и мономерные радикалы.

Образование инициирующих центров при пониженных температурах в результате диссоциации комплекса можно представить следующей

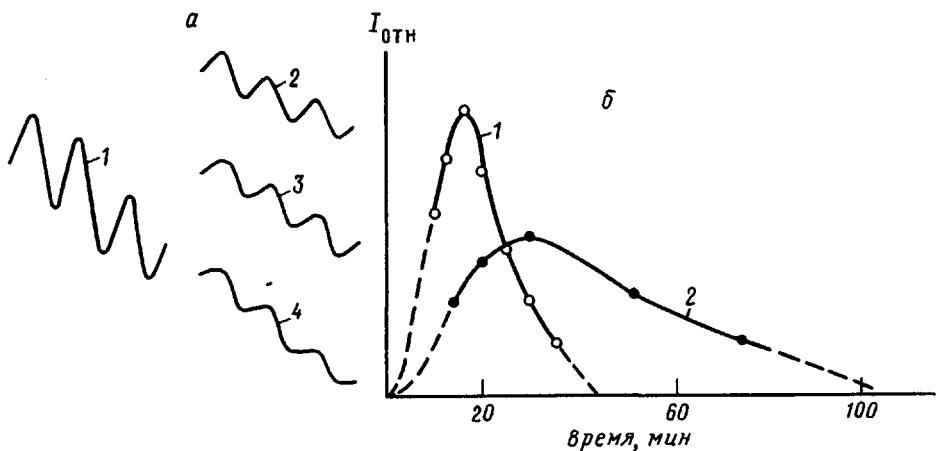


Рис. 4. ЭПР-спектры в смеси этанол : диоксан = 1 : 1. а - фрагменты сигналов системы ПБ - ДМНА (1) и системы ВСИ - ПБ - ДМНА через 10 (2), 20 (3) и 30 мин после смешения (4); б - изменение относительной интенсивности сигналов систем ПБ - ДМНА (1) и ВСИ - ПБ - ДМНА во времени (2). [ВСИ] = 0,5; [ПБ] = $3 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹; [ДМНА] = $= 3 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹

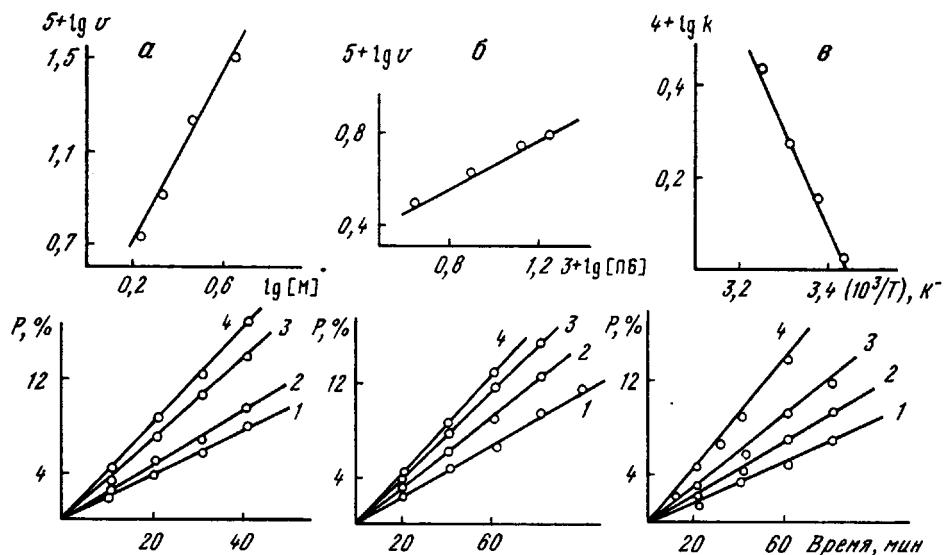
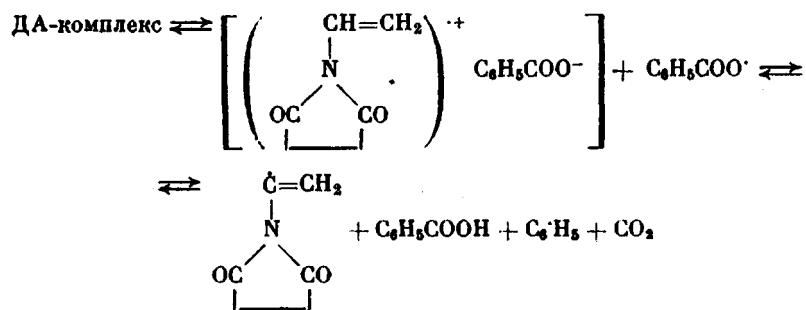


Рис. 5. Кинетические закономерности полимеризации ВСИ в диоксане при различных концентрациях мономера (а), ПБ (б) и различных температурах (с). а: [ВСИ] = $= 1,66$ (1); 2,1 (2); 2,84 (3); 4,4 моль · л⁻¹ (4) при [ПБ] = 0,013 моль · л⁻¹; 303 К. б: [ПБ] = 0,0043 (1); 0,0086 (2); 0,0129 (3); 0,0172 (4) моль · л⁻¹ при [ВСИ] = $= 1,66$ моль · л⁻¹, 303 К. с: 293 (1); 298 (2); 303 (3); 308 К (4) при [ВСИ] = 1,66; [ПБ] = $= 0,0086$ моль · л⁻¹

схемой:



Образовавшиеся свободные радикалы, как бензоатные (или фенильные), так и мономерные, являются первичными активирующими центрами и могут вызывать полимеризацию ВСИ при пониженных температурах, исключающих термический распад самих инициаторов.

Исследованы кинетические закономерности полимеризации с переносом электрона ВСИ при температуре 303 К. Кинетика полимеризации имеет отличительные признаки по сравнению с обычной радикальной полимеризацией. Согласно результатам кинетических исследований (рис. 5), общая скорость полимеризации ВСИ при относительно низких температурах описывается уравнением

$$V = k[\text{ВСИ}]^{1.8}[\text{ПБ}]^{0.5}$$

Завышенное значение порядка реакции по мономеру в отличие от принятого для радикальных процессов указывает на участие некоторой части мономера не только в стадии роста цепи, но и в актах инициирования. Энергия активации процесса (41 кДж/моль) также меньше, чем энергия активации обычной радикальной полимеризации. Еще одна специфичность процесса заключается в том, что скорость полимеризации почти не снижается вплоть до 80–90% превращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трубицына С. Н., Исмаилов И. И., Аскаров М. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20, № 11. С. 2608.
2. Трубицына С. Н., Исмаилов И. И., Аскаров М. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19, № 3. С. 495.
3. Аскаров М. А., Исмаилов И. И., Тамбовцева Т. В., Садриддинов Б. Б. // Синтез, свойства и применение полимеров на основе N-винил-лактамов. Ташкент, 1990. С. 16.
4. Рафиков А. С., Юнусов Р. Ю., Исмаилов И. И. // Узб. хим. журн. 1989. № 1. С. 45.
5. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. 256 с.
6. Колесников Г. С. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М., 1960. С. 221.
7. Крещков А. П. Основы аналитической химии. М., 1970. Т. 3. С. 443.
8. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973. 400 с.
9. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / Пер. с англ. М., 1983. 480 с.
10. Беллами А. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. М., 1963. 590 с.
11. Horner L. // J. Polym. Sci. 1955. V. 18. P. 438.

Ташкентский институт текстильной
и легкой промышленности
им. Ю. Ахуябабаева

Поступила в редакцию
05.05.92