

УДК 541(64+49).547.462

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФУМАРОНИТРИЛА С ВИНИЛФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ

© 1995 г. Т. Л. Петрова, Г. В. Ратовский, А. И. Смирнов

Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 24.10.94 г.

Проведено кинетическое изучение радикальной чередующейся сополимеризации винилфенилового эфира с фумаронитрилом. Методами ИК-спектроскопии и квантовой химии доказано образование донорно-акцепторного комплекса между мономерами за счет взаимодействия двойной связи фумаронитрила с π-системой бензольного кольца в плоской конформации эфира. Этим обусловлено понижение реакционной способности комплексносвязанных мономеров по сравнению со свободными. Реакция роста полимерной цепи происходит за счет последовательного присоединения свободных мономеров к активному концу растущей цепи.

Ранее [1] при исследовании механизма чередующейся сополимеризации простых виниловых эфиров с малеиновым ангидридом (МА) нами была обнаружена взаимосвязь донорно-акцепторного взаимодействия мономеров с их реакционной способностью. Детальное изучение радикальной полимеризации МА с винилариловыми эфирами показало существенное влияние конформационного строения эфиров на активность мономеров при образовании чередующихся сополимеров [2, 3].

С целью выяснения, является ли обнаруженная закономерность характерной не только для сополимеризации с участием МА, но и с другими электроноакцепторными мономерами, впервые проведено исследование комплексообразования и реакции совместной полимеризации фумаронитрила (ФН) с винилфениловым эфиром (ВФЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный ВФЭ синтезировали и очищали по методике [4]. ФН синтезировали по методике [5] из фумаровой кислоты. Для дополнительной очистки ФН возгоняли в вакууме при 35 - 40°C, $T_{пл} = 96^{\circ}\text{C}$. ДАК очищали перекристаллизацией из этанола ($T_{пл} = 102^{\circ}\text{C}$), используемые растворители – по общепринятым методикам. Кинетику сополимеризации исследовали гравиметрически на начальных стадиях превращения (конверсия не более 5%) в смеси растворителей ацетонитрил (60%)-ДХ (40%).

Синтез проводили в присутствии ДАК при $60 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ в ампулах объемом 10 мл. Перед полимеризацией реакционную смесь несколько раз дегазировали на вакуумной установке. В качестве

осадителя использовали диэтиловый эфир. Выделившиеся сополимеры растворяли в ацетоне с последующим двукратным переосаждением диэтиловым эфиром, промывали эфиром и сушили в вакууме до постоянной массы.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord UV-VIS" в микрослое. Для определения интегральной интенсивности полос валентных колебаний винилоксигруппы записывали спектры в области 1600 - 1670 cm^{-1} . Интегральные интенсивности измеряли прямым интегрированием. Исследование процесса комплексообразования методом УФ-спектроскопии проводили по методикам и условиям, описанным в работе [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение состава продуктов сополимеризации ВФЭ с ФН показало, что в широком интервале соотношения мономеров в исходной смеси образуются сополимеры состава, близкого к эквимольному (табл. 1). В отличие от системы с участием ВФЭ и МА сополимеры ВФЭ-ФН более обогащены звеньями второго сомономера.

Ранее нами с помощью молекулярной и ЯМР-спектроскопии доказано образование комплексов ВФЭ с МА [6]. С целью исследования влияния комплексообразования на реакционную способность мономеров в реакции радикальной сополимеризации изучены УФ-спектры растворов ВФЭ с ФН в ДХ. Согласно данным электронной спектроскопии, в области 290 - 340 нм наблюдается плеcho полосы поглощения комплекса (рис. 1). Константа равновесия K_p , определенная по методу мольных отношений с использованием уравнения

Таблица 1. Состав сополимеров и скорость сополимеризации ФН (M_1) с ВФЭ (M_2)

($[M_1] + [M_2] = 2$ г; [ДАК] = 1% от $[M_1] + [M_2]$; в смеси растворителей 60% $\text{CH}_3\text{CN} + 40\%$ ДХ; время полимеризации 9 ч 45 мин)

$[M_1]$, мол. доли	Содержание азота в сополимере, %	$[m_1]$, %	v_p , %/мин
0.2	16.57	56.91	0.0387
0.3	16.96	57.96	0.0563
0.5	16.71	57.28	0.0748
0.6	16.50	56.68	0.0783
0.7	16.52	56.76	0.0672
0.8	17.12	58.41	0.0309
0.9	16.92	57.88	0.0174

Примечание. $[M_1]$ и $[m_1]$ — содержание ФН в исходной смеси и в сополимере соответственно.

ния Кетелара, существенно меньше, чем для комплекса ВФЭ-МА и равна 0.07 ± 0.02 л/моль.

Для изучения механизма роста цепи при сополимеризации ВФЭ с ФН и получения количественной информации о константах элементарных актов исследована зависимость скорости сополимеризации v_p от состава исходной мономерной смеси при различных суммарных концентрациях мономеров $[M_0]$. Экспериментальные кривые $v_p = f(M_d)$, где M_d — мольная доля ВФЭ, имеют экстремальный характер, максимум которых независимо от суммарной концентрации мономеров наблюдается при соотношении ВФЭ : ФН = 0.4 : 0.6 (рис. 2). В то же время ранее нами было показано [7], что при сополимеризации ВФЭ с МА положение мак-

симальной скорости реакции изменяется в зависимости от $[M_0]$ и наблюдается при более высоком содержании ВФЭ в мономерной смеси. При сопоставимых условиях проведения сополимеризации скорость реакции с участием ФН значительно меньше, чем с МА. Порядок реакции по концентрации инициатора в обеих системах независимо от соотношения мономеров близок к 0.5 и свидетельствует о бимолекулярном обрыве.

Для определения механизма чередующейся сополимеризации ФН с ВФЭ была использована кинетическая схема, предложенная в работе [8]. Обработка экспериментальных данных с помощью метода сечений показала, что независимо от соотношения мономеров в исходной смеси зависимость приведенной скорости сополимеризации от концентрации ВФЭ представляет прямые, параллельные оси абсцисс (рис. 3).

Равенство $v_p/[BFE] = a$, (a — постоянная величина) выполняется только при значительно больших значениях констант перекрестного роста цепи (k_{DA} и k_{AD}) по сравнению с константами присоединения к растущему макrorадикалу комплексов (k_{DC} и k_{AC}). Полученные результаты свидетельствуют о механизме роста цепи путем последовательного присоединения мономеров



Таким образом, при переходе от МА к ФН наблюдается значительное изменение кинетики и механизма чередующейся сополимеризации с ВФЭ.

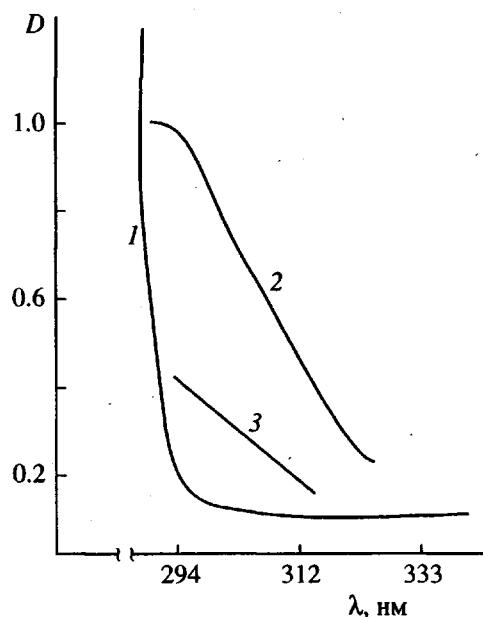


Рис. 1. УФ-спектры растворов ВФЭ (1) и смеси ФН с ВФЭ (2, 3) в ДХ. $l = 0.052$ см; $[FH] = 0.061$ моль/л; $[BFE] = 3.69$ (2) и 1.25 моль/л (3).

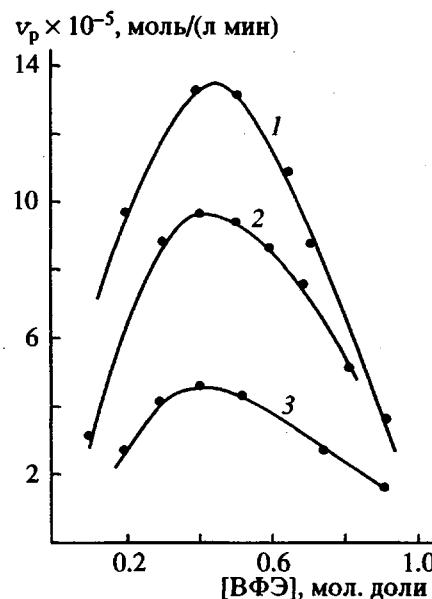


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ВФЭ с ФН от состава исходной смеси при $[BFE] + [FH] = 3.0$ (1); 2.0 (2) и 1.0 моль/л (3); [ДАК] = 0.01 моль/л.

Если в системе ВФЭ-МА при образовании комплекса, реакционная способность двойных связей ВФЭ возрастает в 7 раз (табл. 2), то в системе ВФЭ-ФН образование комплекса не приводит к возрастанию реакционной способности мономеров.

Согласно данным работы [10], определенные значения порядка реакции сополимеризации по произведению концентраций сомономеров (n_1) и по концентрации ВФЭ (n_2) (табл. 2) подтверждают установленный механизм образования макромолекул.

Соотношение констант перекрестного роста цепи $k_{\text{AD}}/k_{\text{DA}}$ (табл. 2), соответствующего максимальному значению скорости реакции, определяли по формуле [11]

$$k_{\text{AD}}/k_{\text{DA}} = \frac{(1 - M_{\text{D}})^2}{M_{\text{D}}}.$$

Из соотношения констант перекрестного роста цепи следует, что скорость присоединения ВФЭ к радикалу МА меньше скорости присоединения свободного МА к радикалу ВФЭ*, в свою очередь $k_{\text{AD}}/k_{\text{DA}}$ в системе ВФЭ-ФН свидетельствует о большей реакционной способности радикала ФН по отношению к ВФЭ, чем радикала ВФЭ к свободному ФН (табл. 2).

Отличия в поведении ВФЭ при сополимеризации с МА и ФН, по-видимому, могут быть связаны с различным строением и природой образующихся донорно-акцепторных комплексов.

В настоящее время известно существование молекул ВФЭ в виде двух конформеров – близкого к плоскому и неплоского [12]. Так, при изучении ИК-спектров ВФЭ в присутствии МА нами было обнаружено увеличение доли неплоского конформера, в котором донорным центром является винилоксигруппа. Это способствует повышению реакционной способности ВФЭ в

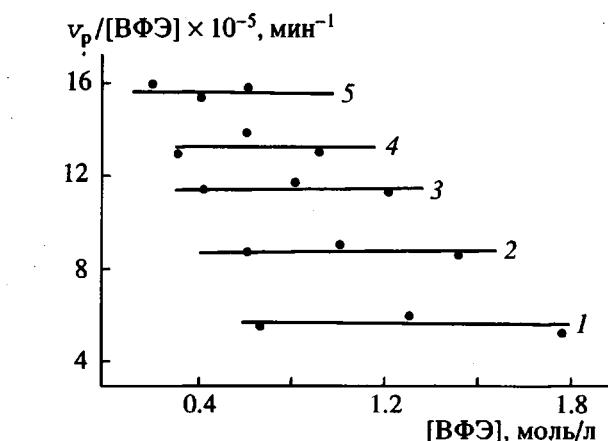


Рис. 3. Зависимость $v_p/[ВФЭ]$ от концентрации ВФЭ при сополимеризации с ФН при $\alpha = [\text{ФН}]/[\text{ВФЭ}]$: 1: [ВФЭ] = 0.54 (1); 1.0 (2); 1.5 (3); 2.33 (4) и 4.0 (5).

радикальной полимеризации. Возможность существования комплекса МА с ВФЭ в плоской конформации, где основной вклад в высшую занятую орбиталь вносит не участвующая в реакции полимеризации фенильная группа эфира, приводит к уменьшению реакционной способности двойной связи МА и смешанному механизму образования сополимеров.

Для определения степени участия винилоксигруппы и бензольного кольца в донорно-акцепторном взаимодействии с ФН исследовано изменение конформационного равновесия под действием ФН методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах ВФЭ в ДХ в области валентных колебаний винилоксигруппы ($1600 - 1650 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются полосы поглощения 1642 см^{-1} (v_1), 1626 см^{-1} (v_2) и 1616 см^{-1} (v_3) (рис. 4). Согласно данным работы [12], полоса $v_1 = 1642 \text{ см}^{-1}$ соот-

Таблица 2. Кинетические параметры сополимеризации ВФЭ с электроноакцепторами

Акцептор	$[\text{M}_0]$, моль/л	Положение $v_{\text{макс}}$, мол. доли ВФЭ	$K_{\text{AD}}/K_{\text{DA}}$	n_1	n_2	Механизм*
МА [7]	6.1	0.556	0.0176	–	–	Смешанный ($k_{\text{AC}}/k_{\text{AD}} = 7.51$; $k_{\text{DC}}/k_{\text{DA}} = 0.36$)
	3.4	0.571				
	2.03	0.627				
	1.01	0.713				
Диэтилмалеат [9]	3.79	0.7	0.184	0.51 ± 0.01	1.08 ± 0.04	Последовательный
	2.00	0.7				
	1.01	0.7				
ФН	3.00	0.4	2.25	0.53 ± 0.01	0.95 ± 0.03	Последовательный
	2.00	0.4				
	1.00	0.4				

* k_{AD} и k_{DA} – константы скорости реакций присоединения донорной и акцепторной молекул к макрорадикалам, оканчивающихся звеном акцепторного и донорного мономера соответственно; k_{AC} и k_{DC} – константы скорости элементарных реакций присоединения комплекса к макрорадикалам роста акцепторного и донорного мономера.

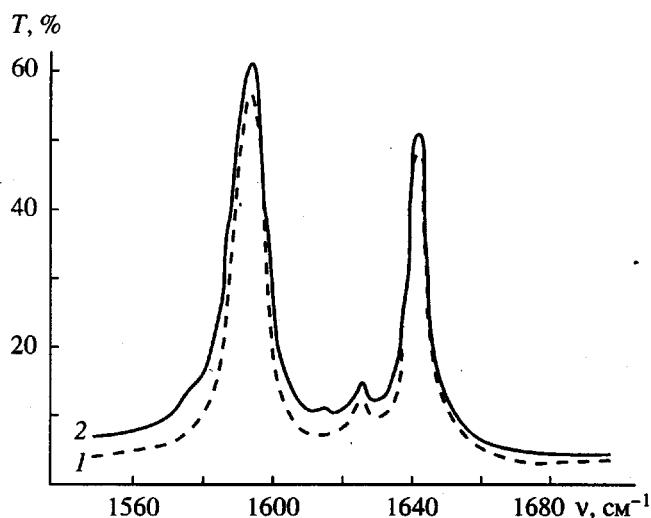


Рис. 4. Изменение контура ИК-полос ВФЭ при комплексообразовании с ФН. 1 – ВФЭ + ДХ; 2 – ВФЭ + ФН + ДХ.

вествует плоскому конформеру, а полосы $\nu_2 = 1626 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3 = 1616 \text{ см}^{-1}$ – неплоскому.

Наличие двух конформеров в ВФЭ приводит к возможности образования донорно-акцепторного комплекса ФН с одним из конформеров или с тем и другим. Поэтому, если комплексообразование с определенным конформером энергетически выгоднее, его доля будет увеличиваться и соответственно изменится соотношение интенсивностей A_1/A_2 и A_1/A_3 , и тогда можно обнаружить изменение конформационного состава ВФЭ при его комплексообразовании с ФН.

В настоящей работе измеряли площадь контура полосы $\nu_1 (A_1)$ и суммарную площадь контура полос ν_2 и $\nu_3 (A_2 + A_3)$. Показателем соотношения конформеров служило отношение $(A_2 + A_3)/A_1$. В системе ВФЭ-МА происходит низкочастотное смещение и уширение полос ν_2 и ν_3 , относительный рост интенсивностей которых свидетельствует о переходе части молекул из плоской конформации в неплоскую при комплексообразовании их с МА. Изучение ИК-спектров чистого ВФЭ и его смеси с ФН в ДХ (мольное соотношение ФН : ВФЭ = 1 : 1.99) показывает, что отношение интенсивностей $(A_2 + A_3)/A_1$ совпадает в обоих случаях (рис. 4) и составляет соответственно 0.265 и 0.270.

Таким образом, соотношение интегральных интенсивностей в чистом эфире и его смеси с ФН практически одинаково, и спектр смеси аналогичен спектру чистого эфира. Постоянство отношений интегральных интенсивностей свидетельствует о том, что энергия комплексообразования ФН с обеими формами конформеров очень близка и, по-видимому, природа образовавшихся комплексов практически не отличается. Такое пред-

положение возможно в случае, если донорным центром является фенильный фрагмент, поскольку в плоском конформере в отличие от неплоского в сопряжении участвует не только винилоксигруппа, но и бензольное кольцо эфира. Полученные экспериментальные данные указывают на то, что комплексообразование ФН осуществляется только с плоской конформацией ВФЭ. Это подтверждает постоянство отношения интенсивностей полос в ИК-спектрах и результаты квантово-химических расчетов [2], согласно которым в молекуле ВФЭ ($\phi = 0^\circ$) высшая занятая орбиталь имеет π -характер и локализована на всех фрагментах эфира с преобладающим вкладом бензольного кольца. Причем статистический вес кольца является преобладающим как в занятых, так и в вакантных молекулярных орбиталях, относящихся к основным конфигурациям.

Таким образом, наблюдаемое последовательное присоединение мономеров в реакции роста полимерной цепи обусловлено понижением реакционной способности комплексно связанных мономеров по сравнению со свободными за счет взаимодействия двойной связи ФН с бензольным кольцом эфира в плоской конформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петрова Т.Л., Смирнов А.И., Ратовский Г.В., Манцивода В.Б., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2612.
- Смирнов А.И., Петрова Т.Л., Ратовский Г.В., Шиверновская О.А., Калабина А.В., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 791.
- Петрова Т.Л., Смирнов А.И., Ратовский Г.В., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 131.
- Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
- Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского Б.А. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. С. 364.
- Смирнов А.И., Дерябина Г.И., Ратовский Г.В., Калабин Г.А., Петрова Т.Л., Фролов Ю.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 1. С. 74.
- Смирнов А.И., Дерябина Г.И., Петрова Т.Л., Георгиев Г.С., Голубев В.Б., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 407.
- Стояченко И.Л., Голубев В.Б., Зубов В.П. М., 1979. 15 с. – Деп. в ВИНИТИ 03.05.79, № 1559.
- Петрова Т.Л., Смирнов А.И., Сухова Л.Н., Зубов В.П., Манцивода В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1336.
- Кузнецов А.А., Новиков С.Н., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2390.
- Zeegers B., Butler G. // J. Macromol. Sci., Chem. 1972. V. 6. № 8. P. 1569.
- Розова Т.И., Ратовский Г.В., Чувашев Д.Д., Калабина А.В. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 7. С. 1520.

**Effect of Complex Formation on the Copolymerization
of Fumaronitrile with Vinylphenyl Ester**

T. L. Petrova, G. V. Ratovskii, and A. I. Smirnov

*Irkutsk State University
ul. K. Markska 1, Irkutsk, 664003 Russia*

Abstract — The kinetics of alternating radical copolymerization of vinylphenyl ester with fumaronitrile was studied by IR spectroscopy and quantum-chemical methods. Interaction of the double bond of fumaronitrile with the π -system of benzene ring in a planar conformation of ester leads to the formation of a donor-acceptor complex between monomers. This accounts for lower reactivity of monomers in the complex as compared to that of the free monomer molecules. The polymer chain propagation occurs by alternating addition of free monomers to the reactive end of the chain.