

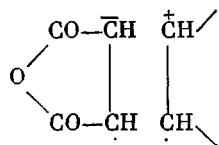
**КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА
И ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ МОНОМЕРОВ В РЕАКЦИЯХ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

***С. И. Садых-Заде, З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина,
Ш. К. Кязимов, Ф. Я. Касумов***

В последнее десятилетие основное внимание многих исследователей привлекает большая группа молекулярных комплексов, в которых межмолекулярные взаимодействия зависят от электронного строения участвующих в них и стехиометрически определенных молекул, несмотря на отсутствие у составляющих их молекул явно свободных валентностей.

Среди огромного многообразия такого типа соединений особый интерес представляют комплексы с переносом заряда (КПЗ) из мономерных систем, главным образом, ввиду их специфичной роли в качестве промежуточных продуктов в реакциях образования полимерных соединений.

Одним из электроноакцепторных мономеров, способных образовывать КПЗ с электронообильными мономерами, является малеиновый ангидрид (МА) [1–5]. В большинстве случаев образующиеся комплексы имеют эквимолекулярный состав следующего строения:



С целью выяснения некоторых закономерностей сополимеризации организованных систем с участием МА и металлоорганических мономеров нами было подробно исследовано комплексообразование между указанными мономерами и влияние его на процесс радикальной полимеризации.

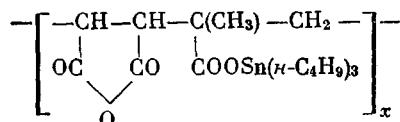
В качестве электронодонорных мономеров использовали оловоорганические акрилаты, винилтриэтиоксисилен и глицидоксидигидропиран.

Данные таблицы показывают, что при сополимеризации МА и ТБМС образуется сополимер с регулярно чередующейся структурой, независимо

Сополимеризация малеинового ангидрида (МА) с трибутилметакрилоксистаннаном (ТБМС)

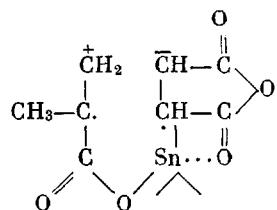
Состав исходной смеси		Выход, %	Данные анализа, %					
			С		Н		Sn	
МА, мол.%	ТБМС, мол.%	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
100	0	—	—	—	—	—	—	—
90	10	28,1	50,98	50,79	7,81	7,45	25,00	25,08
			51,08		7,62		24,80	
75	25	60,0	51,20	50,79	8,28	7,45	25,10	25,08
			51,00		8,10		25,26	
50	50	80,9	50,62	50,79	8,30	7,45	25,65	25,08
			50,65		7,96		25,49	
25	75	24,8	50,41	50,79	7,11	7,45	24,90	25,08
			50,68		7,34		25,41	
10	90	12,9	50,89	50,79	7,38	7,45	25,02	25,08
			50,33		7,96		25,28	
0	100	88,6	51,82	51,29	8,41	8,60	30,88	31,38
			51,37		8,79		31,24	

от соотношения исходных мономеров



Сополимеризация указанных мономеров в среде нуклеофильного растворителя — диметилформамида — не протекает даже в присутствии инициатора, и система сильно окрашивается. Под действием нагревания эти мономеры сополимеризуются легко.

Предполагаем, что между МА и ТБМС существует комплекс с переносом заряда с внутренними координационными связями, аналогично ранее описанному комплексу МА и акриловой кислоты [6] следующего строения:



МА образует комплекс также с винилтриэтилосиланом. Подтверждением этого может служить окрашивание смеси мономеров в желтый цвет и данные ЯМР- и УФ-спектроскопии, представленные на рис. 1 и 2.

В ЯМР-спектрах (рис. 1) наблюдается смещение сдвигов протонных сигналов ($\Delta\delta \leqslant 0,2$ м.д.) МА (акцептора) в сторону сильного и винилтриэтилосилана (донара) в сторону слабого полей и появление микрострук-

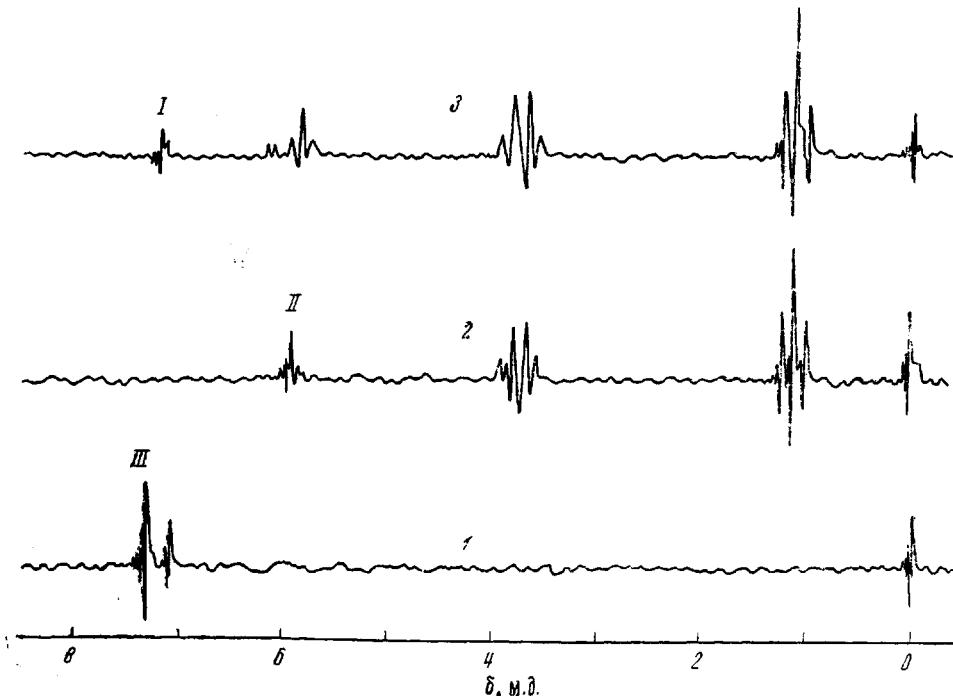
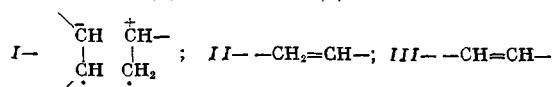


Рис. 1. ЯМР-спектры маленинового ангидрида в хлороформе (I), винилтриэтилосилана (II) и их смеси (III):



туры, что свидетельствует об образовании донорно-акцепторного комплекса.

Аналогичное явление наблюдается в ЯМР-спектрах смеси МА с глицидоксидигидропираном (рис. 3).

УФ-спектры смеси МА и винилтриэтилоксисилана в различных соотношениях с одинаковой мольной концентрацией в хлороформе представлены на рис. 2. Кривые на рисунке характеризуют изменение светопоглощения в зависимости от состава исходной смеси на волнах различной длины. Видно, что максимальное поглощение имеет место при эквимолярном соотношении мономеров, следовательно, состав образовавшегося комплекса также отвечает соотношению 1 : 1.

Кинетические закономерности полимеризации организованных систем с участием КПЗ МА, в ходе которой образуются сополимеры с регулярно чередующимся составом, в общем виде хорошо объяснимы по двум механизмам.

Согласно первому механизму за счет перераспределения электронов между мономерами происходит образование КПЗ, который в дальнейшем ведет себя как самостоятельно полимеризующийся мономер.

Второй механизм заключается в том, что комплексообразование между мономерами не предшествует образованию сополимеров, а каждый мономер

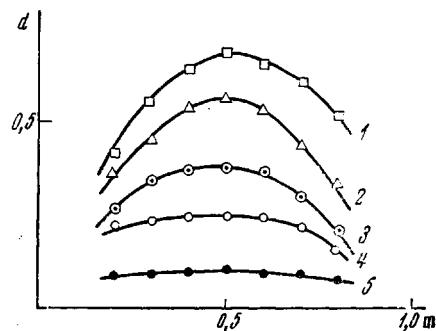


Рис. 2. УФ-спектры смеси маленинового ангидрида и винилтриэтилоксисилана:
1 — 360, 2 — 365, 3 — 390, 4 — 450, 5 — 610
ммк; концентрация мономеров 4 моль/л; d —
ультрафиолетовое поглощение; m — мольные
доли маленинового ангидрида в исходной смеси

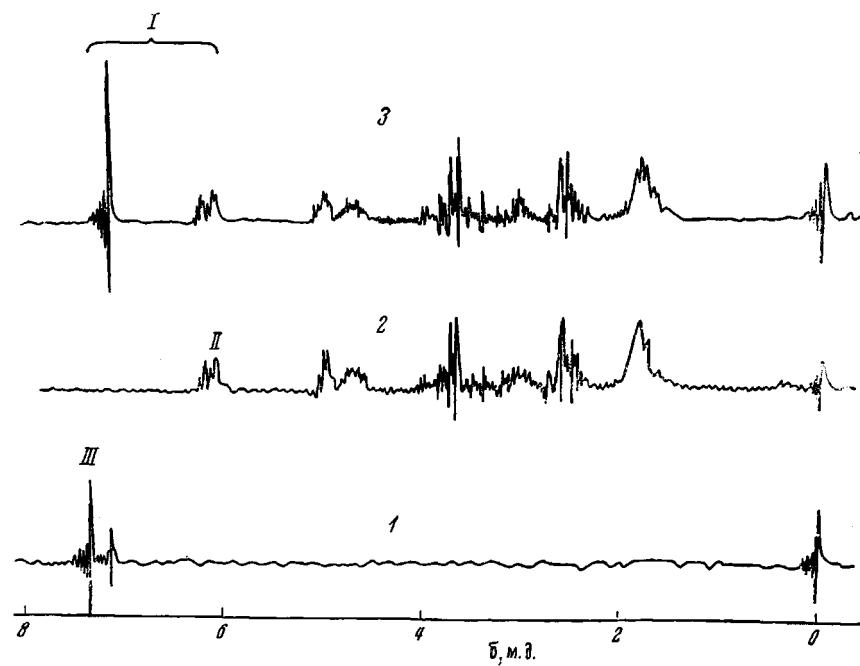


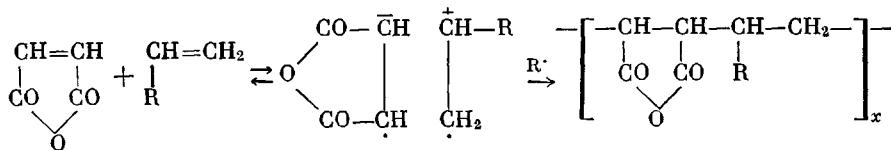
Рис. 3. ЯМР-спектры маленинового ангидрида (1), дигидропирана (2) и их смеси
в хлороформе (3):

I — комплекс, II, III — $\text{CH} = \text{CH} —$

в зависимости от реакционноспособности присоединяется в растущую радикальную цепь на стадии роста.

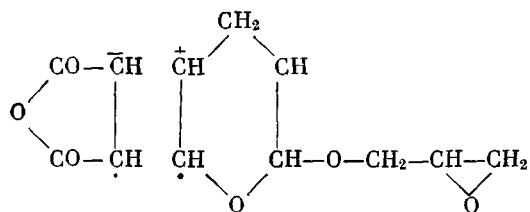
Еще не найдены доказательства, которые послужили бы основой для однозначного выбора между этими возможностями.

Если учесть тот факт, что в указанных системах (МА — оловоорганические акрилаты, МА — винилтриэтилоксисиан, МА — глицидоксидигидропиран) концентрация комплексов чрезвычайно мала, но перенос заряда осуществляется очень легко, в результате чего образуются сополимеры с постоянным составом, то предположение о гомополимеризации самого комплекса подходит к этим системам



Исследованием ЯМР-спектров смеси МА и глицидоксидигидропирана (рис. 3) нами было установлено, что на спектрах появляется интенсивная линия, характеризующая протонные сигналы МА, находящегося во взаимодействии с двойными связями дигидропиранового ядра. Увеличение интенсивности линии протонных сигналов $\text{C}=\text{C}$ -связи, по-видимому, связана с обновлением углеродных атомов электронными облаками, переходящими от двойных связей донорного дигидропиранового кольца.

Предполагаемую структуру образовавшегося комплекса можно представить в следующем виде:



При сополимеризации МА с глицидоксидигидропираном в присутствии перекиси бензоила наблюдается образование спиртого нерастворимого продукта, что свидетельствует об участии в реакциях сополимеризации и сополиконденсации одновременно ангидридной и эпоксидной групп, а также кратных связей МА и дигидропирана.

Экспериментальная часть

Сополимеризация МА и триалкилметакрилоксистананов. Сополимеризацию МА и триалкилметакрилоксистананов $\text{R}_3\text{SnOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, проводили в стеклянных ампулах в атмосфере азота при 60° в присутствии перекиси бензоила.

Эквимолярное количество МА и ТЕМС помещали в ампулу, запаивали и нагревали при 60° до образования вязкого смелообразного продукта. Сополимер выделяли из диметилформамидного раствора переосаждением смесью метанол — вода ($1:1$) и высушивали под вакуумом до постоянного веса. Выход 86,5%; $T_{\text{размягч.}} = 120-125^\circ$

Найдено, % С 50,62, 50,65; Н 8,30, 7,96; Sn 25,65, 25,49.

Взаимодействие МА с 2-глицидокси-2,3-дигидропираном. Исходный 2-глицидокси-2,3-дигидропиран получали реакцией дienового синтеза из акролеина и винилглицидилового эфира.

Смесь 1,88 г (0,02 г·моль) МА, 0,9 г (0,006 г·моль) глицидоксидигидропирана ($\alpha_4^{20} 1,1157$; $n_D^{20} 1,4665$, $T_{\text{кип.}} = 73^\circ/1 \text{ мм}$) и 0,03 г 1%-ной перекиси бензоила помещали в ампулу, запаивали в атмосфере азота и содержимое нагревали при $80-90^\circ$ в течение 15 час. При этом наблюдается сначала образование вязкой жидкости желто-коричневого цвета, а затем выпадение твердой массы. Полученный полимер промывали водой и бензолом и высушивали под вакуумом до постоянного веса. Выход 2,14 г (77%).

Полученный полимер нерастворим в органических растворителях, но частично набухает в ароматических углеводородах.

Выводы

1. Показано, что малеиновый ангидрид образует комплексы с переносом заряда с триалкилметакрилоксистаннанами, винилтриэтоксисилианом и глицидоксидигидропираном состава 1 : 1.

2. Указанные комплексы ведут себя как самостоятельно гомополимеризующиеся мономеры, что хорошо объясняет причину регулярного чередования мономерных звеньев.

Филиал института нефтехимических процессов
АН АзербССР

Поступила в редакцию
9 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. З. М. Рзаев, Ш. К. Кязимов, С. И. Садыхзаде, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 31.
2. З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов, С. М. Садыхзаде, Сб. трудов ИНХП АН АзербССР, 1969.
3. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А10, 657, 1968.
4. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 89, 205, 1965.
5. C. H. Bamford, W. G. Vagb, Disc. Faraday, Soc., 14, 208, 1953.
6. А. А. Сайдэль, С. Я. Мирина, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 177, 380, 1967.

УДК 541.64:542.952/954:547(313.2 + 37)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Р. А. Тертерян, Н. В. Фомичева, В. Н. Монастырский

Сведения о радикальной сополимеризации этилена с простыми винил-алкиловыми эфирами ограничены данными четырех патентов [1—4]. Благодаря использованию в процессе полимеризации этилена под высоким давлением небольшого количества (до 5 мол. %) таких эфиров, как винилметиловый, винилэтиловый и винилизобутиловый, достигалось значительное улучшение оптических свойств полиэтилена (понижение мутности, увеличение глянцевитости и прозрачности пленок), а также его перерабатываемости.

В настоящей работе исследована радикальная сополимеризация этилена (Э) с винилэтиловым эфиром (ВЭФ) в широком диапазоне концентраций эфира в реакционной смеси (до 55 мол. %) при давлениях 500 и 1000 кГ/см² и температурах 75 и 130°. Изучена кинетика процесса и некоторые свойства сополимеров.

Опыты по сополимеризации проводили на автоклавных установках по описанной ранее методике [5, 6]. В работе использовали ВЭФ *, содержащий по данным хроматографического анализа 98,7 % основного вещества, 0,1 % ацетальдегида и 1,2 % ацетала; n_D^{20} 1,3783 (по литературным данным [7] n_D^{20} 1,3779). Этилен имел те же характеристики, что и в предыдущих работах [5, 6]. В качестве инициаторов (в зависимости от задаваемой температуры реакции) применяли перекись третичного бутила (ПТБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Последний дважды перекристаллизовывали из раствора в ацетоне. Содержание основного вещества в инициаторах составляло 98—99 %.

* ВЭФ синтезирован во ВНИИОлефин в лаборатории Гуревича.