

УДК 541(64+127):542.952

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
8-МЕТИЛ-2-МЕТИЛЕН-1,4,6,9-ТЕТРАОКСАСПИРО[4,4]НОНАНА
С АКРИЛОНИТРИЛОМ

© 2005 г. С. Б. Ткачук*, Т. Г. Тюрина*, В. В. Зайцева*, С. Ю. Зайцев**

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.Н. Литвиненко

Национальной академии наук Украины

83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

**Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова

Российской академии наук

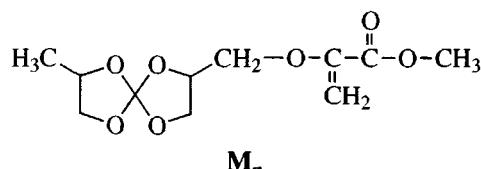
117871 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10

Поступила в редакцию 02.08.2004 г.

Принята в печать 22.03.2005 г.

Методами ИК-, ПМР-спектроскопии и ГПХ изучены кинетика и механизм сополимеризации в масле 8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонана (спиромономер) с акрилонитрилом в присутствии пероксида бензоила и ди-*трет*-бутилпероксида (333, 348 и 393 К). Анализ полученных результатов показал, что система мономеров имеет точку азеотропа при 34.5/65.5 мол. %, скорость сополимеризации максимальна в этой точке. Константы сополимеризации равны $r_1 = 0.07 \pm 0.02$ и $r_2 = 0.263 \pm 0.013$ (конверсия 5–7 мас. %). Степень раскрытия циклов при сополимеризации составляет 50–80%. Предложена схема участия спиромономера в стадии роста цепи с образованием семи линейных и циклических структур, в том числе содержащих непрореагировавшую метиленовую группу.

Ранее [1–3] мы сообщали об особенностях кинетики синтеза и (ко)полимеризации спиро соединений с экзометиленовой группой в цикле. Общим недостатком метода синтеза является низкий (30–40%) выход галогенметильных производных – сырья для получения ненасыщенных спиромономеров [1]. Обнаружено [2], что при получении хлорметильных производных в присутствии кислот Льюиса протекают побочные реакции с участием эпихлоргидрина и раскрытие циклов. Кроме основного продукта в этом случае образуются хлорсодержащие диоксоланы и спиро соединения. При дегидрохлорировании такой смеси получается около 56 мас. % мономера



с расчетной ММ, равной 248, экспериментальной – 246 (метод ГПХ) и 10 мас. % олигомера с $M_w = 1040$ [1].

Поскольку начальным актом полимеризации спиро соединений является реакция первичных свободных радикалов с метиленовой группой спиромономера, после чего возможна дальнейшая изомеризация образовавшихся циклических радикалов [4–6], можно предположить, что в ходе этого процесса накапливаются продукты типа M_n . Если это так, то для получения полимерных материалов не всегда требуется удаление указанных примесей, что делает технологию синтеза мономеров и полимеров на основе спиро соединений более перспективной за счет повышения выхода хлорпроизводных до 70–80 мас. %.

Хотя сополимеризация спиро соединений с виниловыми мономерами ухудшает показатель

34 мас. % спиро соединения с двойной связью в боковой цепи

E-mail: zaitseva@infou.donetsk.ua (Зайцева Валентина Васильевна).

усадки, эта реакция приводит к существенному уменьшению продолжительности процесса, снижению его температуры и увеличению ММ продуктов. Из ряда широко распространенных виниловых мономеров активнее других с ненасыщенными кислородсодержащими циклическими и спирановыми мономерами сополимеризуется акрилонитрил [7–9]. Однако до настоящего времени сополимеризация спиромономеров с акрилонитрилом изучалась только с целью получения данных о выходе сополимера при некоторых конверсиях, соотношениях сомономеров и ММ продукта.

Цель настоящей работы – изучение кинетических закономерностей полимеризации 8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонана и его сополимеризации с акрилонитрилом до глубоких конверсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

8-Метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонан (M_1), синтезированный по методике [1] и обозначенный как M'_1 , содержал 56 мас. % M_1 , 34 мас. % M_n и 10 мас. % олигомера с $M_w = 1040$ (ГПХ). Усовершенствование методики синтеза хлорметильного производного [1] позволило получить мономер M_1 [2] с содержанием основного вещества 98.8% ($T_{\text{пп}} = 357\text{--}359$ К, 4 мм рт. ст.). Акрилонитрил применяли свежеперегнанным (99.8 мас. %). Растворители очищали по известной методике [10].

Полимеризацию M_1 , M'_1 проводили в массе в присутствии пероксида бензоила при 333 и 353 К или пероксида дитретичного бутила (ПДТБ) при 393 К, а сополимеризацию M_1 и M'_1 с акрилонитрилом – при 333 и 348 К (пероксид бензоила) соответственно. Кинетику накопления продуктов полимеризации изучали методами ИК-спектроскопии и ГПХ, а изменение конверсии в ходе процесса – методами гравиметрии и дилатометрии. Полимеры очищали двукратным высаждением этанолом или изопропанолом из раствора в ТГФ.

ИК-спектры реакционных смесей (в тонком слое) и сополимеров (растворы с концентрацией 0.015 г/мл в хлороформе, неразборные кюветы NaCl, толщина слоя 1.01–0.111 мм) записывали на спектрометре “Specord IR-75” в области 3100–

700 cm^{-1} . Состав сополимеров определяли методом ПМР-спектроскопии (“Gemini-200”, 200 МГц, дейтерохлороформ, тетраметилсилан – внутренний стандарт), ИК-спектроскопией по полосе поглощения при 2235 cm^{-1} (акрилонитрил) и методом Кельдаля.

Гель-хроматограммы полимеризата и растворов (ко)полимеров в ТГФ получали при помощи хроматографа “Waters 450 C” с рефрактометрическим детектором и использованием последовательно включенных колонок, заполненных μ -стирогелем с размерами пор 10, 50 и 100 нм, при 298 К. Калибровку проводили по полигидроксиэфирным и полистирольным стандартам. Величину M_w из данных ГПХ находили по уравнению [11]

$$\lg M_w = (C_1 - V_R)/C_2,$$

где C_1 и C_2 – калибровочные постоянные, V_R – объем удерживания, мл. В зависимости от ММ веществ использовали три набора констант C_1 и C_2 : 39.88 и 3.65 (мономер, $V_R > 30$ мл), 38.54 и 3.47 (олигомеры, $V_R = 30\text{--}25$ мл), 38.63 и 3.96 (полимер, $V_R < 25$ мл) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ИК-спектров полимеризационных смесей M'_1 (353 К) в области 1700–1820 cm^{-1} показывает, что через 8 ч после начала полимеризации появляется полоса 1720 cm^{-1} с плечом около 1740 cm^{-1} (рис. 1, спектр 3; общая конверсия S около 1 мас. %), которые относятся к колебаниям кетонного и карбонатного карбонилов соответственно. Через 15 ч ($S \sim 1.7$ мас. %) эти полосы хорошо разрешены (рис. 1, спектр 4), и их появление свидетельствует о том, что даже при таких низких конверсиях протекают реакции раскрытия циклов спиромономера. Одновременно с этим обнаружено уменьшение на ~1.8% оптической плотности полосы 1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), что хорошо согласуется с величиной конверсии спиромономера (1.7 мас. %) и означает расходование метиленовых групп. При этом наблюдается повышение оптической плотности полосы 1810 cm^{-1} , отнесенной к карбонилу в группе (CO)–C(=CH₂)–C–, сопряженному с =CH₂, которая образуется за счет реакции раскрытия цикла при изомеризации растущих радикалов. Поскольку



Рис. 1. ИК-спектры реакционных смесей при полимеризации M_1' и сополимеризации M_1' с акрилонитрилом, полученных при конверсии 0 (1), 0.3 (2), 0.6 (3), 1.0 (4), 10.1 (5) и 13.5 мас. % (6). $T = 353$ (1–4) и 333 К (5, 6); [пероксид бензоила] = 1 мас. % (1–4) и 0.01 моль/л (5, 6).

группа CH_2 имеется в линейном фрагменте M_n , то в данном случае отсутствует необходимость в дополнительной очистке мономера от примеси. Более того, ГПХ-анализ реакционной смеси полимеризации M_1' показывает, что расходуются оба соединения, хотя и с различной скоростью (рис. 2, хроматограммы I–III, пик 1 и 2). После 19 ч полимеризации (ПДТБ, 393 К) в реакционной смеси сохраняется 13 мас. % мономера, 20 мас. % M_n , около 21 мас. % олигомеров с $M_w = 400\text{--}5220$; 27 и 19 мас. % полимера с $M_w = 2.0 \times 10^4$ и 6.0×10^4 соответственно; ~1 мас. % с $M_w = 3.6 \times 10^5$. За 33.5 ч полимеризации (ПДТБ, 393 К) количество мономера уменьшается до 9 мас. %, продукта M_n – до 18 мас. %, полимера с $M_w = 2.1 \times 10^4$ и 8.0×10^4 – до 20 и 21 мас. %; в смеси остается около 1 мас. % полимера с $M_w = 3.0 \times 10^5$. В то же время общее количество олигомеров с $M_w = 353\text{--}4925$ увеличивается до 31 мас. %, и за счет этого в 1.9 раза возра-

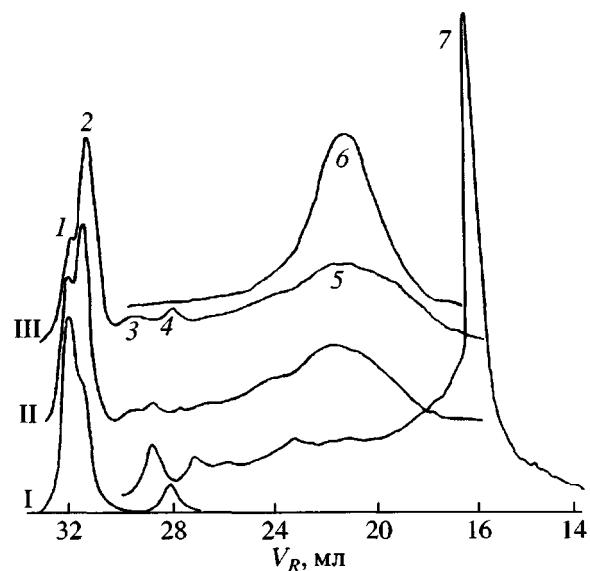


Рис. 2. ГПХ реакционных смесей и (ко)полимеров: I – M_1' , II, III – реакционная смесь M_1' при $S = 0\text{--}40$ (II) и 0–65 мас. % (III): 1 – пик M_1 ; 2 – пик M_n ; 3, 4 – пики олигомеров; 5 – пик полимера; 6 – поли- M_1' ($S = 19.5$ мас. %), 7 – сополимер M_1' с акрилонитрилом, полученный при конверсии 9 мас. % (табл. 1).

стает отношение M_w/M_n (табл. 1). Из этих данных можно заключить, что накопление полимера (рис. 2, пик 5 и 6) происходит с образованием M_n (рис. 2, пик 2) и олигомеров (рис. 2, пики 3, 4). Обнаруженные изменения состава реакционной смеси, ММ продуктов и величины M_w/M_n с возрастанием конверсии являются ожидаемым следствием изомеризационной полимеризации циклических мономеров, указывающим на равновесное протекание реакций образования и распада растущей цепи.

Кинетика накопления продуктов при полимеризации M_1 , M_1' и сополимеризации их с акрилонитрилом (рис. 3) соответствует типичному процессу для виниловой полимеризации. Прежде всего отметим, что линейный характер кинетических кривых сохраняется почти до конверсии 15 мас. % (рис. 3, кривые 1–4), а затем полимеризация M_1' протекает по S-образному закону (рис. 3, кривые 5 и 6). Изменение количества акрилонитрила в исходной смеси от 10 до 30 и 50 мол. % приводит к возрастанию скорости накопления полимера в 2.4 и 3.6 раза (рис. 3, кривые 3 и 2, 3 и 1), а повышение температуры реакции на 15 К –

Таблица 1. Данные ГПХ-анализа реакционных смесей и выделенных (со)полимеров (ПДТБ, 393 К, в масце)

Продукт полимеризации	Условия полимеризации			Данные ГПХ		
	количество инициатора, мас. %	время, ч	S , мас. %	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
Реакционная смесь M_1'	3	19.0	до 40	3.03	0.45	6.7
	3	33.5	до 65	4.13	0.33	12.5
Полимер	1	41.0	19.5	3.13	1.19	2.6
	3	19.0	25	6.4	3.02	2.1
Сополимер M_1' с акрилонитрилом	3	33.5	44	7.86	4.79	1.6
	0.2*	0.6	9.3	29.47	1.12	26.4

* Инициатор пероксид бензоила, 348 К.

в 8 раз (рис. 3, кривые 1 и 4). В случае полимеризации спиромономера наблюдается увеличение скорости всего лишь в 3.7 раза при повышении температуры от 333 до 393 К (рис. 3, кривые 6 и 8) и в 3.3 раза при увеличении концентрации ПДТБ в 3 раза (393 К; рис. 3, кривые 5 и 6). Указанные особенности несколько отличны от обычных закономерностей полимеризации виниловых мономеров, что обусловлено влиянием конкурирующих реакций, протекающих за счет раскрытия циклов в процессе изомеризации растущих радикалов и двойной связи в цикле или в боковой цепи (M_n). Например, согласно данным ГПХ-анализа реакционных смесей, за 19 и 33.5 ч полимеризации (рис. 2а, кривые II и III) расходование M_1 идет

в 1.3 раза быстрее, чем M_n , и в состав полимера соответствующие звенья входят в соотношении примерно 2:1. Таким образом, M_1' менее активен в процессе полимеризации, чем M_1 , что также следует из сопоставления данных по скорости накопления полимера (рис. 3) при полимеризации M_1 (333 К, пероксид бензоила) и M_1' (353 К, пероксид бензоила). В работе [4] показано, что через 20 ч полимеризации M_1 (393 К) выход полимера составляет 46.5 мас. %, а в нашем случае за 19 ч полимеризации M_1' он равен 40 мас. %.

Зависимость общей скорости сополимеризации и состава образующихся сополимеров от ис-

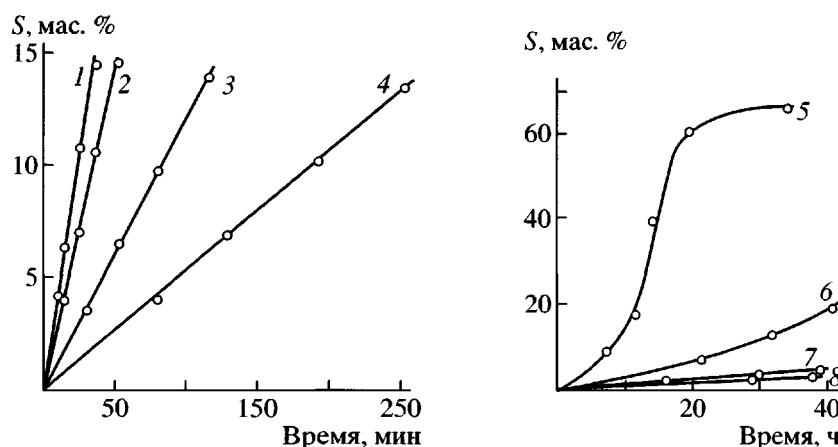


Рис. 3. Кривые изменения конверсии S во времени при (со)полимеризации M_1 , M_1' и этих спироединений с акрилонитрилом в масце в зависимости от содержания акрилонитрила в исходной смеси: 1–3 – 50, 30 и 10 мол. % (M_1' с акрилонитрилом, 348 К, [пероксид бензоила] = 0.001 моль/моль смеси мономеров), 4 – 50 мол. % (M_1 с акрилонитрилом, 333 К, [пероксид бензоила] = 0.01 моль/л), 5 – M_1' (393 К, [ПДТБ] = 3 мас. %), 6 – M_1' (393 К, [ПДТБ] = 1 мас. %), 7 – M_1' (353 К, [пероксид бензоила] = 1 мас. %), 8 – M_1 (333 К, [пероксид бензоила] = 1 мас. %).

Таблица 2. Зависимость состава сополимера и скорости сополимеризации* в M_1' с акрилонитрилом (M_2) от концентрации M_2 в исходной смеси мономеров

[M_2], мол. %	[m_2]**, мол. %	$v \times 10^4$, моль/л с	[M_2], мол. %	[m_2]**, мол. %	$v \times 10^4$, моль/л с
0	0	0.06***	60	62.5	7.7
10	41.2	1.80	65.5	65.5	7.9
20	50.1	4.10	70	68.4	6.4
30	55.7	5.50	80	76.8	5.2
40	57.2	6.70	90	86.7	4.0
50	59.2	7.50			

* Скорость сополимеризации в массе ([пероксид бензоила] = 0.001 моль/моль смеси, 348 К, $S \leq 10$ мас. %).

** Состав сополимера, определенный различными методами, хорошо совпадает.

*** Скорость гомополимеризации при 353 К, [ПДТБ] = 1 мас. %.

ходного соотношения мономеров представлена в табл. 2. То, что в данном случае образуются сополимеры, следует из анализа ИК- и ЯМР-спектров, в которых обнаруживается полоса поглощения при 2235 cm^{-1} (рис. 1, спектры 5, 6) и симметричные сигналы метиновых протонов в области $\delta = 3.3\text{--}2.6 \text{ м.д.}$, а также сигналы при $2.5\text{--}1.8 \text{ м.д.}$, относящиеся соответственно к звену акрилонитрила и к метиленовой группе звена M_1 . Для определения состава сополимеров (табл. 2) использовали область сигналов $3.3\text{--}2.6 \text{ м.д.}$ звена акрилонитрила, которая не перекрываетяется сигналами протонов M_1 , и соотношение

$$[m_1]:[m_2] = [(\sum I_i - 3I_2)/10]:I_2,$$

где $[m_1]$ и $[m_2]$ – содержание в сополимере звеньев M_1 и акрилонитрила соответственно, $\sum I_i$ и I_2 – интегральная интенсивность всех сигналов спектра и сигнала в области $3.3\text{--}2.6 \text{ м.д.}$.

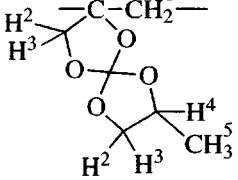
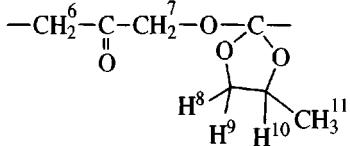
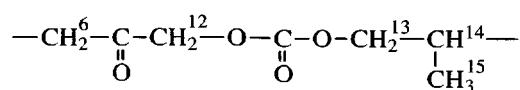
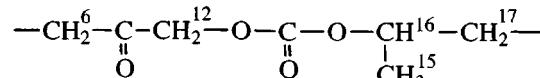
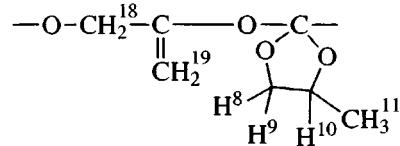
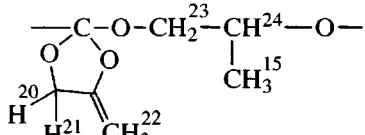
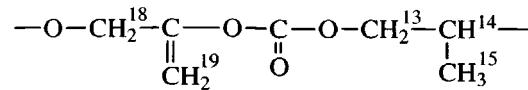
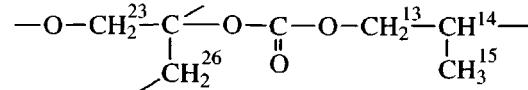
Из табл. 2 следует, что в цепь сополимера включается от 41 до 87 мол. % акрилонитрила при его содержании в исходной смеси 10–90 мол. %. Если содержание M_1 в смеси ≈ 35 мол. %, то состав сополимера равен составу исходной смеси (“точка азеотропа”). Значения относительной активности сомономеров (конверсия не более 5–7 мас. %), рассчитанные по методу Файнемана–Росса, равны: $r_1 = 0.07 \pm 0.020$, $r_2 = 0.263 \pm 0.013$. Это означает, что в изучаемой системе мономеров велика тенденция к чередованию звеньев.

Максимальная скорость процесса этой смеси мономеров достигается при соотношении [спиромономер – M_1]:[акрилонитрил – M_2] = 30:70 мол. % (табл. 2).

Следует отметить, что в ИК-спектрах сополимеров (рис. 1, спектры 5, 6) наблюдаются полосы поглощения при 1716 и 1733 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям соответственно кетонных и карбонатных групп звена M_1 . Это позволяет сделать вывод о протекании в процессе сополимеризации реакций раскрытия циклов. Появление полосы 1812 cm^{-1} свидетельствует о наличии в цепи сополимера звена M_1 , содержащего карбонил, сопряженный с $=\text{CH}_2$ в группе $\text{C}(\text{O})-\text{O}=\text{CH}_2-\text{C}$.

По данным ЯМР ^1H , звено M_1 имеет три области уширенных несимметричных сигналов с $\delta \sim 4.6\text{--}4.3$, $4.3\text{--}3.85$ и $3.85\text{--}3.3 \text{ м.д.}$, а также одного (иногда двух) слабоинтенсивного мультиплетного сигнала с $\delta \sim 4.8\text{--}4.7$, $4.7\text{--}4.6 \text{ м.д.}$ В целом сигналы в области $5.0\text{--}3.3 \text{ м.д.}$ имеют интенсивность, близкую к 5H M_1 , и относятся к метиленовым и метиновым протонам, находящимся в окружении групп OR , $\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ ($\text{R} = \text{CH}_2$ или CH_3). Сигналы протонов нераскрытый связи $=\text{CH}_2$ диоксоланового кольца как в исходном спиромономере, так и в сополимере имеют мультиплет с $\delta \sim 4.7\text{--}4.6 \text{ м.д.}$, а в линейной структуре в зависимости от характера ближнего окружения им отвечает мультиплет с $\delta \sim 4.9\text{--}4.6 \text{ м.д.}$ ($\sim\text{C}-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\sim$) либо с $\delta \sim 4.1\text{--}4.0 \text{ м.д.}$ ($\sim\text{C}-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{O}-\text{C}\sim$). Наличие сигналов таких

Таблица 3. Структура звена M_1 (ЯМР 1H , 200 МГц, 303 К), входящего в состав сополимера M_1 с акрилонитрилом

Звено, №	δ протонов звена M_1 (H^k , $k = 1, 2 \dots n$), м.д.	Структура звена M_1
1-1	2.0–2.2 (H^1), 3.7 (H^2), 4.2 (H^3), 4.5 (H^4), 1.54 и 1.47 (H^5)	
1-2	2.4–2.5 (H^6), 4.3 (H^7), 3.8 (H^8), 4.3 (H^9), 4.5–4.6 (H^{10}), 1.21 и 1.24 (H^{11} д.)	
1-3a	4.0–4.8 (H^{12}), 4.1–4.2 (H^{13}), 2.5–2.6 (H^{14}), 1.4–1.3 (H^{15})	
1-3б	4.0–4.8 (H^{12}), 1.4–1.3 (H^{15}), 4.9–5.1 (H^{16}), 2.0–2.2 (H^{17})	
1-4	3.8 (H^8), 4.3 (H^9), 4.5–4.6 (H^{10}), 1.21 и 1.24 (H^{11} д.), 3.9–4.0 (H^{18}), 4.0 и 4.1 (H^{19} д.)	
1-5	1.4–1.3 (H^{15}), 4.0 (H^{20}), 4.1 (H^{21}), 4.6–4.7 (H^{22}), 3.4–3.5 (H^{23}), 3.8–3.9 (H^{24})	
1-6	4.1–4.2 (H^{13}), 2.5–2.6 (H^{14}), 1.4–1.3 (H^{15}), 3.9–4.0 (H^{18}), 4.0 и 4.1 (H^{19} д.)	
1-7	4.1–4.2 (H^{13}), 2.5–2.6 (H^{14}), 1.4–1.3 (H^{15}), 3.5–3.4 (H^{23}), 1.8 и 1.6 (H^{26})	

Примечание. д.- дублет.

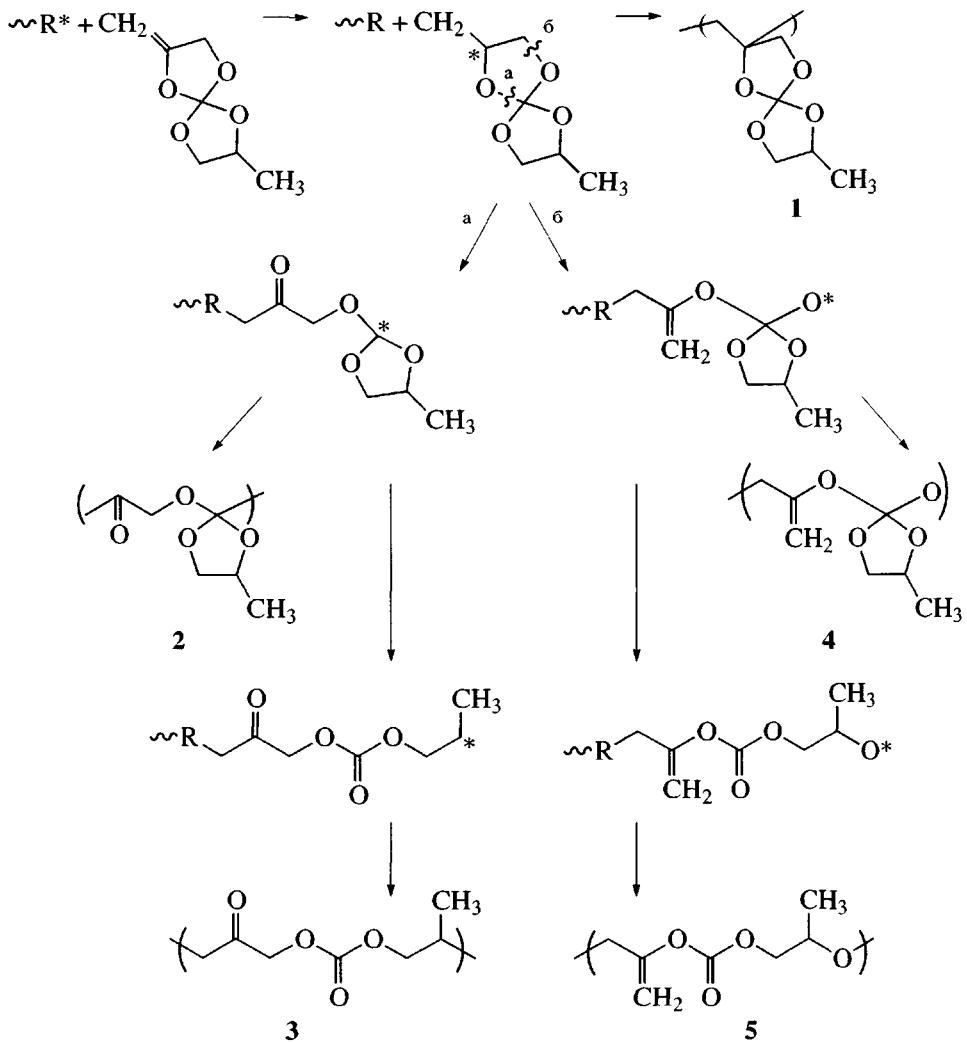
групп обнаружено нами [3] в структуре цепи сополимера M_1 с малеиновым ангидридом.

Так как в области 2.5–1.8 м.д. происходит перекрывание сигналов протонов акрилонитрила и

M_1 , общий сигнал является асимметричным, причем общая интенсивность сигналов протонов M_1 в области 2.5–1.6 м.д. соответствует ~2Н. Подробное отнесение сигналов протонов различных структур M_1 дано в табл. 3.

Наличие кетонных, карбонатных и метиленовых групп в цепи полимеров M_1 и сополимера M_1 с акрилонитрилом, по-видимому, связано с изоме-

риационным раскрытием концевого радикала $\sim M_1^*$, которое может протекать по двум направлениям разрыва цикла.



Последнее не противоречит данным работы [12], приведенным для реакций спиро-*o*-карбонатов с шести- и семичленными циклами, имеющими экзометиленовую группу в β -положении к эфирному кислороду.

Для оценки количества различных структур звена M_1 в (ко)полимерах на основе данных распределения интенсивности сигналов ПМР-спектров с учетом их перекрывания решали систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 + x_2 + 2x_3 + x_4 + 3x_5 + 2x_6 = I_{\text{I}}/I_1 \\ 2x_1 + 3x_2 + 2x_3 + 5x_4 + x_5 + 4x_6 = I_{\text{II}}/I_1 \\ 2x_1 + x_2 + x_4 + 3x_5 = I_{\text{III}}/I_1 \\ 2x_1 + 2x_2 + 3x_3 + x_6 = I_{\text{IV}}/I_1, \end{array} \right.$$

где $x_1, x_2 \dots x_7$ – количество структур 1-1, 1-2 … 1-7 звена M_1 (табл. 3) в мольных долях от общего количества звеньев M_1 в (ко)полимере, $I_{\text{I}}-I_{\text{IV}}$ – интегральная интенсивность сигналов в ПМР-спектре с $\delta = 4.9-4.3, 4.30-3.85, 3.85-3.30, 2.5-1.6$ м.д. соот-

Таблица 4. Влияние условий (ко)полимеризации на общее содержание звеньев m_1 и его различных структур в молекулярной цепи

Условия (ко)полимеризации			[m_1], мол. %	Количество различных структур (мол. %) звена M_1 (табл. 3)							
[M_1] ₀ , мас. %	T , К	S , мас. %		1-1	1-2 1-4 1-5	1-3 1-6	1-3 1-6 1-7	1-1 1-2 1-3	1-4 1-5 1-6	1-7*	
50.0	333	10.1	43.0	31	57	12	12	79	21	0	
50.0	333	13.5	41.5	31	46	23	23	73	27	0	
62.0	348	9.3	44.0	37	44	4	19	72	13	15	
71.5	348	9.8	47.0	34	31	11	35	57	19	24	
78.9	348	23.1	53.0	16	12	22	72	43	7	50	
90.0	348	7.0	55.0	14	41	33	45	64	24	12	
100	393	19.5	100.0	21	21	43	58	56	22	15	

* Полимерная цепь с этой линейной структурой имеет разветвления.

ветственно, I_1 – интенсивность, отвечающая 1Н звена M_1 , определенная как $(\sum I_i - 3I_2)/10$.

Ввиду большого количества неизвестных величины x_5, x_6 оценивались как $0.5I_V$ и $0.5I_{VI}$ (I_V и I_{VI} – интегральная интенсивность сигналов с $\delta = 4.9$ –4.7 и 4.7–4.6 м.д., отнесенная нами к 2Н группы $=\text{CH}_2$ в звеньях со структурой 5 и 6 соответственно). Кроме того, учитывали, что метиленовая группа линейной цепи (табл. 3, структура 6) также участвует в реакции роста, формируя боковую ветвь (табл. 3, структура 7). Из расчета были исключены структуры, которые образуются с разрывом циклов по связи $\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)-$ и содержат группу $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, так как в спектрах синглетный сигнал метинового протона с $\delta \sim 5.1$ м.д. имел пренебрежимо малую интенсивность.

Характерно, что при конверсии ~10 мас. % (348 К) с повышением концентрации акрилонитрила в мономерной смеси от 14 до 50 мол. % количество спирановых структур в цепи сополимеров увеличивается от 14 до 37 мол. %, а линейных – уменьшается от 33 до 4 мол. % (с учетом структуры 7 – от 45 до 19 мол. %) (табл. 4). При этом содержание структур с одним диоксолановым циклом составляет 30–40 мол. %, структур 7 – 12–24 мол. %. Если учесть, что разветвление образуется также по “виниловому” механизму, то следует считать, что при достижении конверсии ~10 мас. % (348 К) ~80 мол. % (от общего числа звеньев m_1) сополимера образуется по реакции виниловой полимеризации. С уменьшением температуры реакции, как показывает сравнение образцов сополимеров ($S = 10$ –13 мас. %), полученных при содержании акрилонитрила в исходной

смеси 50 мол. % (табл. 4), количество структур, содержащих два и один цикл, снижается от 37 до 31 и от 57 до 46 мол. % (табл. 3 и 4) соответственно. В то же время содержание структур линейного строения возрастает от 12 до 23 мол. % (табл. 3 и 4, структуры 1-3, 1-6) и практически отсутствуют разветвления. Более того, при повышении конверсии от 10.1 до 13.5 мас. % (333 К) в цепь сополимера входит 21–27 мол. % структур, образованных без участия двойной связи (табл. 3 и 4, структуры 1-4, 1-5, 1-6). Как следовало ожидать, с уменьшением содержания акрилонитрила в исходной смеси происходит в основном дальнейшее снижение содержания структур 1-1 и суммарного количества звеньев с одним нераскрытым циклом. При этом, если [m_1] в сополимере увеличивается от 44 до 55 мол. %, то в 8 раз возрастает количество линейных структур (табл. 4, структуры 1-3, 1-6) и в ~2.4 раза структур с виниловой группой в боковой цепи. Накопление этих групп в ходе сополимеризации в большей степени зависит от конверсии, чем от общего количества [m_1] в полимерной цепи (табл. 4, структура 1-7). При конверсии ~23 мас. % (348 К) обнаружено 12 мол. % структур с одним нераскрытым циклом (табл. 4, структуры 1-2, 1-4, 1-5) и 43 мол. % структур, образующихся с участием исходной метиленовой группы (табл. 4, структуры 1-1, 1-2, 1-3), причем в цепи такого сополимера содержится 50 мол. % разветвленных структур.

Механизм образования указанных структур звена M_1 , входящего в сополимер, представлен на схеме реакциями, которые протекают с раскрытием двойной связи в циклах (1) и циклов по маршрутам а и б (2–5).

Эта схема участия спиромономера M_1 в стадии роста цепи при сополимеризации M_1 с акрилонитрилом не противоречит данным о составе, и полученный сополимер имеет $M_w = 2.95 \times 10^5$ (~9 мас. %), что почти на 2 порядка больше, чем для поли-8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонана (табл. 1; рис. 2, пик 6 и 7). Доля фракций с $M_w > 10^5$ в данном сополимере возрастает до 68 мас. % по сравнению с 2 мас. % в поли-8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонане. Однако, несмотря на то, что процесс получения сополимера может быть проведен при более низкой температуре и со скоростью на 2 порядка выше по сравнению с полимеризацией M_1 , образцы сополимера оказались более неоднородными, чем поли-8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонан, что связано с наличием разветвленных структур 7 в цепи (табл. 4).

Таким образом, найденное изменение состава сополимера от соотношения мономеров, распределение последовательности звеньев в макромолекулярной цепи и соотношение различных структур звена M_1 , увеличение ММ и динамика накопления полимерных продуктов свидетельствуют о получении многофункциональных сополимеров за счет включения в полимерную цепь не только звеньев акрилонитрила, но и различных структур звена спиромономера, что обусловлено протеканием конкурирующих реакций виниловой полимеризации и изомеризационного раскрытия циклов. Из данных о структуре (ко)полимеров следует, что перекрестное взаимодействие радикалов в стадии роста цепи предпочтительнее и протекает с более высокой скоростью, чем гомоприсоединение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев Ю.С., Зайцева В.В. Многофункциональные мономеры. Синтез и полимеризация. Донецк: Норд Пресс, 2003.
2. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Суйков Ю.С., Богза С.Л., Кобзев С.П. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 4. С. 614.
3. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Зайцев С.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 234.
4. Moszner R., Zeuner F., Rheinberger V. // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 9. P. 667.
5. Bailey W.J. // Polym. J. 1985. V. 17. № 1. P. 85.
6. Bailey W.J., Chou J.L., Feng P.-Z., Issari B., Kuruganti V., Zhou L.-L. // J. Macromol. Sci. A. 1988. V. 25. № 5–7. P. 781.
7. Goodman M., Abe A. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 8. P. 3471.
8. Pan C.-Y., Wang Y., Bailey W.J. // J. Polym. Sci. A. 1988. V. 26. № 10. P. 2737.
9. Han Y. K., Choi S. K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 2. P. 353.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
11. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1982.
12. Sanda F., Takata T., Endo T. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 4. P. 737.

Kinetics and Mechanism of Copolymerization of 8-Methyl-2-methylene-1,4,6,9-tetraoxaspiro[4,4]nonane with Acrylonitrile

S. B. Tkachuk*, T. G. Tyurina*, V. V. Zaitseva*, and S. Yu. Zaitsev**

*Litvinenko Institute of Physicoorganic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. R. Luksemburg 70, Donetsk, 83114 Ukraine

**Shemyakin Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Miklukho-Maklaya 16/10, Moscow, 117871 Russia

Abstract—The kinetics and mechanism of bulk copolymerization of 8-methyl-2-methylene-1,4,6,9-tetraoxaspiro[4,4]nonane (spiromonomer) with acrylonitrile in the presence of benzoyl peroxide and di-*tert*-butyl peroxide at 333, 348, and 393 K were studied by IR spectroscopy, ^1H NMR spectroscopy, and gel permeation chromatography. An analysis of experimental results showed that the system had an azeotropic point at a monomer molar ratio of 34.5/65.5 and the rate of polymerization had a maximum value at this point. The reactivity ratios were $r_1 = 0.07 \pm 0.02$ and $r_2 = 0.263 \pm 0.013$ (at a conversion of 5–7 wt %). The degree of ring opening upon copolymerization ranged from 50 to 80%. A scheme of the participation of the spiromonomer in chain propagation with formation of seven linear and cyclic structures including the structures with the unreacted methylene group was proposed.