

УДК 541.64:547.422

ЧЕРЕДУЮЩИЕСЯ СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ИМИДОВ¹

© 2002 г. Ф. Э. Калинина*, Д. М. Могнонов*, Л. Д. Раднаева**, В. А. Васнев***

*Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

**Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 19.03.2001 г.
Принята в печать 21.06.2001 г.

Методом ПМР исследовано комплексообразование между винилглицидиловым эфиром этиленгликоля и N-фенилимидами малеиновой и цитраконовой кислот, и определены константы равновесия комплексообразования. Установлено, что при сополимеризации винилового эфира с фенилмалеимидом образуются сополимеры состава, близкого к эквимольному. Рассчитаны константы сополимеризации. Методом ЯМР ¹³C обнаружено, что на стереохимию сополимеров влияет состав исходной смеси. Предложен механизм сополимеризации, включающий стадию образования комплекса макрорадикал – мономер.

Известен ряд работ по радикальной сополимеризации N-фенилмалеимида (ФМИ) и его производных с различными мономерами [1–5]. Подобный интерес обусловлен главным образом возможностью получения термостойких полимерных материалов, обладающих фоточувствительностью и оптической активностью. ФМИ, являясь электроноакцептором, дает чередующиеся сополимеры с целым рядом электронодонорных мономеров [1–2, 4, 5]. Вопрос о роли донорно-акцепторного комплексообразования в реакции роста цепи чередующейся сополимеризации остается открытым [6, 7]. Кинетические методы, несмотря на огромное количество экспериментальных данных, не обеспечивают получения надежной информации из-за возможных ошибок при определении состава сополимеров, скорости реакции и т.п. [1, 6]. Достаточно информативным методом изучения механизма чередующейся сополимеризации является исследование структуры образующихся сополимеров.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (код проекта 003.02.06) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (направление 1.5, номер договора 35/2000).

E-mail: fkal@binm.baikal.net (Калинина Федосья Эрдэмовна).

В настоящей работе в качестве сомономера использован винилглицидиловый эфир этиленгликоля (ВГЭ), что дает возможность химического превращения по оксирановому циклу. Цель работы состояла в изучении механизма сополимеризации ВГЭ с ФМИ и N-фенилцитраконимидом (ФЦИ) путем исследования структуры сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный ФМИ синтезировали и очищали по методике [8]. ФЦИ получали по методике [9]. ВГЭ перегоняли в вакууме при остаточном давлении 800 Па и температуре 77–78°C [10]. ДАК очищали перекристаллизацией из этанола ($T_{пл} = 102^\circ\text{C}$), органические растворители – по общепринятым методикам [11].

Кинетику сополимеризации исследовали гравиметрически. Синтез сополимеров проводили в среде МЭК и бензола в присутствии ДАК при $75 \pm 0.5^\circ\text{C}$. В качестве осадителя использовали изопропанол. Выделенные сополимеры сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы.

ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре “Brüker WP-200 SY” с рабочей частотой

Таблица 1. Выход, вязкость и состав сополимеров ВГЭ–ФМИ и ВГЭ–ФЦИ в зависимости от состава исходной смеси мономеров в МЭК и в бензоле

Содержание ВГЭ в исходной смеси, мол. %	Содержание ФМИ или ФЦИ в исходной смеси, мол. %	Выход сополимера, %	Приведенная вязкость $\eta_{пр}$, дл/г	Содержание ВГЭ в сополимере, мол. %	Содержание ФМИ или ФЦИ в сополимере, мол. %
ВГЭ–ФМИ в МЭК					
50.0	50.0	70.0	0.38	42.5	57.5
66.67	33.33	56.5	0.50	47.1	52.9
80.0	20.0	22.8	0.86	51.8	48.2
88.89	11.11	21.9	0.53	52.0	48.0
90.09	9.01	18.3	0.95	52.0	48.0
ВГЭ–ФЦИ в бензоле					
33.33	66.67	11.6	–	29.4	70.6
50.0	50.0	28.1	0.13	25.7	74.3
66.67	33.33	23.9	0.14	32.4	67.6
80.0	20.0	22.8	0.31	40.6	59.4

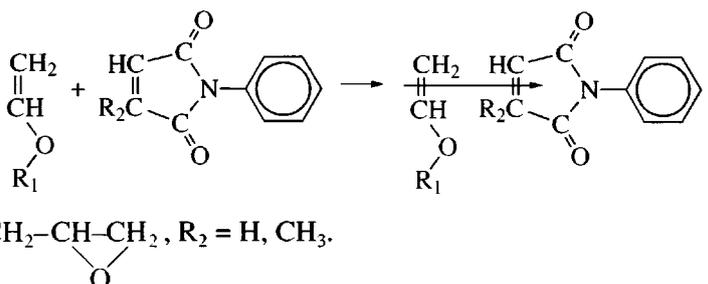
50.32 МГц для ^{13}C и 200.13 МГц для ^1H . ИК-спектры сополимеров записывали на спектрофотометре “Specord IR-75” в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные сополимеры растворимы в амидных растворителях, кетонах, бензоле, ТГФ, хлороформе и имеют $\eta_{пр} = 0.27\text{--}0.95$ дл/г для малеимидного полимера и 0.13–0.31 дл/г для цитраконимидного (0.5%-ный раствор в ДМФА, 25°C). Данные ИК-спектроскопии показали наличие оксиранового цикла (845, 915, 1250, 3050 cm^{-1}) и отсутствие полос поглощения двойной углерод-углеродной связи. Состав сополимеров рассчитыва-

ли по эпоксидному числу или по содержанию азота (табл. 1). Константы сополимеризации определяли по методам Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша. Для количественной оценки реакционной способности имидов в рамках схемы $Q\text{--}e$ Алфрея–Прайса определены факторы общей активности Q и полярности e (табл. 2). Обнаружено, что в случае сополимеризации ВГЭ и ФМИ при любом соотношении образуется сополимер с соотношением сомономеров, близким к эквимольному, а при сополимеризации ВГЭ и ФЦИ в бензоле полимер обогащен звеньями имида.

Образование комплексов с переносом заряда между ВГЭ и ФМИ и ФЦИ происходит по следующей схеме:



где $R_1 = \text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH--CH}_2$, $R_2 = \text{H, CH}_3$.

Таблица 2. Константы сополимеризации и факторы активности

Система	r_1	r_2	Q_1	Q_2	e_1	e_2
ВГЭ–ФМИ	0.021/0.028	0.360/0.366	0.021	0.037	-1.44	0.73
ВГЭ–ФЦИ	0.110/0.110	0.900/0.970	–	0.021	–	0.08

Примечание. В числителе – по методу Файнемана–Росса, в знаменателе – по методу Келена–Тюдеша.

Константы комплексообразования определяли согласно методу Ханна-Ашбауха с помощью спектроскопии ЯМР ^1H [12]. Концентрация акцепторных мономеров (имидов) в различных смесях с ВГЭ оставалась постоянной и была равна 0.1 моль/л. На основе ЯМР ^1H -спектров ФМИ ($\delta = 5.87$ м. д.) и ФЦИ ($\delta = 5.69$ м. д.) и их различных смесей с ВГЭ определяли хим. сдвиги симметричных протонов двойной связи имидов. С увеличением концентрации ВГЭ от 1 до 4 моль/л хим. сдвиг $\text{CH}=\text{}$ смещается в сторону слабого поля

(рис. 1). Из полученных данных графическим методом были рассчитаны следующие константы комплексообразования (рис. 2): 0.081 л/моль для системы ВГЭ...ФМИ и 0.014 л/моль для комплекса ВГЭ...ФЦИ при 28°C в C_6D_6 . Как и следовало ожидать, введение метильной группы при двойной связи значительно уменьшает электроноакцепторные свойства имида.

Для изучения механизма образования чередующегося сополимера ВГЭ–ФМИ исследовали его структуру. В сополимере имеется три хиральных

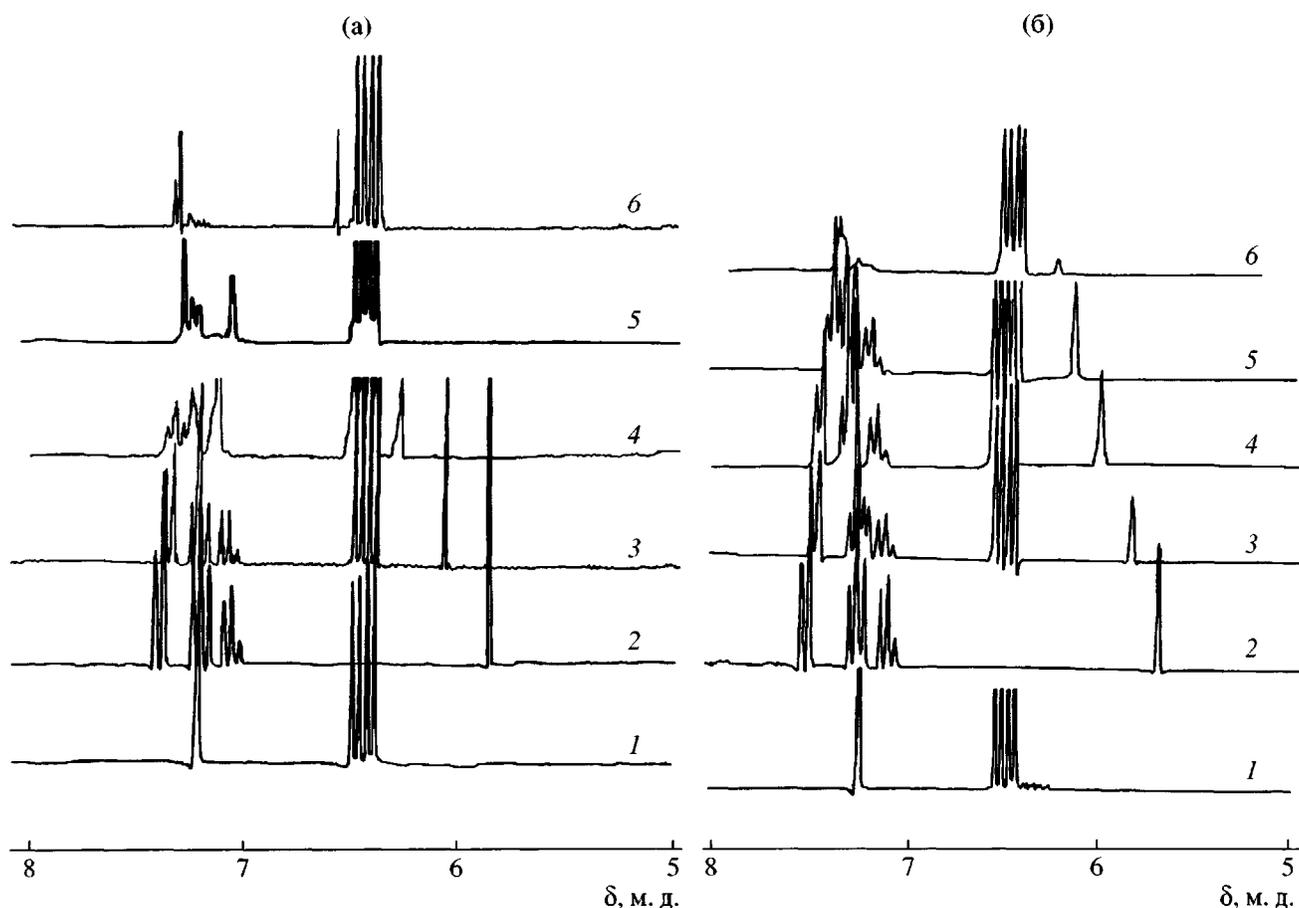


Рис. 1. ПМР-спектры ВГЭ (1), фенилимидов (2), а также их смесей (3–6) в дейтерированном бензоле. а – ФМИ, б – ФЦИ. Соотношение ВГЭ : фенилимид 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40 (6).

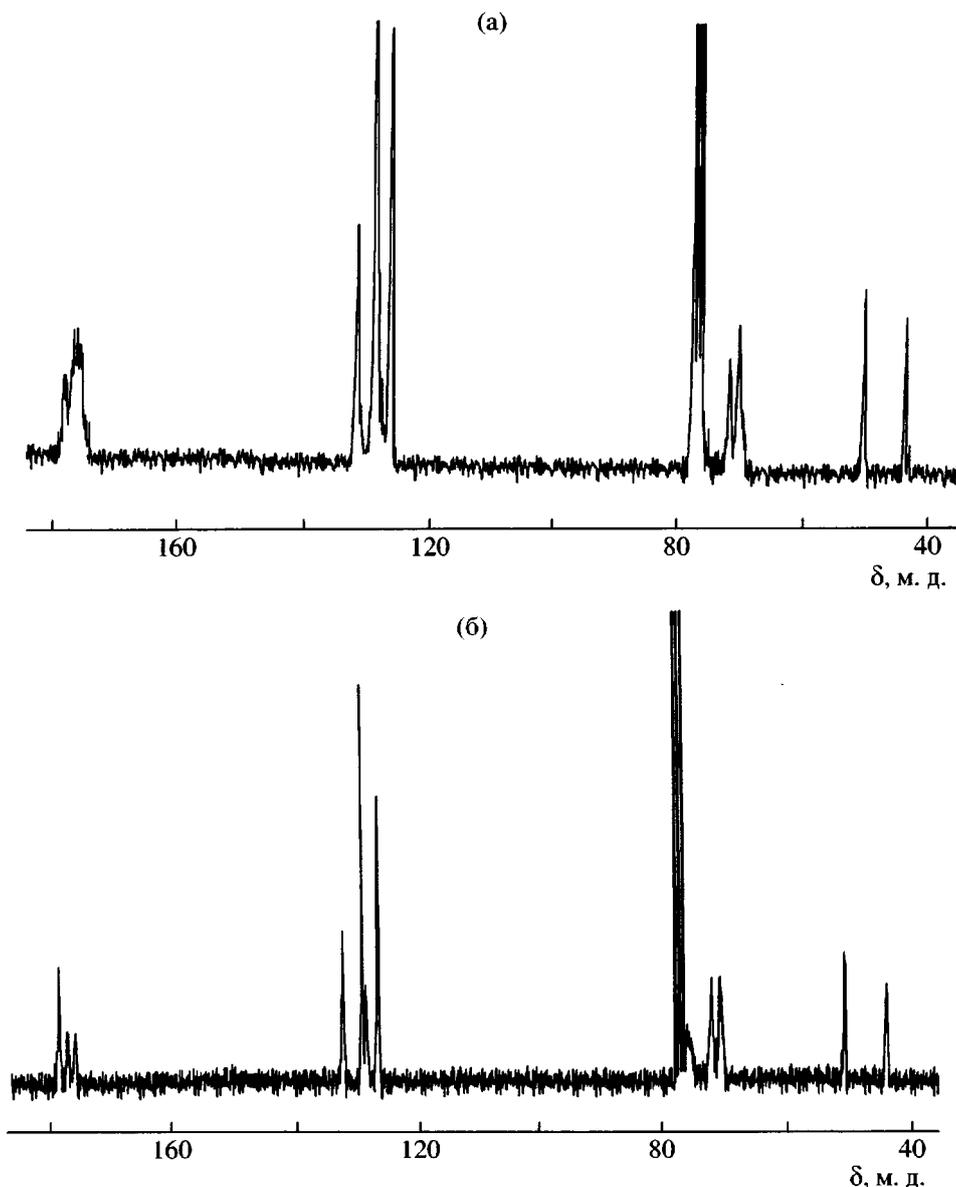


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера ВГЭ–ФМИ в CDCl_3 при соотношении мономеров в исходной смеси 1 : 1 (а) и 10 : 1 (б).

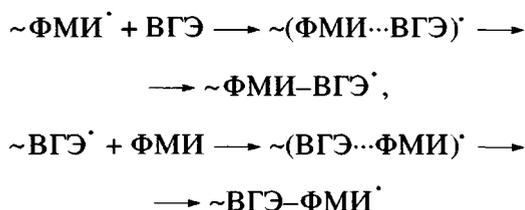
ного звена, связанного с двумя эфирными звеньями. Это и может быть одним из объяснений изменений спектра. Карбонильные атомы углерода гомополимера ФМИ проявляются как очень широкий пик с максимумом ~ 176 м. д. Возрастание интенсивности пика в сильном поле с увеличением мольной доли ФМИ в исходной смеси могло, таким образом, быть из-за увеличения доли повторяющихся сукцинимидных звеньев.

Авторами работы [1] на модельных соединениях было доказано, что хим. сдвиг карбонильной группы больше для соединений с *цис*-конформацией сукцинимидного цикла. Поэтому отношение

интенсивностей сигналов при 178.2 и 177.9 м. д. для сополимеров, полученных при различном содержании ФМИ в исходной смеси, является показателем содержания (мольной доли) *цис*-сукцинимидных звеньев в сополимере. Таким образом, при небольшой доле ФМИ сополимер почти полностью состоит из *цис*-сукцинимидных звеньев. Это можно объяснить тем, что доля комплексно связанного ФМИ выше в случае избытка ВГЭ в исходной смеси.

Присутствие в сополимере термодинамически менее выгодных *цис*-сукцинимидных звеньев может служить доказательством участия в реакции со-

полимеризации донорно-акцепторного комплекса, причем вклад комплекса уменьшается с увеличением содержания ФМИ в исходной смеси. Однако константа комплексообразования в этой системе невысока, и вероятность реализации роста цепи путем последовательного присоединения комплекса крайне низка [6]. Но, согласно модели Праведникова–Хироока, можно предположить, что электроноакцепторные свойства радикала ФМИ выше, чем соответствующего мономера. В таком случае возможно осуществление роста цепи по комплексно-радикальному механизму по схеме



Этот механизм объясняет также образование цис-сукцинимидных звеньев в сополимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olson K.G., Butler G.B. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 12. P. 2486.
2. Расулов Н.Ш., Медякова Л.В., Кулиева Э.Ю., Рзаев З.М., Зубов В.П. // *Высокомолек. соед. А*. 1986. Т. 28. № 12. С. 2595.
3. Shan G.-R., Weng Z.-X., Huang Z.-M., Pan Z.-R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 63. P. 1535.
4. Kohli P., Scranton A.B., Blanchard G. J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5681.
5. Yamamoto S.-I., Sanada F., Endo T. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 17. P. 5501.
6. Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
7. Rzaev Z.M.O. // *Prog. Polym. Sci.* 2000. V. 25. P. 163.
8. Кава М.П., Дина А.А., Мум К., Митчелл М.Дж. *Синтез органических препаратов*. М.: Мир, 1964. Сб. 4.
9. Аскарлов М.А., Гафуров Б.Л. *Синтез и полимеризация итаконатов*. Ташкент: Фан, 1979.
10. Трофимов Б.А. *Гетероатомные производные ацетилена*. М.: Наука, 1981.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки*. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
12. Hanna M.W., Ashbaugh A.L. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 4. P. 811.

Alternating Copolymers of Ethylene Glycol Vinyl Glycidyl Ether and Imides

F. E. Kalinina*, D. M. Mogonov*, L. D. Radnaeva**, and V. A. Vasnev***

*Baikal Institute of Natural Sciences, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. M. Sakh'yanovoi 6, Ulan-Ude, 670047 Buryat Republic, Russia

**Buryat State University,
ul. Smolina 24a, Ulan-Ude, 670000 Buryat Republic, Russia

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Using ^1H NMR spectroscopy, complexation between vinyl glycidyl ether of ethylene glycol and N-phenylimides of maleic and citraconic acid was studied, and complexation equilibrium constants were determined. It was shown that the copolymerization of the studied vinyl ether with phenylmaleimide affords copolymers with compositions close to equimolar. The reactivity ratios of the comonomers were calculated. As demonstrated by ^{13}C NMR spectroscopy, the stereochemistry of the copolymers is affected by the composition of the initial monomer mixture. The mechanism of copolymerization involving the stage of a macroradical–monomer complexation was suggested.