

УДК 66.095.26:678.(744+746)-13

РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕТИЛМАЛЕИНАТА  
СО СТИРОЛОМ*Ф. Ф. Щербина, О. И. Бакуменко*

В литературе отсутствуют сведения о радиационной сополимеризации мономалеинатов со стиролом. Сополимеризация этих мономеров в присутствии инициаторов радикального типа изучена также недостаточно. Имеются указания на то, что сополимеры мономалеинатов со стиролом могут применяться в качестве лакокрасочных материалов [1]. Кислые малеинаты являются фрагментами полиэфирмалеинатных смол, применяемых для изготовления стеклопластиков. В последние годы большое внимание уделяется радиационно-химической технологии производства стеклопластиков на основе этих смол [2, 3].

В связи с этим нами изучена кинетика радиационной сополимеризации монометилмалеината со стиролом. Для выяснения влияния спиртового радикала в молекуле эфира на реакционную способность мономера было проведено несколько опытов по сополимеризации монобутилмалеината со стиролом.

Таблица I

Сополимеризация монометилмалеината ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ )

		Концентрация		Выход сополимера, %	Кислотное число
в исходной смеси, моль· $10^2$		в сополимере, моль· $10^3$			
$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$		
4,711	2,080	1,871	1,536	4,85	259,5
4,038	7,787	1,349	1,232	3,72	248,5
3,360	3,480	1,279	1,300	3,77	237,1
2,692	4,182	0,968	1,015	2,94	233,9
2,019	4,858	0,072	0,080	2,29	226,5
1,346	5,575	0,039	0,053	1,41	207,1

Сополимеризацию под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  изучали в зависимости от состава смеси мономеров, мощности дозы излучения, продолжительности и температуры полимеризации.

На основании данных о зависимости состава сополимера от состава смеси мономеров (табл. 1) по методу Файнемана и Росса [4] были рассчитаны константы сополимеризации. Они равны (монометилмалеинат —  $r_1$ , стирол —  $r_2$ ):  $r_1 = 0,13$ ;  $r_2 = 0,10$ ;  $1/r_1 = 7,7$ ;  $1/r_2 = 10$ ;  $r_1 \cdot r_2 = 0,013$ . Найденные значения констант сополимеризации указывают на то, что: а) радикал, находящийся на конце растущей цепи, реагирует преимуществен-

ю с молекулой «чужого» мономера; б) при сополимеризации проявляется тенденция к образованию чередующегося сополимера; в) в системе имеется азеотропный состав.

Как видно из рис. 1, в системе монометилмалеинат — стирол азеотропным является состав, содержащий 0,5 мольных долей стирола. Для этого состава по методу Гиндина и Абкина [5] рассчитаны доли структур в

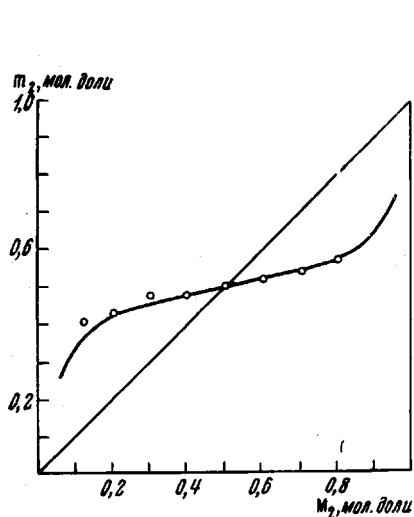


Рис. 1

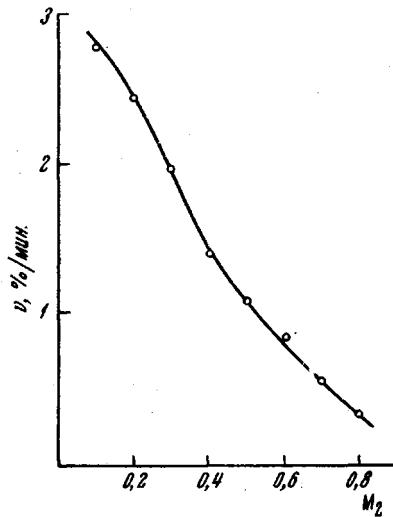


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимера  $m_2$  от состава исходной смеси  $M_2$ . Точки — экспериментальные данные; кривая вычислена по константам сополимеризации

Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации ( $v$ ) от состава исходной смеси  $M_2$

сополимере (табл. 2). Из данных таблицы видно, что вероятность образования парных структур  $-M_1-M_1-$  или  $-M_2-M_2-$  на порядок ниже вероятности образования чередующегося сополимера, которая равна сумме долей структур  $-M_1-$  и  $-M_2-$ .

Состав исходной смеси оказывает большое влияние на начальную скорость сополимеризации (рис. 2). Увеличение мольной доли стирола в исходной смеси приводит к значительному уменьшению скорости сополимеризации. Такое же уменьшение скорости сополимеризации с увеличением концентрации стирола отмечено и для системы монобутилмалеинат — стирол.

Нами были сняты спектры ЭПР мономеров и их смесей, облученных при  $-196^\circ$  и мощности дозы излучения  $500 \text{ rad/sec}$  в течение 1 часа (рис. 3). Оказалось, что стирол в этих условиях не дает сигнала в спектре ЭПР, монометилмалеинат дает наиболее интенсивный сигнал, а пищевая интенсивность сигнала в смесях уменьшается с увеличением мольной доли стирола. Сопоставление этих данных позволило сделать вывод о том, что под действием  $\gamma$ -излучения первоначально образуются радикалы из молекул  $M_1$ , которые инициируют реакцию сополимеризации. В дальнейшем основные кинетические исследования проведены для азеотропного состава смеси  $M_1 - M_2$ .

Таблица 2  
Доля структур в сополимере

Структура	Доля	Структура	Доля
$-M_1-$	0,399	$-M_2-$	0,407
$-M_1-M_2-$	0,089	$-M_2-M_2-$	0,076
$-M_1-M_1-M_1-$	0,015	$-M_2-M_2-M_2-$	0,011
Другие	0,002	Другие	0,001

На рис. 4 представлена зависимость выхода сополимера от времени полимеризации при различных мощностях доз излучения. Как видно, скорость сополимеризации возрастает с увеличением мощности дозы излучения. Полная кривая зависимости выхода сополимера от времени сополимеризации снята для мощности дозы  $\gamma$ -излучения 1365 рад/сек. На начальной стадии выход сополимера линейно возрастает во времени, затем

проявляется небольшое ускорение сополимеризации и достигается насыщение. Ускорение сополимеризации обусловлено гель-эффектом, т. е. при переходе системы в вязкое состояние уменьшается скорость реакции обрыва цепи, что приводит к увеличению общей скорости сополимеризации. При переходе системы в стеклообразное состояние прекращается диффузия мономеров к растущим цепям, что и приводит к прекращению сополимеризации. При анализе смесей, облученных выше доз насыщения, гомополимеров не было обнаружено.

Авторы работы [1] указывают, что монобутилмалеинат в присутствии гидроперекиси кумола значительно труднее вступает в реакцию сополимеризации со стиролом, чем монометилмалеинат. При

Рис. 3. Спектры ЭПР: 1 — монометилмалеинат; 2 — смесь монометилмалеината со стиролом (1 : 1)

изучении радиационной сополимеризации нами не обнаружено заметного различия в поведении монометилового и монобутилового эфиров малеиновой кислоты. Кривая зависимости выхода сополимера монобутилмале-

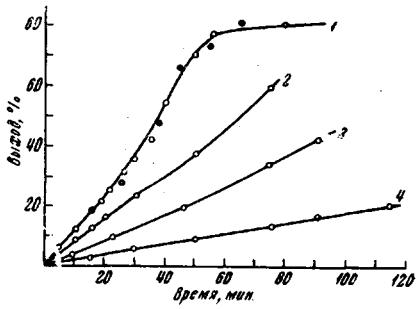


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость выхода сополимера от продолжительности сополимеризации при комнатной температуре

Мощность дозы, рад/сек: 1 — 1365, 2 — 416, 3 — 90, 4 — 13,3. ○ — монометилмалеинат, ● — монобутилмалеинат

Рис. 5. Зависимость начальной скорости сополимеризации ( $v$ ) от мощности дозы ( $I$ ) излучения

нат — стирол от продолжительности сополимеризации практически совпадает с аналогичными данными для системы монометилмалеинат — стирол (рис. 4). Порядок реакции сополимеризации по мощности дозы излучения (рис. 5) оказался равным 0,54, т. е. суммарная скорость сополимеризации выражается уравнением:

$$v = kI^{0.54}.$$

774

Такой порядок реакции свидетельствует о радикальном процессе с бимолекулярным обрывом цепи. Следует отметить, что зависимость скорости сополимеризации от мощности дозы при значениях последней выше 1365 рад/сек отклоняется в сторону больших значений показателя степени. Радикальный механизм сополимеризации подтверждается ингибирующим действием гидрохинона. Радиационно-химический расход мономеров  $G = 880$  молекул на 100 эв поглощенной энергии указывает на цепной процесс.

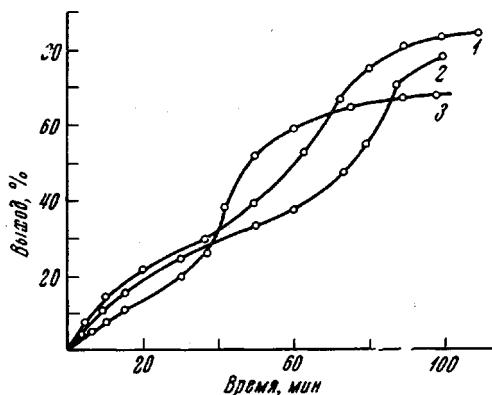


Рис. 6

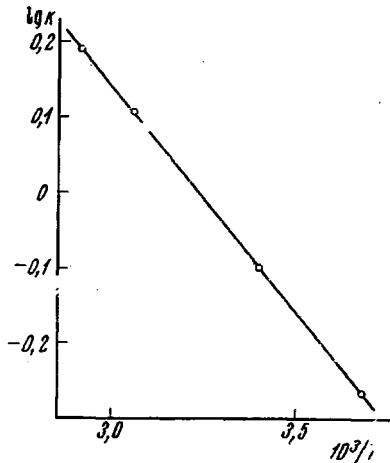


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость выхода полимера от продолжительности сополимеризации при мощности дозы 500 рад/сек. Температура сополимеризации: 1 — 70; 2 — 55; 3 — 0°

Рис. 7. Зависимость константы скорости сополимеризации от температуры. Мощность дозы излучения — 500 рад/сек

На рис. 6 показана зависимость выхода сополимера от времени сополимеризации при постоянной мощности дозы излучения и различных температурах. При 0° более резко проявляется гель-эффект и насыщение наступает при меньших конверсиях. Это связано с тем, что при низкой температуре система имеет повышенную вязкость и быстрее переходит в стеклообразное состояние. Кривые выхода при 55 и 70° расположены близко, и ход их аналогичен. По данным зависимости начальной скорости сополимеризации от температуры (рис. 7) определена эффективная энергия активации реакции сополимеризации, равная 2,8 ккал/моль. Это значение ниже энергии активации реакции гомополимеризации стирола под действием  $\gamma$ -излучения, которая равна 6,5—6,9 ккал/моль [6].

### Экспериментальная часть

Синтез монометил- и монобутилмалеинатов осуществлен по методике [7]. Константы мономеров соответствуют литературным: монометилмалеинат:  $n_D^{20}$  1,4640;  $d_4^{20}$  1,2616; кислотное число 429,6; монобутилмалеинат:  $n_D^{20}$  1,4570;  $d_4^{20}$  1,1002; кислотное число 325,0. Стирол перед сополимеризацией перегоняли в вакууме; т. кип. 52—53°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,5470. Сополимеризацию проводили в массе в атмосфере аргона под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на установках УК-70 000 и УКП-30 000 в запаянных ампулах. Дозиметрию проводили по ферросульфатному раствору.

После облучения сополимер растворяли в ацетоне, высаживали в толуол и повторно переосаждали. Сополимер отфильтровывали и сушили до постоянного веса при 60° и 20 мм рт. ст. Выход сополимера определяли весовым методом, а его состав — по данным титрования в ацетоне в присутствии фенолфталеина. Сополимер представляет собой белый порошок, растворимый в спиртах, кетонах, диоксане, диметилформамиде, монометилмалеинате и водных растворах щелочей. Температура разложения сополимера  $\sim 190^\circ$ .

В ИК-спектре сополимера, снятом в таблетке с КBr на спектрофотометре UR-10 присутствуют четкие полосы деформационных колебаний сложноэфирной группы  $C=O$  ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) и стирола ( $1495$  и  $1452\text{ cm}^{-1}$ ). Остаточной непредельности не обнаружено.

### Выводы

1. Осуществлена блочная радиационная сополимеризация монометил- и монобутилмалеинатов со стиролом. Рассчитаны константы сополимеризации для системы монометилмалеинат — стирол и доли структур в сополимере.

2. Начальная скорость сополимеризации зависит от мощности дозы излучения в степени 0,54. Эффективная энергия активации реакции радиационной сополимеризации монометилмалеината со стиролом равна  $2,8\text{ ккал/моль}$ .

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию  
9 IV 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Ф. Филиппычев, О. Е. Кузьмичева, Лакокрасочные материалы, 1967, № 1, 7.
- Н. Г. Виденина, С. И. Омельченко, Н. И. Щепеткина, Н. Н. Ивченко, И. Н. Червецова, Г. П. Пьянков, Пласт. массы, 1966, № 12, 5.
- С. И. Омельченко, Н. Г. Виденина, А. В. Морозов, В. Т. Дячок, Н. И. Щепеткина, И. Н. Червецова, Г. П. Пьянков, Механика полимеров, 1967, 395.
- M. Finegan, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
- Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
- A. V. Tobolsky, B. Bay sal, J. Polymer Sci., 11, 471, 1953.
- С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев, Ж. прикл. химии, 32, 667, 1959.

### RADIATION COPOLYMERIZATION OF MONOMETHYLMALEINATE WITH STYRENE

F. F. Shcherbinina, O. I. Bakumenko

#### Summary

Copolymerization of monomethylmaleinate with styrene in mass in argon atmosphere initiated with  $\gamma$ -ray has been studied in dependence on composition of monomeric mixture, dose rate, time and temperature.