

УДК 542.952.6:538.12

МАГНИТНО-СТИМУЛИРОВАННОЕ УСКОРЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ст. Б. Илиев, Г. С. Георгиев*

(Софийский университет им. Климента Охридского, химический факультет; e-mail:
georgs@chem.uni-sofia.bg)

Установлено, что донорно-акцепторная радикальная сополимеризация малеинового ангидрида с виниловым эфиром 2,2,4-триметилгептановой кислоты, винилацетатом и стиролом ускоряется в магнитном поле. Вместе с тем молекулярные массы получающихся сополимеров выше тех, что получены в отсутствие поля. Эти магнитные эффекты зависят как от значения индукции, так и от амплитуды импульсного компонента магнитного поля. Для их объяснения использована схема *Hall* для формирования радикальных пар при взаимодействии электроноакцепторных сомономеров с электронодонорными. Сделано допущение, что эти пары участвуют как в иницировании, так и в росте цепи сополимеризации и что спиновая поляризация при пульсационном магнитном воздействии увеличивает их вклад в эти реакции.

В нескольких публикациях [1–3] был описан кинетический метод для определения вероятности $P(C)$ формирования макромолекул при чередующейся сополимеризации путем присоединения образовавшихся между сомономерными молекулами донорно-акцепторных комплексов. Для этой цели была смоделирована регулярная цепь Маркова. Модель позволила оценить $P(C)$ из данных о триадно-пентадном композиционно-конфигурационном сополимерном составе [4]. Более того, ее использование позволило разработать обобщенную модель радикальной сополимеризации, учитывающую как вероятность распада донорно-акцепторных комплексов (ДАК) в акте их присоединения к растущим концам, так и влияние последнего и предпоследнего звеньев растущих цепей на их реакционные способности [5, 6]. В соответствии с этими моделями для

определения значения $P(C)$ необходимо знать как концентрацию ДАК, так и их относительную реакционную способность по отношению к растущим радикалам (последняя в большинстве случаев выше, чем для сомономеров). Крайний случай этой тенденции выражается схемой, предложенной в работах Н.К. Hall [7–14]. В соответствии с этой схемой (и учитывая гипотезы [15]) ДАК формирует весьма реакционноспособные радикальные пары (РП). Последние или рекомбинируют до циклобутанового аддукта, или иницируют донорно-акцепторную радикальную сополимеризацию с выраженной тенденцией к чередованию (рис. 1).

Известно, что эффект магнитокинетического влияния на химические процессы обусловлен синглет-триплетным переходом в РП [16–18]. Формирование РП в случае донорно-акцепторной радикальной сополимеризации (ДАРС) является предпосылкой существенного влияния магнитного поля на этот процесс. Однако в доступной нам литературе не обнаружено информации об этом эффекте. В настоящей работе представлены первые результаты о влиянии магнитного поля на ДАРС, проведенной в массе и в растворе. Выводы о вкладе РП в иницирование и в реакции роста цепи ДАРС сделаны на основе сравнения кинетики сополимеризации и молекулярных масс сополимеров, полученных в отсутствие магнитного поля и после приложения как постоянного магнитного поля, так и поля с наложенным на него импульсным компонентом. Установлено также, что отношение значе-

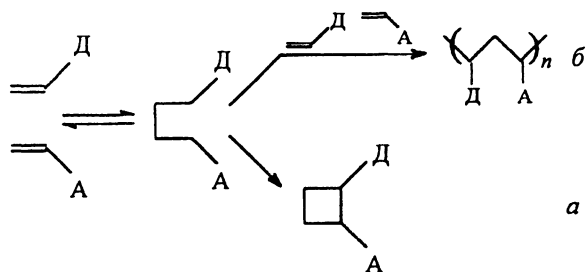


Рис. 1. Схема *Hall* [7] для формирования радикальных пар при взаимодействии электроноакцепторных (А) и электронодонорных (Д) сомономеров с двумя реакционными маршрутами их утилизации: а – рекомбинация с образованием циклоаддукта; б – выход радикалов из клетки, взаимодействие с сомономерами и иницирование чередующейся сополимеризации

ния магнитной индукции постоянного и пульсирующего магнитных полей является неизвестным до сих пор фактором, влияющим на ДАРС.

Экспериментальная часть

В качестве электронодонорных сомономеров использовали свежеперегнанный стирол (Ст), винилацетат (ВАц) и виниловый эфир 2,2,4-триметилгептановой кислоты (винилнеодеканат, ВНД, *Shell*), а в качестве электроноакцепторного сомономера использовали малеиновый ангидрид (МАН), очищенный возгонкой в атмосфере азота. Инициаторами служили перекристаллизованные дибензоиловый пероксид (БПО) и азодинитрил изомасляной кислоты (АДН).

Установка для генерирования постоянного магнитного поля с индукцией $B = 0,15$ Т и пульсирующего поля с частотой 150 Нз подробно описаны в работе [19]. В качестве количественной меры для амплитуды импульсного компонента использовали коэффициент пульсации (P), равный по определению [20] отношению между эффективным значением тока ($I_{\text{имп. эф}}$), необходимого для генерирования импульсного компонента, и значением постоянного тока ($I_{\text{пост}}$), обеспечивающего постоянное магнитное поле ($B = 0,15$ Т):

$$P (\%) = (I_{\text{имп. эф}} / I_{\text{пост}}) 10^2.$$

Влияние магнитного поля на кинетику полимеризационных процессов и молекулярные массы полученных сополимеров определяли при трех значениях P (%): 0 (P_0), 32 (P_{32}) и 133 (P_{133}). Процессы сополимеризации ВНД и МАН в массе и в дихлорэтановом (ДХЭ) растворе проводили в стеклянных ампулах в атмосфере газообразного азота при эквимольном соотношении между сомономерами и при температуре 80°C; в качестве инициатора использовали БПО: 0,2% при сополимеризации в массе и 0,4% при сополимеризации в растворе. Гомополимеризацию ВНД и сополимеризацию ВАц с МАН в массе проводили при тех же условиях, однако в последнем случае температура составляла 65°C и в качестве инициатора использовали АДН (0,2%).

Сополимеры МАН с ВНД, полученные при сополимеризации в массе, изолированы и очищены путем переосаждения из диоксановых растворов в смешанном метанол-водном (1:2) осадителе. Сополимеры тех же сомономеров, полученные в растворе ДХЭ, осаждали в этаноле, а сополимеры МАН с ВАц очищали переосаждением в воде из ацетоновых растворов. Конверсию гомо- и сополимеризации определяли весовым путем. Магнитные эффекты оценивали путем сравнения начальных скоростей полимеризационных процессов и молекулярных масс сополимеров, полученных в отсутствие и под воз-

действием магнитного поля ($B = 0,15$ Т) и при указанных выше значениях P .

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (*Waters*) с двумя колонками (*Pigel Mixed-D*) 300×7,5 мм. Калибровку выполняли с помощью полиэтиленоксидных стандартов. Объем проб для инъектирования составлял 30 мл, концентрацию сополимеров изменяли в интервале 0,18–0,21 мг/мл. Измерения проводились при температуре 45°C; в качестве элюента использовали тетрагидрофуран, а скорость элюирования составляла 1,0 мл/мин. В работе использовали детектор "UV M490" ($\lambda = 230$ нм).

Результаты и обсуждение

Проведено сравнение кинетики сополимеризации МАН-ВНД в массе (рис. 2) и в ДХЭ-растворе (рис. 3) в отсутствие и под воздействием магнитного поля ($B = 0,15$ Т) при трех разных значениях P . Видно, что в магнитном поле при всех значениях P скорости сополимеризации МАН-ВНД как в массе, так и в растворе выше, чем в отсутствие поля. Такое же соотношение наблюдается и при сравнении скоростей сополимеризации МАН-ВАц (рис. 4) и МАН-Ст (кинетика сополимеризации МАН-Ст не показана, поскольку сходна с кинетикой сополимеризации МАН-ВАц). Магнитноускоренные полимеризационные процессы наблюдались и раньше [21–25] при гомо- и сополимеризации акрилатов, метакрилатов и стирола. Общепринятое объяснение магнитностимулированного ускорения полимеризационных процессов предложено N. Тигго в [21, 23], где показано, что образовавшиеся при гомолитическом разрыве связи в молекуле инициатора РП под воздействием магнитного поля могут переходить с основного синглетного состояния (S_0), на три триплетных (T_+ , T_0 и T_-) состояния (рис. 5). Это уменьшает вероятность реализации РП в состоянии S_0 , а следовательно, и возможность для рекомбинации ее компонентов. Вероятность выхода радикалов из клетки увеличивается, что повышает эффективность инициирования и скорость полимеризации.

Описанный механизм универсален, т.е. работает как при сополимеризации, так и при гомополимеризации (он был установлен при гомополимеризации мономеров [21–25]). Однако полученные нами результаты (рис. 6, 7) показывают, что магнитного ускорения гомополимеризации использованных электронодонорных сомономеров (ВНД и ВАц) не происходит. Более того, по-видимому, имеет место незначительное начальное ингибирование гомопо-

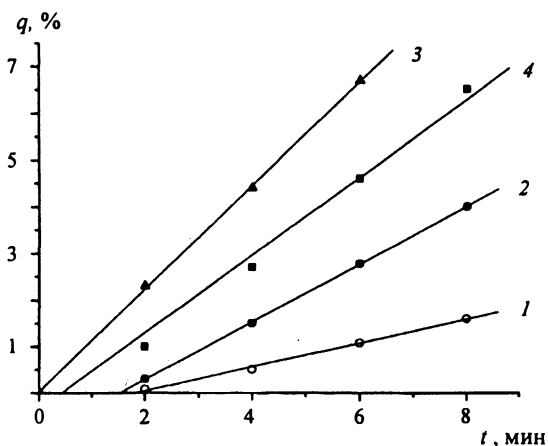


Рис. 2. Кинетика МАН–ВНД сополимеризации в массе ($[M_{AN}]/[M_{VND}] = 1$; $T = 80^\circ\text{C}$; инициатор БПО (0,2 вес.%) в отсутствие (1) и под воздействием магнитного поля ($B = 0,15\text{ T}$): 2 – P_0 , 3 – P_{32} , 4 – P_{133}

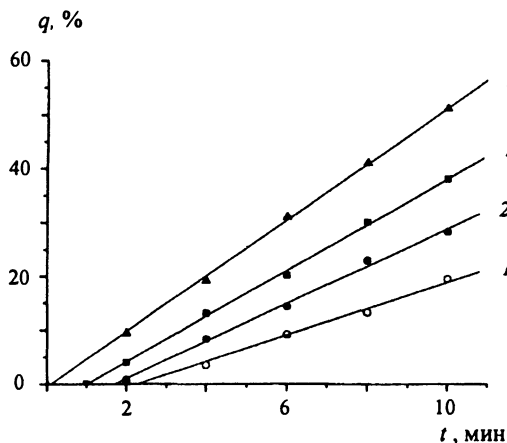


Рис. 3. Кинетика МАН–ВНД сополимеризации в растворе ДХЭ (50 вес.% мономеры; $[M_{AN}]/[M_{VND}] = 1$; $T = 80^\circ\text{C}$; инициатор БПО (0,4 вес.%) в отсутствие (1) и под воздействием магнитного поля ($B = 0,15\text{ T}$): 2 – P_0 , 3 – P_{32} , 4 – P_{133}

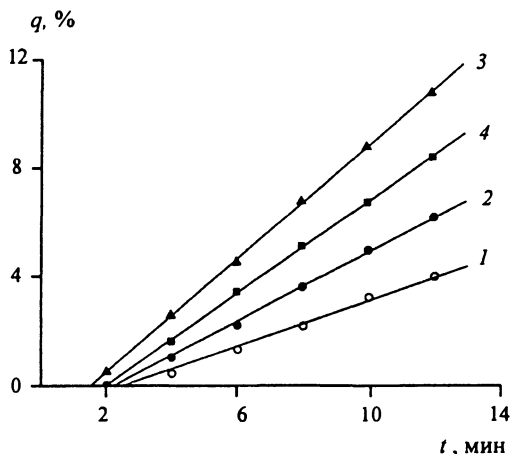


Рис. 4. Кинетика МАН–ВАц сополимеризации в массе ($[M_{AN}]/[M_{VAc}] = 1$; $T = 65^\circ\text{C}$; инициатор АДН (0,2 мас.%) в отсутствие (1) и под воздействием магнитного поля ($B = 0,15\text{ T}$): 2 – P_0 , 3 – P_{32} , 4 – P_{133}

лимеризации этих мономеров под воздействием магнитного поля. Можно предположить, что ответственными за магнитностимулированное ускорение сополимеризации МАН–ВНД и МАН–ВАц (рис. 2–4) являются РП, полученные не только при разрыве связи в молекуле инициатора, но и при донорно-акцепторном взаимодействии между МАН и электронодонорными сомономерами (ВНД и ВАц) по схеме *Hall* (см. рис. 1). Это предположение не только расширяет указанную выше общепринятую гипотезу *Turro*, но раскрывает принципиально новую возможность влияния магнитным полем и на реакцию роста сополимерной цепи. Вышесказанное подтверждается результатами сравнения молекулярных масс полученных сополимеров в отсутствие магнитного поля и под его воздействием (таблица). Видно, что молекулярные массы полученных в магнитном поле сополимеров МАН–ВНД при всех значениях для P выше, чем молекулярные массы тех же сополимеров, синтезированных в отсутствие поля. Это нельзя объяснить в рамках классического механизма *Turro*. В самом деле, из-за возрастания скорости иницирования в магнитном поле молекулярные массы сополимеров, полученных под воздействием магнитного поля, должны быть меньше, чем молекулярные массы сополимеров, полученных в его отсутствие. Это противоречие экспериментальных и ожидаемых в соответствии с этой гипотезой результатов требует расширения последней. Учет возможного влияния магнитного поля на синглет-триплетном переходе в РП, полученных при взаимодействии электронодонорных и электроноакцепторных сомономеров по схеме *Hall*, является одной из возможностей для такого расширения. В самом деле, уменьшение рекомбинации в РП, полученных по схеме *Hall*, и увеличение выхода радикалов из клетки обеспечивают ускорение роста цепи сополимеризации путем их присоединения к растущим цепям, а следовательно, и увеличение молекуляр-

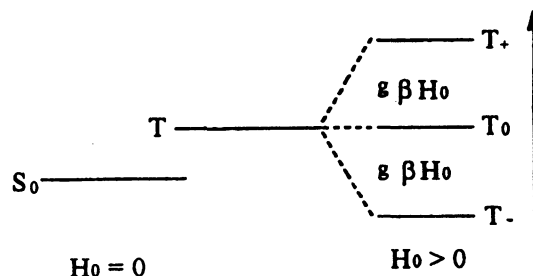


Рис. 5. Энергетические уровни РП в отсутствие магнитного поля и под его воздействием. В последнем случае триплетный уровень РП расщепляется на три подуровня (T_+ , T_0 , T_-) [16]

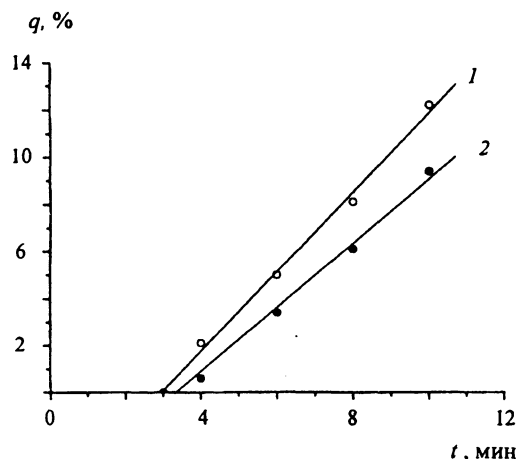


Рис. 6. Кинетика радикальной полимеризации ВНА в массе ($T = 80^{\circ}\text{C}$; инициатор БПО (0,2 вес.%) в отсутствие (1) и под воздействием магнитного поля при $B = 0,15 \text{ T}$; P_{133} (2)

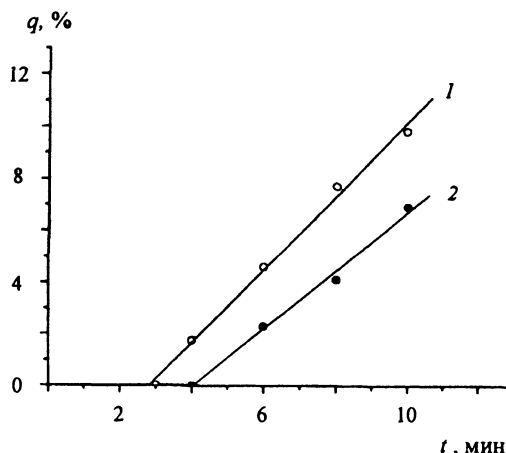


Рис. 7. Кинетика радикальной полимеризации ВАц в массе ($T = 65^{\circ}\text{C}$; инициатор АДН (0,2 вес.%) в отсутствие (1) и под воздействием магнитного поля при $B = 0,15 \text{ T}$; P_{133} (2)

ной массы получающихся сополимеров (таблица). Это означает и расширение схемы *Hall* – возможность присоединения РП (после их выхода из клетки из-за заселенности триплетных состояний) к растущим цепям (рис. 8). Это расширение соответствует кинетической модели донорно-акцепторной сополимеризации [1–6, 26].

Существенной особенностью всех обсуждаемых выше экспериментальных результатов является зависимость скорости сополимеризации (см. рис. 2–4) и молекулярной массы полученных сополимеров (таблица) от значения коэффициента пульсации. При P_{32} скорость сополимеризации и молекулярная масса сополимеров становятся максимальными. Эта неожиданная экстремальная зависимость для обеих величин установлена впервые. На данном этапе исследования данный эффект не имеет строгого и полного объяснения. Можно предположить, что он является следствием спиновой поляризации РП при их формировании [16]. Это означает повышенную вероятность триплетных состояний РП в начальный момент воздействия магнитных импульсов, а следовательно, и пониженную вероятность синглетного состояния и возможности рекомбина-

ции РП. Из-за релаксации спиновая поляризация должна уменьшаться до начала следующего импульса, но последний должен восстановить поляризацию спинов и снова подавлять рекомбинации РП. Таким образом, пульсационный режим поддерживает спиновую поляризацию РП, а вместе с ней и повышенный вклад РП в реакции иницирования и роста цепи ДАРС. Вот почему во всех случаях, когда $P > 0$, скорость сополимеризации и молекулярная масса сополимеров выше под воздействием магнитного поля, чем в его отсутствие.

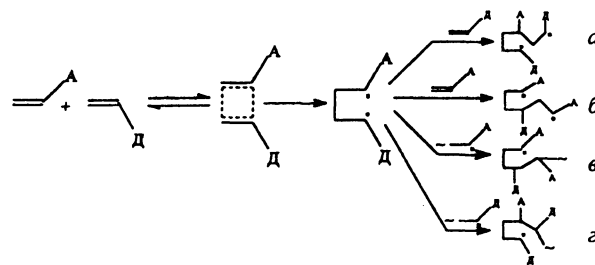


Рис. 8. Расширение классической схемы *Hall* (маршруты а и б, на рис. 1) дополнительными маршрутами взаимодействия радикальной пары с радикалами роста типа $\sim A^{\bullet}$ (с) и типа $\sim D^{\bullet}$ (д)

Молекулярные массы сополимеров МАН–ВНА, полученных в отсутствие магнитного поля и под его воздействием ($B = 0,15 \text{ T}$)

Сополимеризация	M_n без магнитного поля	M_n в присутствии магнитного поля при P , %		
		0	32	133
в массе	76900	82300	103400	96400
в растворе	88000	99300	105400	94900

Интересно также объяснение установленного максимума при P_{32} . Видимо, величина спиновой поляризации зависит не только от частоты, но и от амплитуды импульсов. Можно установить аналогию между зависимостью скорости сополимеризации и молекулярной массы полученных сополимеров от P и исследованным ранее магнитным резонансом [17, 18, 27–30]. В том и другом случае при определенных значениях параметров внешнего поля состояние РП таково, что обеспечивает максимальный выход хи-

мических превращений. Существенная разница между ними заключается в том, что в указанных выше работах резонанс (максимальный химический выход) наблюдается при определенной частоте (в микроволновом или радиочастотном диапазоне) дополнительного внешнего поля, а в данной работе такой резонанс регистрируется при определенной амплитуде пульсирующего внешнего поля. Таким образом, полученные результаты являются важными и интересными для теории магнитных эффектов в химических реакциях.

Работа выполнена при поддержке Национального научного фонда Болгарии (грант № Х-1307/03). Авторы выражают благодарность проф. докт. хим. наук В.Б. Голубеву за полезные дискуссии и доц. канд. хим. наук П. Янкулову за предоставление ВНД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Georgiev G.S., Zubov V.P. // Eur. Polym. J. 1978. 14. P. 93.
2. Georgiev G.S. // Arm. Univ. Sofia., Chem. 1979. 74. P. 350.
3. Георгиев Г.С., Голубев В.Б., Зубов В.П. // Высокомолекул. соед. 1978. А-20. С. 1608.
4. Georgiev G.S. // Macromolecules. 1995. 28. P. 6883.
5. Georgieva V. T., Georgiev G.S. // Polymer J. 1997. 29(3). P. 269.
6. Georgiev G. S., Georgieva V.T. // Polym. Int. 1999. 48. P. 819.
7. Hall Jr. H. K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1983. 22. P. 440.
8. Gotoh G.A., Padias A.B., Hall Jr. H.K. // J. Am. Chem. Soc. 1986. 108. P. 4920.
9. Hall Jr. H.K., Padias A.B., Pandau A., Tanaka H. // Macromolecules. 1987. 20. P. 2470.
10. Hall Jr. H.K., Padias A.B. // Acc. Chem. Res. 1990. 23. P. 3.
11. Li T., Hall Jr. H.K. // Polym. Bull. 1991. 25. P. 537.
12. Li T., Willis T.J., Padias A.B., Hall, Jr. H.K. // Macromolecules. 1991. 24. P. 2485.
13. Penelle J., Padias A.B., Hall Jr. H.K. // Jr. Adv. Polym. Sci. 1992. 102. P. 73.
14. Li T., Luo B., Chu G., Hall Jr. H.K. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1990. 28. P. 1735.
15. Huisgen R. // Acc. Chem. Res. 1977. 10. P. 199.
16. Salikov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L. // Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Amsterdam, 1984.
17. Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. 89. P. 51.
18. Kamaguchi K., Kamada T., Takayanagi T., Aramoto Y., Shiotani M., Miyazaki T. // Chem. Phys. Lett. 1999. 300. P. 257.
19. Iliev S. B. and Georgiev G. S. // Ann. Univ. Sofia, Chem. 2004. 96. P. 193.
20. Белчев Д. // Слаботочковые токопитающие устройства. Техника. София, 1969.
21. Turro N. J., Chou M., Chung C., Tung C. // J. Am. Chem. Soc. 1990. 102. P. 7393.
22. Turro N. J., Chou M., Chung C., Tung C. // J. Am. Chem. Soc. 1993. 105. P. 1572.
23. Simionescu C., Chiriac A. // Polymer. 1993. 34. P. 3917.
24. Chiriac A., Simionescu C. // J. Polym. Sci. 1996. 34. P. 567.
25. Simionescu C., Chiriac A., Rison V. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1989. 10. P. 601.
26. Кабанов В. А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. // Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987.
27. Сагдеев Р.З., Гришин Ю.А., Гоголев А.З. // Структ. химия. 1979. 20. С. 1132.
28. Кубарев С.И., Пшеничных Е. А., Шустов А. С. // Теорет. эксп. химия. 1976. 12. P. 329.
29. Kubarev S. I., Sheherstov S. V., Shustov A. S. // Chem. Phys. Lett. 1980. 73. P. 370.
30. Doktorov A. V., Anisimov O. A., Burshtein A. I., Molin Yu. N. // Chem. Phys. 1982. 71. P. 1.

Поступила в редакцию 01.02.05

MAGNETOSTIMULATED ACCELERATION OF THE RADICAL DONOR-ACCEPTOR COPOLYMERIZATION

St. B. Iliev, G. S. Georgiev

(Universstiy of Sofia, Faculty of Chemistry, 1 J. Baurchier Avenue, 1164-Sofia, Bulgaria)

It was established that the radical donor-acceptor copolymerization of maleic anhydride with vinyl 2,2,4-trimethylheptanoate, vinyl acetate and styrene is accelerated under a magnetic field. Molecular weights of the copolymers produced are higher than those of the copolymers obtained without a magnetic field. These magnetic effects depend on the both the induction and the pulsatile component amplitude of the magnetic field. They are explained on the basis of the Hall's scheme for the radical pair formation at the interaction of the electroacceptor monomer with electronodonor one. It is suggested that the radical pairs take part in both the initiation and the propagation reactions of the copolymerization discussed, and that the spin polarization at the pulsatile field increases their contribution in these reactions too.