

УДК 66.095.263:678.744

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-МОНОБУТИЛМАЛЕИНАТА  
НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА

*A. X. Узбекова, A. M. Frost, B. B. Разумовский*

В предыдущих работах нами было показано, что *n*-монобутилмалеинат (МБМ) полимеризуется на поверхности ряда переходных металлов, причем процессу полимеризации предшествует солеобразование [1].

Вещества, образующиеся непосредственно на поверхности металла, мало доступны для изучения, поэтому нами исследовались продукты взаимодействия МБМ с порошкообразным металлическим железом. В результате этой реакции образуется гомогенная система МБМ — железные соли МБМ, представляющая собой смесь солей двух- и трехвалентного железа, растворенных в избытке МБМ [2].

Целью настоящей работы является изучение процессов, протекающих при полимеризации компонентов системы МБМ — железные соли МБМ.

Нами изучалась зависимость влияния температуры и состава солей на характер процесса полимеризации.

Экспериментальная часть

Для исследования применяли гомогенную систему МБМ — железные соли МБМ, синтезированную из МБМ и карбонильного железа по ранее разработанному способу [2]. Для синтеза использовали следующие вещества: 1) *n*-монобутилмалеинат, уд. вес 0,9986, кислотное число 327,08, содержание основного продукта 99,8%; 2) карбонильное железо, особо чистое, класса В-3, содержание примесей — 0,00016%.

Полимеризацию системы МБМ — железные соли МБМ проводили в запаянных стеклянных ампулах при 110 и 150°.

Суммарное содержание двух- и трехвалентного железа определяли прямым комплексометрическим титрованием этилендиаминтетрацетатом натрия по методу Циммера и Герцога [3] с салициловой кислотой в качестве индикатора. Двухвалентное железо предварительно окисляли персульфатом натрия в трехвалентное.

Для количественного определения двухвалентного железа в присутствии трехвалентного нами был применен цериметрический метод [4]. Определение проводили в сернокислой среде при разбавлении проб ацетоном.

Для определения количества двойных связей в малеинатах использовали методику Критч菲尔да [5].

Для выявления роли каждого из компонентов в реакции полимеризации из системы МБМ — железные соли МБМ до полимеризации были выделены железные соли, которые анализировали и сопоставляли с солями, полученными из продукта полимеризации.

Для выделения солей из системы применяли следующую методику. Систему МБМ — железные соли МБМ многократно обрабатывали смесью петролейного эфира и криоскопического бензола с постепенно увеличивающимся содержанием последнего. При этом МБМ постепенно удалялся с растворяющей смесью; железные соли промывали бензолом для удаления следов МБМ и сушили.

Продукт полимеризации для очистки от мономерных продуктов промывали криоскопическим бензолом, нерастворимые в бензоле мономерные продукты экстрагировали сухим серным эфиром. Экстракцию проводили в аппарате Сокслета до нейтральной реакции эфира.

В изучаемой системе наряду с солями железа содержится свободный МБМ. Константа ионизации МБМ была нами определена потенциометрическим методом в 50%-ной водяно-спиртовой смеси.

Особое внимание было уделено изучению роли МБМ в реакции полимеризации. Навеску выделенных из системы мономерных солей, равную 1,0016 г ( $\text{Fe}^{2+}$  3,3%,  $\text{Fe}^{3+}$  16,8%), растворяли при нагревании в 1 мл ледяной уксусной кислоты, и полученный раствор полимеризовали в запаянных ампулах при 150° в течение 4 час. Полимерные соли не растворяются в уксусной кислоте и выпадают из раствора. По окончании реакции осадок отделяли на воронке Шотта № 4 от жидкой фазы, промывали метанолом от уксусной кислоты, сушили и анализировали. Фильтрат (раствор уксусной кислоты в метаноле) титровали 0,1 н. раствором KOH в метиловом спирте.

### Результаты и их обсуждение

Систему МБМ — железные соли МБМ полимеризовали в запаянных ампулах при 150°. По данным анализа, в железных солях, выделенных из этой системы, содержание  $\text{Fe}^{2+}$  равно 2,2%, а  $\text{Fe}^{3+}$  — 15,7%.

При полимеризации жидкую гомогенную систему в ампулах постепенно затвердевала. На поверхности твердой массы продукта полимеризации образовывался тонкий белый осадок; этот осадок отделяли и промывали метанолом.

Идентификация по температуре плавления и данным элементарного анализа показала, что выделенный нами белый осадок является фумаровой кислотой (т. пл. 287°).

Известно [6], что при нагревании выше 100° МБМ разлагается на малеиновую кислоту и дибутилмалеинат. Таким образом, обнаруженная нами фумаровая кислота образовалась при изомерном превращении малеиновой кислоты.

Продукт полимеризации промывали криоскопическим бензолом и сухим серным эфиром. При этом свободный МБМ и продукты его разложения переходили в фильтрат. Анализ показал, что очищенный продукт полимеризации состоит из смеси мономерных и полимерных солей.

Скорость полимеризации была охарактеризована глубиной конверсии, которую определяли по содержанию двойных связей в продукте полимеризации, очищенном от продуктов разложения МБМ. Зависимость скорости полимеризации от температуры представлена на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что при 150° процесс полимеризации завершается через 5 час., достигая 42%-ной конверсии; при 110° та же глубина конверсии достигается примерно через 50 час.

В таблице приведены результаты исследования полимерных солей на содержание обеих форм железа. Для опытов была взята система с содержанием  $\text{Fe}^{2+}$  в мономерных солях, равным 3,3%, а  $\text{Fe}^{3+}$  16,8%.

Из таблицы видно, что в системе, наряду с процессом полимеризации, протекает окислительно-восстановительный процесс, обусловливающий превращение трехвалентного железа в двухвалентное. Окислительно-восстановительная реакция практически заканчивается через 2 часа.

### Изменение содержания $\text{Fe}^{2+}$ в зависимости от продолжительности процесса полимеризации

Содержание, %	Мономерные соли	Содержание ионов железа (%) через различные промежутки времени, часы									
		0,5	1	1,5	1,75	2	4	6	8	10	12
$\text{Fe}^{2+}$	3,3	3,9	6,38	9,1	14,2	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
$\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$	20,1	19,9	19,95	20,1	20,1	19,5	20,1	20,0	19,9	20,1	19,5

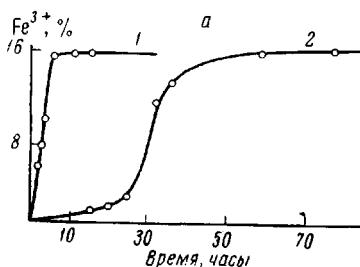


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от температуры:  
1 — 150°, 2 — 110°

Влияние температуры на скорость окислительно-восстановительной реакции исследовали для системы с суммарным содержанием ионов двух- и трехвалентного железа в мономерных солях, равным 17,9 %. Реакцию проводили при 110 и 150° в запаянных ампулах без удаления воздуха.

Результаты исследования представлены на рис. 2, а, из которого видно, что скорость окислительно-восстановительной реакции зависит от температуры. При 150° реакция практически завершается за 5 час., а при

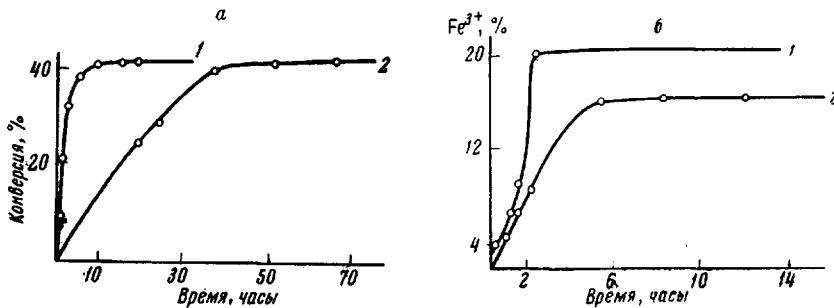


Рис. 2. Зависимость скорости окислительно-восстановительной реакции *а* — от температуры (1 — 150; 2 — 110° С); *б* — от концентрации трехвалентного железа:  
1 —  $[Fe^{3+}] = 16,8\%$ , 2 —  $[Fe^{3+}] = 15,7\%$

110° — за 55 час., причем в течение первых 25 час. реакция протекает крайне медленно.

Сопоставление данных таблицы и рис. 2, *а* показывает, что скорость окислительно-восстановительной реакции изменяется в соответствии с изменением концентрации ионов трехвалентного железа в системе.

Зависимость скорости окислительно-восстановительной реакции от концентрации трехвалентного железа представлена на рис. 2, *б*.

Из рис. 2, *б* следует, что скорость окислительно-восстановительной реакции растет с увеличением концентрации  $Fe^{3+}$  в системе. В системе с суммарным содержанием железа в мономерных солях, равном 20,1 % ( $Fe^{3+} = 16,8\%$ ), окислительно-восстановительный процесс протекает в 2,5 раза быстрее, чем в системе с суммарным содержанием железа 17,9 % ( $Fe^{3+} = 15,7\%$ ). С повышением концентрации окисного железа на 1 % скорость окислительно-восстановительной реакции резко возрастает.

В реакциях полимеризации и окисления-восстановления наблюдается симбатность зависимости скорости этих процессов от температуры и концентрации окисного железа.

Все указанные результаты получены при проведении реакции в ампулах без удаления воздуха. Идентичные результаты были нами получены при проведении реакций в атмосфере аргона. Следовательно, кислород не влияет на окислительно-восстановительный процесс в изучаемой нами системе, и раскрытие двойных связей не обусловлено их окислением, что согласуется с литературными данными [7].

В опыте, специально поставленном для выявления роли МБМ в процессе полимеризации системы (МБМ — железные соли МБМ), мономерные железные соли, предварительно выделенные из системы, растворяли в ледяной уксусной кислоте. При сравнении констант ионизации МБМ и уксусной кислоты ( $K_{CH_3COOH} = 1,45 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_{MBM} = 2,7 \cdot 10^{-5}$ , определены в 50%-ной водно-спиртовой смеси, при 15°) нужно отметить, что уксусная кислота, как более слабая, не вытесняет МБМ из ее солей и является в нашем опыте растворителем.

После нагревания в течение 4 час. при 150° конверсия мономера равнялась 40 %. По данным анализа полимерные соли, выпавшие в осадок, содержали 19,8 % закисного железа. Следовательно, все трехвалентное

железо превратилось в двухвалентное, окислительно-восстановительная реакция практически полностью завершилась. В фильтрате была количественно оттитрована вся исходная уксусная кислота. Таким образом, уксусная кислота не участвует в окислительно-восстановительном процессе и является лишь растворителем железных солей МБМ. Следовательно, окислительно-восстановительная реакция протекает внутримолекулярно. Трехвалентные ионы железа в солях восстанавливаются анионом МБМ ( $C_4H_9OOCCH=CHCOO^-$ ). Эта реакция инициирует процесс полимеризации.

Следует отметить, что окислительно-восстановительная реакция при растворении железных солей в уксусной кислоте и МБМ протекает аналогично. Соли окисного железа, независимо от растворяющего компонента, полностью восстанавливаются (содержание  $Fe^{2+}$  после опытов 19,8%). Исходя из этого, можно заключить, что МБМ в системе так же, как и уксусная кислота, является только растворителем и не участвует в окислительно-восстановительном процессе.

После полимеризации системы МГМ — железные соли МБМ при 110 и 150° в ампулах были обнаружены продукты разложения МБМ. Отсюда следует, что исходный МБМ участия в реакции полимеризации не принимает.

### Выводы

1. В системе *n*-монобутилмалеинат — железные соли *n*-монобутилмалеината при 110 и 150° протекает внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция.

2. Реакция восстановления окисного железа инициирует гомополимеризацию солей *n*-монобутилмалеината.

Ленинградский электротехнический  
институт связи  
им. М. А. Бонч-Бруевича

Поступила в редакцию  
19 VI 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Фрост, А. Х. Узбекова, Ж. прикл. химии, 39, 2521, 1966.
2. А. Х. Узбекова, А. М. Фрост, Ж. прикл. химии, 40, 180, 1967.
3. P. Zimmer, K. Hergog, Pharmazie J., 9, 628, 1954.
4. И. М. Кольтгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуюма, Объемный анализ, т. 3. Госхимиздат, 1961, стр. 176.
5. Ф. Критч菲尔д, Анализ функциональных групп в органических соединениях, изд-во «Мир», 1965, стр. 135.
6. С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев, А. М. Торопцева, М. С. Тризно, Ж. прикл. химии, 32, 3, 1959.
7. Н. Прилежаев, Органические перекиси и применение их для окисления непредельных соединений, Варшава, 1912, стр. 149.

### ABOUT POLYMERIZATION OF *n*-MONOBUTYLMALEINATE ON IRON SURFACE

A. Kh. Uzbekova, A. M. Frost, V. V. Razumovskii  
Summary

At reaction of *n*-monobutylmaleinate (MBM) with iron powder in homogeneous system excess of MBM and its ferric and ferrous salts is formed. At 110 and 150°C homopolymerization of the salts occurs. Free MBM in the system acts as solvent and under polymerization conditions decomposes on dibutylmaleinate and maleic acid the latter is isomerized into fumaric acid. In ferric-ferrous salts of MBM intramolecular redox-reaction of ferrous ions with MBM anion occurs. In polymerization and redox-reaction the rates are changed in a parallel way with temperature and ferric ions concentration. Polymerization of MBM salts is initiated with intramolecular redox-reaction