

УДК 542.952/954:541.64:547.538.141

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА, СТИРОЛА
И ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛНА**

*З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов,
С. И. Садых-заде*

Известно, что малеиновый ангидрид (МА) со многими электронодонорными мономерами такими, как стирол (Ст) [1, 2], *n*-диоксан [3], виниловые эфиры [4], винилциклогексан [5], дигидропиран [6], акриловая кислота [7] и др. сополимеризуется с образованием в промежуточном состоянии комплексов с переносом заряда (КПЗ). Как предполагают некоторые авторы [3], сополимеризация МА с указанными мономерами осуществляется на стадии, близкой к гомополимеризации этих комплексов.

Ранее [8] нами было сообщено о возможности радикальной тройной сополимеризации МА и Ст с органическими и олово-свинецорганическими малеатами и акрилатами, винилтриэтооксисиланом (ВТЭС), винилхлоридом и другими виниловыми мономерами.

Цель настоящей работы — определение констант сополимеризации и некоторых кинетических параметров процесса радикальной полимеризации системы МА — Ст — ВТЭС.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. МА был очищен перекристаллизацией из хлороформа с последующей вакуумкой в вакууме; т. пл. 52,8°.

Ст и ВТЭС были очищены по общепринятым методикам и имели следующие характеристики: Ст: n_D^{20} 1,5462; d_4^{20} 0,9060; т. кип. 25,5° / 5 мм; ВТЭС n_D^{25} 1,3960; d_4^{25} 0,9027; т. кип. 62,7° / 20 мм.

Перекись бензоила была получена методом Ноузаки и Бартлетта [1] и очищена высаждением из раствора в хлороформе метанолом.

Сополимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах или дилатометре в атмосфере очищенного азота в среде бензола или толуола.

Кинетика сополимеризации была изучена дилатометрическим методом. Мономеры и инициатор помещали в дилатометр, дегазировали трехкратным замораживанием и оттаиванием в вакууме, систему продували очищенным азотом, после чего дилатометр запаивали и помещали в ультратермостат. Для определения конечного выхода сополимера в реакционную смесь добавляли гидрохинон и образовавшийся порошкообразный продукт отделяли фильтрованием, очищали промыванием несколькими порциями бензола в центрифуге и переосаждали из раствора в диметилформамиде эфиром. Сополимер высушивали под вакуумом до постоянного веса.

Концентрации мономеров до и после реакции были определены с достаточной точностью на хроматографе ХЛ-8М на неподвижной фазе полизтиленгликольадипината (10%); носителем служил ИНЗ-600. По количеству непрореагировавших Ст, ВТЭС и МА * был определен выход и состав сополимера.

Состав сополимера был определен также по данным элементарного анализа.

* Количество не вошедшего в реакцию МА определено потенциометрическим титрованием водного экстракта реакционной смеси.

Обсуждение результатов

Исследуемая система из МА, Ст и ВТЭС отличается от других особенностями химического сродства мономеров и интересна тем, что в ней происходит комплексообразование между исходными мономерами, которое оказывает существенное влияние на их сополимеризацию.

В работах [9, 10] сделана попытка определения констант равновесного образования комплекса между МА и электронодонорными мономерами. Во многих случаях это не удается, по-видимому, из-за значительно низкой концентрации комплексов в исходной смеси.

Образование комплекса в смеси МА и Ст ранее было подтверждено рядом авторов [9, 11].

Нами установлено, что при смешении МА с ВТЭС образуется окрашенный раствор также, по-видимому, вследствие комплексообразования между

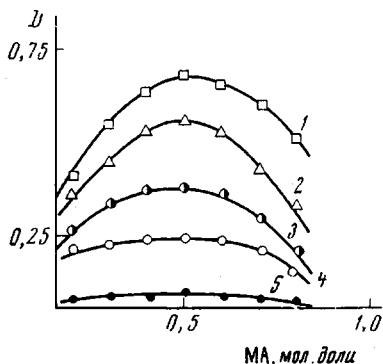
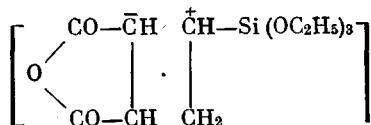


Рис. 1. Зависимость оптической плотности смеси МА и ВТЭС от состава мономерной смеси в хлороформе при 360 (1); 365 (2); 390 (3); 450 (4) и 610 мкм (5)

мономерами. Для подтверждения этого сняты УФ-спектры растворов с различными соотношениями мономеров в хлороформе (рис. 1). Видно, что максимумы поглощения наблюдаются только при эквимолекулярном соотношении мономеров, что дает основание приписать следующую структуру для комплекса с составом 1 : 1:



Используя известное уравнение Бенеши — Гильдебранда [12] при условии $D \gg A$, были определены значения констант комплексообразования k и коэффициента экстинкции ϵ , которые представлены ниже (определенены в хлороформе при $18 \pm 0,5^\circ$; концентрация МА $4,4 \cdot 10^{-3}$, ВТЭС — 0,5 моль/л).

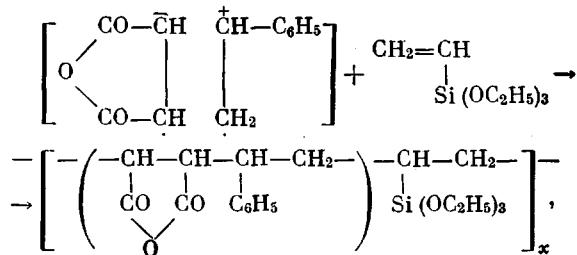
$\lambda, \text{ мкм}$	420	480	570
$k, \text{ л/моль}$	0,384	0,360	0,303
$\epsilon, \text{ л/моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	200	464	1333

Для системы МА — Ст в аналогичных условиях нам не удалось определить значения k и ϵ , вероятно, из-за очень малой концентрации комплекса в смеси, обусловленной сравнительно большой подвижностью мигрирующих электронов, что приводит к сдвигу равновесия в сторону диссоциации комплекса.

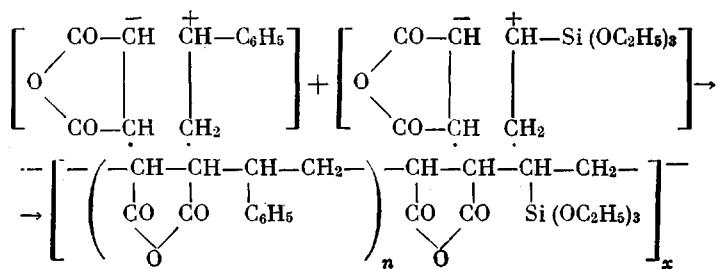
Что касается особенностей химического сродства исследуемой системы, то известно, что МА и Ст легко сополимеризуются с образованием в промежуточном состоянии КПЗ, в результате чего образуется сополимер с регулярно чередующимся составом. МА вступает в сополимеризацию также с ВТЭС [13]. При этом образуются низкомолекулярные продукты вследствие, очевидно, большой склонности этих мономеров к образованию

стабильного аддукта. ВТЭС радикально полимеризуется в более жестких условиях [13] и с трудом вступает в сополимеризацию с Ст, а МА не полимеризуется в условиях тройной сополимеризации, хотя в определенных условиях гомополимеризуется.

Особенность тройной сополимеризации МА, Ст и ВТЭС заключается в том, что реакция может осуществляться либо на стадии двойной сополимеризации комплексомера МА — Ст ($M_1 - M_2$) с ВТЭС (M_3)



либо путем сополимеризации двух комплексомеров МА — Ст ($M_1 - M_2$) и МА — ВТЭС ($M_1 - M_3$)



в зависимости от соотношения исходных мономеров.

Данные по тройной сополимеризации МА, Ст и ВТЭС в условиях избытка доноров и акцептора приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сополимеризация МА, Ст и ВТЭС

(80°; время 2 часа; растворитель — толуол; инициатор — 0,1% перекиси бензоила к весу мономеров)

Исходная смесь, мол. %			Выход сополимера, %	Найдено, %			Состав сополимера, мол. %		
МА	Ст	ВТЭС		C	H	Si	МА	Ст	ВТЭС
48,8	48,8	2,4	87,5	70,36	4,92	0,22	49,25	49,25	1,50
49,8	45,2	5,0	71,3	69,77	5,11	0,51	48,25	48,25	3,50
40,0	40,0	20,0	67,2	69,68	5,38	0,54	48,05	48,05	3,90
34,5	34,5	31,0	47,0	69,58	5,57	0,72	47,38	47,38	5,24
50,0	5,0	45,0	36,5	64,65	6,27	4,27	35,50	35,50	29,00
8,8	8,8	82,4	28,3	57,32	5,84	6,58	25,35	25,35	49,30

Рассматриваемые мономеры составляют систему акцептор (МА) — донор (Ст) — донор (ВТЭС), для которой применимо теоретическое уравнение Майо — Льюиса с учетом k , между мономерами.

В случае двойной сополимеризации комплексомера $M_1 - M_2$ с M_3 (в избытке донора) уравнение принимает следующий вид:

$$\frac{d[M_1 - M_2]}{d[M_3]} = \frac{[M_1 - M_2]}{[M_3]} \cdot \left\{ \frac{r_1 k_1 [M_1 - M_2] + [M_3]}{[M_1 - M_2] + (r_2/k_1) [M_3]} \right\},$$

а в случае сополимеризации двух комплексомеров $M_1 - M_2$ с $M_1 - M_3$ (в избытке акцептора)

$$\frac{d[M_1 - M_2]}{d[M_1 - M_3]} = \frac{[M_1 - M_2]}{[M_1 - M_3]} \cdot \left\{ \frac{r_1 \cdot k_1 / k_2 \cdot [M_1 - M_2] + [M_1 - M_3]}{[M_1 - M_2] + r_2 (k_2 / k_1) [M_1 - M_3]} \right\}$$

Далее была исследована возможность определения констант сополимеризации и параметров Q и e для пар мономеров и комплексомеров, составляющих данную систему, хроматографическим методом Джакса [14].

Ввиду того, что МА и ВТЭС сополимеризуются с образованием низкомолекулярных продуктов [8, 13] и этоксисильильные группы легко претерпевают гидролитическое расщепление, выделить сополимер из реакционной смеси с достаточной для анализа точностью и определить r_1 и r_2 оказалось невозможным. Кроме того, хроматографический анализ смеси мономеров до и после полимеризации также не привел к удовлетворительным результатам. По этой причине сначала были найдены константы сополимеризации для Ст и ВТЭС, а затем с использованием теоретического уравнения Хама [15] для тройной сополимеризации МА, Ст и ВТЭС, были рассчитаны значения r_1 и r_2 для МА и ВТЭС, соответственно, при известных значениях r_1 и r_2 для Ст и МА.

Полученные данные представлены на рис. 2, характеризующем зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси, и в табл. 2.

Из рис. 2 видно, что реакция МА с Ст (кривая 1) и ВТЭС (кривая 2) осуществляется на стадии, близкой к гомополимеризации комплексомеров с составом 1 : 1. С другой стороны, комплексомер МА — Ст ведет себя как отдельно сополимеризующийся мономер по отношению к ВТЭС (кривая 3) в условиях избытка доноров и его комплексу с МА (кривая 4) (в избытке акцептора). А в случае сополимеризации Ст с ВТЭС (кривая 5) отклонения от идеальной радикальной реакционноспособности не наблюдается.

Из данных табл. 2 следует, что Ст и ВТЭС — трудно сополимеризующиеся мономеры. Активный центр из Ст радикала намного легче реагирует со своим собственным мономером, а ВТЭС радикалы приблизительно в 20 раз легче с Ст, чем со своим мономером.

При сополимеризации комплексомера МА — Ст с ВТЭС наблюдается значительное изменение активности ВТЭС радикалов.

Кривые сополимеризации (рис. 2) и найденные значения r_1 и r_2 для комплексомеров МА — Ст и МА — ВТЭС, заметно отличающиеся от аналогичных данных для системы МА — Ст и ВТЭС, позволяют предположить, что в избытке акцептора (МА) влияние комплексообразования на радикальный процесс усиливается.

Соответственные изменения происходят и в значениях «удельной активности» и «полярности» комплексомеров (табл. 2).

На основании найденных и вычисленных значений констант сополимеризации для бинарных систем (табл. 2) по теоретическим уравнениям тройной сополимеризации [16] были рассчитаны вероятности образования различных структур в сополимерах в зависимости от состава исходной смеси (табл. 3).

Изложенные выше экспериментальные факты, хотя удовлетворительно объясняют некоторые закономерности сополимеризации с участием КПЗ, тем не менее не позволяют выяснить, предшествует ли процесс комплексообразования сополимеризации и все ли молекулы мономеров присоединяются к растущей цепи в виде комплексомеров, а также не дают возможности судить о влиянии комплексообразования на общий механизм радикальной сополимеризации.

Для подхода в какой-то степени к решению этих вопросов нами были проведены кинетические исследования радикальной сополимеризации в системах (МА — Ст) — ВТЭС и (МА — Ст) — (МА — ВТЭС).

Таблица 2

Константы сополимеризации r_1 и r_2 и параметры Q и e для возможных сочетаний мономеров, составляющих систему МА — Ст — ВТЭС
 (Растворитель — бензол, инициатор — перекись бензоила (0,1% к весу мономеров), 70°)

Система	Мономерная смесь *				r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Q_1	e_1	Q_2	e_2							
	до сополимеризации		после сополимеризации															
	M_1	M_2	M_1	M_2														
Ст — ВТЭС	5,950 0,036	0,269 2,590	5,130 0,025	0,236 2,540	1,130	0,056	0,063	1,000	-0,800	0,235	+0,858							
Ст — МА **	—	—	—	—	0,043	0,018	$7,74 \cdot 10^{-4}$	1,000	-0,800	0,180	-2,650							
МА — ВТЭС ***	—	—	—	—	0,035	0,004	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,180	-2,650	0,002	+0,318							
(МА — Ст) — ВТЭС	0,259 0,062	0,044 4,480	0,195 0,052	0,037 4,260	1,630	0,290	0,473	0,384	-0,012	0,235	-1,528							
(МА — Ст) — (МА — ВТЭС)	0,295 0,036	0,018 0,204	0,216 0,014	0,014 0,189	1,240	0,081	0,100	0,384	-0,012	0,309	+0,318							

* Концентрации мономеров определены хроматографически. ** Данные работы [2].
 *** Рассчитано по уравнению Хама [15] для тройной сополимеризации.

Таблица 3

Вероятности образования различных структур в тройном сополимере

Исходная смесь мономеров, моли			Вероятность образования структур							
			$f(M)_n$		Вероятность образования структур					
МА	Ст	ВТЭС	$n = 2$	$n \geq 3$	$f_{\text{МА} - \text{Ст}}$	$f_{\text{Ст} - \text{МА}}$	$f_{\text{МА} - \text{ВТЭС}}$	$f_{\text{ВТЭС} - \text{МА}}$	$f_{\text{Ст} - \text{ВТЭС}}$	$f_{\text{ВТЭС} - \text{Ст}}$
0,050	0,050	0,025	0,014	0,000	0,440	0,942	0,202	0,930	0,018	0,066
			0,040	0,001						
			0,002	0,000						
0,050	0,050	0,045	0,012	0,000	0,405	0,929	0,315	0,929	0,032	0,066
			0,040	0,001						
			0,003	0,000						
0,010	0,010	0,010	0,012	0,000	0,393	0,924	0,342	0,928	0,036	0,066
			0,040	0,001						
			0,004	0,000						
0,025	0,025	0,050	0,009	0,000	0,328	0,894	0,503	0,926	0,068	0,066
			0,038	0,001						
			0,007	0,000						
0,020	0,002	0,018	0,031	0,000	0,172	0,964	0,800	0,989	0,444	0,007
			0,004	0,000						
			0,003	0,000						

Результаты дилатометрического исследования кинетики сополимеризации даны на рис. 3. Из рисунка следует, что линейная зависимость наблюдается при небольших конверсиях, и началу реакции сополимеризации предшествует индукционный период, который уменьшается по мере возрастания температуры. Последнее можно объяснить образованием комплексов между реагирующими молекулами мономеров в исходной смеси.

На основании найденных значений начальных скоростей реакции при различных температурах (60, 65, 70 и 75°) были рассчитаны суммарные энергии активации реакции для упомянутых выше систем мономеров, которые оказались равными: для (МА — Ст) — ВТЭС — 20,7 и для (МА — Ст) — (МА — ВТЭС) — 26,2 ккал/моль. Заметное увеличение энергии

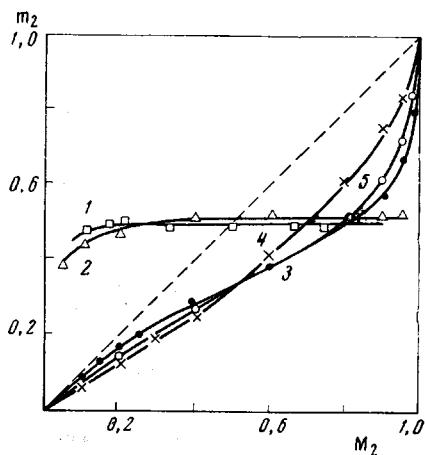


Рис. 2

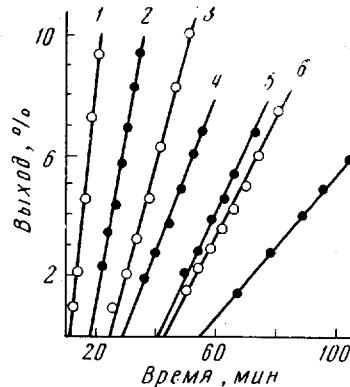


Рис. 3

Рис. 2. Кривые сополимеризации систем:
1 — MA — Ст; 2 — MA — ВТЭС; 3 — Ст — ВТЭС; 4 — (MA — Ст) — ВТЭС; 5 — (MA — Ст) — (MA — ВТЭС). M_2 , m_2 — мол. доли Ст, ВТЭС, комплексомера MA — ВТЭС в исходной смеси и в сополимере соответственно

Рис. 3. Кинетические кривые сополимеризации:

2, 4, 5, 7 — (MA — Ст) — ВТЭС; 1, 3, 6 — (MA — Ст) — (MA — ВТЭС); 1, 2 — 75, 3, 4 — 70, 5, 6 — 65 и 7 — 60°

активации во второй системе связано, вероятно, с более значительным влиянием комплексообразования, так как в ней (в избытке акцептора) больше вероятность образования комплексов между акцептором и двумя донорами, чем в первой системе (в избытке доноров).

Определение зависимости скорости сополимеризации от концентрации перекиси бензоила показало, что сополимеризация MA — Ст с ВТЭС имеет первый порядок по инициатору (рис. 4, а), а система (МА — Ст) — (МА — ВТЭС) характеризуется порядком, равным 0,53 (рис. 4, б). Это дает основание предположить, что в первом случае значительное место имеют реакции передачи цепи на ВТЭС, а во втором случае наблюдается увеличение активности мономеров за счет комплексообразования MA с Ст и ВТЭС, что обеспечивает пропорциональность скорости реакции квадратному из концентрации инициатора.

Скорость сополимеризации в обоих случаях растет по мере увеличения концентрации исходных мономеров в растворе в бензole. Порядок реакции по мономерам был найден из угла наклона прямой, построенной в логарифмических координатах. Он оказался равным 1,57 для системы (МА — Ст) — ВТЭС и 2,25 для (МА — Ст) — (МА — ВТЭС) (рис. 5).

Полученные данные приводят к следующим уравнениям скоростей реакции сополимеризации: для (МА — Ст) — ВТЭС $w = k[I][M]^{1,57}$, а для (МА — Ст) — (МА — ВТЭС) $w = k[I]^{0,53}[M]^{2,25}$.

Исходя из общей реакционноспособности исходных мономеров, можно предположить, что в первой системе эффект комплексообразования между МА и ВТЭС отсутствует, либо проявляется очень слабо из-за высокой скорости взаимодействия МА с Ст, нежели с ВТЭС. В пользу этого предположения можно привести и тот факт, что МА сополимеризуется с Ст с большой скоростью, в то время как с ВТЭС в аналогичных условиях он не сополимеризуется.

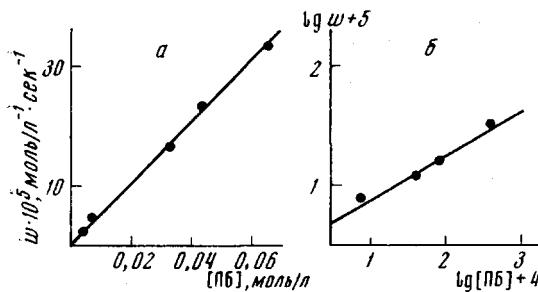


Рис. 4

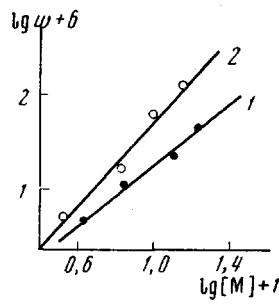


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации от концентрации инициатора (МА — Ст) — ВТЭС (а) и (МА — Ст) — (МА — ВТЭС) (б)

Рис. 5. Зависимость логарифма скорости сополимеризации от логарифма концентрации мономеров (МА — Ст) — ВТЭС (1) и (МА — Ст) — (МА — ВТЭС) (2)

Весьма интересными оказались данные по изучению скорости тройной сополимеризации в зависимости от содержания акцептора (МА) и донора (ВТЭС) в исходной смеси (рис. 6). При увеличении содержания МА ско-

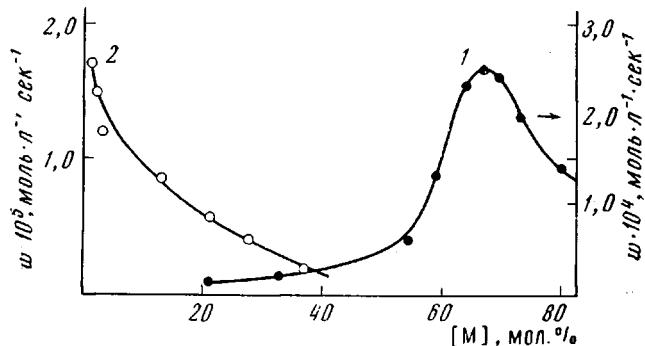


Рис. 6. Зависимость скорости сополимеризации от концентрации МА (1) и ВТЭС (2) в исходной смеси

рость сополимеризации возрастает и достигает максимального значения при концентрации МА 65—70 мол. %, а по мере увеличения содержания ВТЭС в исходной смеси наблюдается уменьшение скорости.

Наблюдаемые изменения кинетических параметров в изучаемых системах из МА, Ст и ВТЭС свидетельствуют о том, что комплексообразование между исходными мономерами оказывает существенное влияние на кинетические закономерности тройной сополимеризации.

Выводы

- На основании данных УФ-спектроскопии и кинетических исследований зафиксировано образование комплексов с переносом заряда при сополимеризации малеинового ангидрида (МА), стирола (Ст) и винилтриэтилсилиана (ВТЭС).

2. Показано, что тройная система МА — Ст — ВТЭС радикально полимеризуется на стадии двойной сополимеризации либо комплексомера МА — Ст с ВТЭС, либо комплексомеров МА — Ст с МА — ВТЭС, и теоретические уравнения двойной сополимеризации применимы для указанной системы.

3. Определены константы сополимеризации, некоторые кинетические параметры реакции и высказано предположение о существенном влиянии комплексообразования на закономерности тройной сополимеризации.

Сумгайитский филиал Института
нефтехимических процессов
АН АзербССР

Поступила в редакцию
15 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1495, 1946; G. H. Bamford, W. G. Barb, Disc. Faraday Soc., **14**, 208, 1953.
2. M. C. Wilde, G. Smets, J. Polymer Sci., **5**, 253, 1950.
3. S. Iwatsuki, J. Tanaka, J. Jamachita, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., **67**, 1467, 1964.
4. U. Kaku, N. Tosinmaka, K. Jusimaka, M. Niro, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **70**, 1945, 1967.
5. С. Т. Башкатова, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A11**, 2603, 1969.
6. R. D. Kinebrough, W. Dickson, J. Polymer Sci., **B2**, 85, 1964.
7. А. А. Эль Сайд, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **177**, 380, 1967.
8. Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, З. М. Рзаев, И. Н. Азербаев, В. И. Вашков, И. И. Ковалева, Г. В. Щеглова, Вестник АН КазССР, **10**, 45, 1966; З. М. Рзаев, Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, **172**, 364, 1967; З. М. Рзаев, Ш. К. Кязимов, С. И. Садых-заде, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 31; И. Н. Азербаев, З. М. Рзаев, Д. А. Кочкин, С. Г. Мамедова, Вестник АН КазССР, **9**, 14, 1970; С. И. Садых-заде, З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов, Ф. Я. Касумов, Высокомолек. соед., **B13**, 481, 1971.
9. W. G. Barb, Trans. Faraday Soc., **49**, 143, 1953.
10. W. Kawai, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 1945, 1968; O. Takayuki, J. Hirochi, Makromolek. Chem., **128**, 31, 1969.
11. K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1538, 1946; П. С. Шантарович, Л. Н. Сосновская, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 358.
12. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2703, 1949.
13. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham, D. B. Meltire, Industr. and Engng Chem., **45**, 367, 1953.
14. V. V. Jacks, Makromolek. Chem., **105**, 289, 1967.
15. G. E. Ham, J. Polymer Sci., **A2**, 2735, 1964.
16. H. J. Harwood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., **B2**, 601, 1964; S. Tosi, Europ. Polymer J., **6**, 161, 1970.

STUDY OF RADICAL COPOLYMERIZATION OF MALEIC ANHYDRIDE, STYRENE AND VINYLTRIETHOXYSILANE

Z. M. Rzaev, L. V. Bryksina, Sh. K. Kyazimov,
S. I. Sadykh-zade

Summary

Radical copolymerization of maleic anhydride, styrene and vinyltriethoxysilane has been studied. The formation of complexes between reacting monomers has been proved by spectroscopic and kinetic studies. The copolymerization constants for all possible combinations of monomers forming the system have been determined as well as some kinetic parameters of the three-component copolymerization. It is shown that the three-component system: maleic anhydride, styrene and vinyltriethoxysilane polymerizes at the stage of two-component polymerization either of the complexomer of maleic anhydride and styrene with vinyltriethoxysilane or of two complexomers: maleic anhydride-styrene or maleic anhydride-vinyltriethoxysilane.