

УДК 541.64:539.107:547(35+39)

**ЭФФЕКТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ КООРДИНАЦИИ В РАДИКАЛЬНОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА
С ТРИАЛКИЛСТАНИЛМЕТАКРИЛАТАМИ**

З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина

Проведена радикальная сополимеризация малеинового ангидрида (M_1) с оловоорганическими производными метакриловой кислоты (M_2) строения $R_3SnOOC-C(CH_3)=CH_2$, где $R=CH_3$, C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$.

Определены константы сополимеризации для указанных пар мономеров: $r_1 \sim 0$ и $r_2 = 0,220; 0,122; 0,081$ и $0,053$; вычислены параметры удельной активности Q и полярности e для $(CH_3)_3Sn^-$, $(C_2H_5)_3Sn^-$, $(n-C_3H_7)_3Sn^-$ и $(n-C_4H_9)_3Sn^-$ производных метакриловой кислоты: $Q_2 = 0,31; 0,27; 0,23; 0,18$, а $e_2 = -0,64; -0,75; -0,81; -0,88$. Показано, что структура оловоорганических сополимеров и их модельных соединений характеризуется наличием в них координационных связей типа $-Sn \dots O=C-$. Выявлен

эффект межмолекулярной координации в радикальной сополимеризации малеинового ангидрида с триалкилстаннилметакрилатами, ответственный за чередование мономерных звеньев по длине макромолекулярной цепи. Установлено, что с увеличением длины алкильных заместителей у атома олова полярность и склонность к комплексообразованию триалкилстаннилметакрилатов растет, а скорость их сополимеризации с малеиновым ангидридом уменьшается.

В настоящее время проблема управления радикальными процессами в реакциях образования макромолекул привлекает внимание многих исследователей [1–3]. Ранее было сообщено [4] о некоторых закономерностях радикальной сополимеризации малеинового ангидрида (МА) и электронодонорных, в том числе металлоорганических, мономеров. В данной работе приводятся результаты исследования радикальной сополимеризации МА с оловоорганическими производными метакриловой кислоты. Последние, как было показано нами ранее [4, 5], имеют склонность к внутримолекулярной ассоциации.

Цель настоящего исследования – выявление некоторых особенностей, которые вносят в радикальную сополимеризацию и структуру конечных сополимеров триалкилстанниловые группы по сравнению с органическими аналогами последних.

Экспериментальная часть

МА очищали перекристаллизацией из раствора в хлороформе и двукратной промывкой под вакуумом, т. пл. $52,8^\circ$.

Триалкилстаннилметакрилаты общей формулы $R_3SnOOC-C(CH_3)=CH_2$ синтезировали по методике [6]: триметилстаннилметакрилат (ТМСМ), т. пл. $109,5^\circ$; триэтилстаннилметакрилат (ТЭСМ), т. пл. $75,2^\circ$; три-*n*-пропилстаннилметакрилат (ТПСМ), т. пл. $48,6^\circ$; три-*n*-бутилстаннилметакрилат (ТБСМ), т. пл. $17,5^\circ$; т. кип. $170-170,5^\circ$ /6 тор, $d_4^{20} 1,5652$, $n_D^{20} 1,4806$.

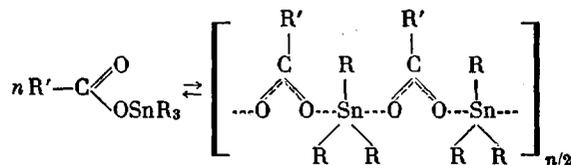
Три-*n*-бутилстанниловое производное изомасляной кислоты (ТБСИ) – насыщенный аналог оловоорганических метакрилатов – получили реакцией гексабутилдистанноксана (т. кип. $210,5-212/10$ тор, $n_D^{20} 1,4870$) с изомасляной кислотой. Выход $76,2\%$, т. пл. $67,5^\circ$.

Найдено, %: С 51,21; 51,18; Н 9,22; 8,89; Sn 31,86; 31,45. $C_{16}H_{34}O_2Sn$. Вычислено, %: С 50,95; Н 9,09; Sn 31,49.

Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах и дилатометрах по методике [7]. Продукт реакции выделяли переосаждением из раствора в бензоле смесью метанола и воды (1:1) с последующим центрифугированием. Белый порошкообразный сополимер промывали несколькими порциями метанола и эфира и сушили в вакууме до постоянного веса. Получали сополимер МА – ТМСМ, выход 87,5%, т. размягч. 245° по методу Кремер – Сарнова, $[\eta]=0,42$ дл/г (в ДМФА+0,1% LiCl), содержание Sn 34,42%; МА–ТЭСМ, выход 78,4%, т. размягч. 205°, $[\eta]=0,35$ дл/г, содержание Sn 30,76%; МА – ТПСМ, выход 59,2%, т. размягч. 185°, $[\eta]=0,26$ дл/г, содержание Sn 27,78% и МА – ТБСМ, выход 52,4%, т. размягч. 120°, $[\eta]=0,18$ дл/г, содержание Sn 24,86%.

Результаты и их обсуждение

Структура исходных оловоорганических производных органических кислот, в том числе акриловых, характеризуется наличием в них карбоксилатных ионов в виде ассоциированных молекул [5, 8]



где $R=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$, а $R'=-C(CH_3)=CH_2, -CH(CH_3)_2$.

Из ИК-спектроскопических данных для исходных оловоорганических метакрилатов и их органического аналога – метилметакрилата (ММА) следует, что с увеличением длины алкильного заместителя у атома олова, с одной стороны, интенсивность полосы поглощения связи $C=C$ увеличивается, с другой – полосы поглощения, относящиеся к связи $C=O$ в ионе карбоксилата, сдвигаются в более высокую область (от 1590 до 1620 cm^{-1}), что свидетельствует о влиянии групп R_3Sn^- на электроотрицательность карбонильной группы, находящейся в сопряжении с кратной связью.

В спектрах модельных соединений янтарного ангидрида (ЯА) и ТБСИ и их смеси наблюдается ярко выраженное комплексобразование между

Таблица 1

Данные ИК-спектров ТБСМ, ТБСИ, модельных соединений и сополимера МА – ТБСМ

Соединение	Полосы поглощения, cm^{-1}									
	-COO-			-C-Sn-O-				C=C		
	ν_{C-O}		δ_{C-O}	ν_{C-Sn}			δ_{C-H}	$\nu_{C=C}$	δ_{C-H}	
	симмет- ричные	асим- метрич- ные		симмет- ричные	асим- метрич- ные	плос- костные			внеш- костные	плос- костные
ТБСМ	1360	1620	640	513	547	1190	775	1640	1235	830
ТБСИ	1365	1580	615	512	535	1185	785	--	--	--
ТБСМ – МА	1350	1585	645	515	565	1200	780	1660	1280	945
ТБСИ – ЯА	1355	1640	615	500	565	1205	768	--	--	--
МА – ТБСМ	1400									
	1375	1590	675	530	575	1195	720	--	--	--
	1490									

составом, близким к 1 : 1. Следует отметить, что наблюдаемое чередование мономерных звеньев не имеет места в реакциях радикальной сополимеризации МА с алкилметакрилатами [14].

Найденные значения констант сополимеризации указанных пар мономеров (табл. 2) показывают, что тенденция к чередованию мономеров растет с увеличением длины алкильных заместителей у атома олова в оловоорганических метакрилатах. Соответственно изменяются значения параметров удельной активности Q_2 и полярности e_2 . Уменьшение Q_2 оловоор-

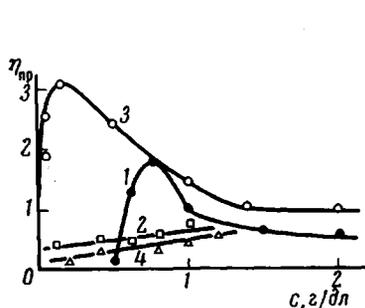


Рис. 1

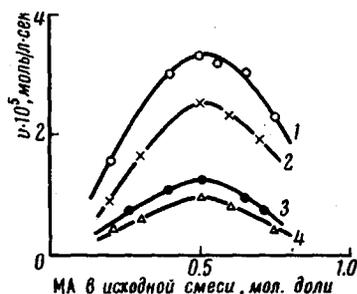


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость η_{sp} от концентрации c для МА – ТЭСМ (1, 2) и МА – ТЭСМ (3, 4) в ДМФА (1, 3) и в ДМФА+0,1% LiCl (2, 4)

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации v от соотношения исходных мономеров и длины алкильного заместителя у атома олова при $[M]=0,4$ моль/л, $PB=6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, растворитель – бензол при 60° для МА – ТЭСМ (1), МА – ТЭСМ (2), МА – ТЭСМ (3) и МА – ТЭСМ (4)

ганических метакрилатов по сравнению с алкилакрилатами свидетельствует о влиянии электроакцепторных групп R_3Sn^- на сопряжение кратной связи и карбонильной группы.

Полученные данные позволяют заключить, что склонность к межмолекулярной координации оловоорганических метакрилатов также растет с увеличением длины алкильных групп у атома олова.

Сопоставление величин констант сополимеризации МА и оловоорганических метакрилатов с известными для системы МА – MMA ($r_1=0,03$ и $r_2=3,5$) [12], где почти отсутствует комплексообразование, позволяет сделать определенный вывод о влиянии электроакцепторных групп R_3Sn^- на радикальную сополимеризацию. Таким образом, принципиальное отличие механизма радикальной сополимеризации МА с оловоорганическими метакрилатами и МА с алкилакрилатами обусловлено наличием в первом случае эффекта межмолекулярной координации, аналогичного влиянию различных комплексообразователей ($ZnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$) на радикальную гомо- и сополимеризацию винильных мономеров [1, 3].

Кроме спектроскопического метода наличие связи $\begin{array}{c} | \\ -Sn \dots O=C - \\ \diagdown \end{array}$ в исследуемых сополимерах было подтверждено данными вискозиметрического исследования. Как видно из рис. 1, наблюдается аномальный характер кривых зависимости вязкости от концентрации, который проявляется в появлении максимумов на кривых при довольно низких концентрациях оловоорганических сополимеров в ДМФА. Отклонение от линейной зависимости приведенной вязкости и концентрации, по-видимому, обусловлено конформационными изменениями вследствие разрушения межмолекулярных координационных связей под влиянием ДМФА, обладающего сильно сольватирующей способностью.

Довольно четкая прямолинейная зависимость $\eta_{sp}=f(c)$ имеет место для оловоорганических сополимеров, растворенных в ДМФА+0,1% LiCl (пря-

мые 2 и 4), а также в растворах органических аналогов указанных сополимеров в ДМФА [13].

Для получения более полного представления о механизме реакции были проведены кинетические исследования радикальной сополимеризации указанных мономеров.

При неглубоких степенях превращения мономеров сохраняется прямолинейная зависимость конверсии от времени, начальная скорость сополимеризации уменьшается с ростом длины алкильного заместителя у атома олова в триалкилстаннилметакрилатах, вследствие, по-видимому, увеличения их способности к координационному взаимодействию с карбонильными группами. Значительное увеличение суммарной скорости сополимеризации МА и триалкилстаннилметакрилатов ($0,88 \cdot 10^{-5}$ — $3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек) по сравнению со скоростью сополимеризации МА и *n*-бутилметакрилата (БМА) ($0,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек), по-видимому, можно объяснить повышением скорости реакций перекрестного роста. Кроме того, увеличение объема боковых групп и наличие координационных связей между фрагментами мономерных звеньев, вероятно, затрудняют взаимодействие макрорадикалов и создают благоприятные условия для роста кинетической цепи.

Аналогичное изменение обнаруживается при сравнении скорости гомополимеризации ТБСМ и БМА. Скорость полимеризации ТБСМ ($6,66 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек) в 4,3 раза больше, чем скорость полимеризации его органического аналога — БМА ($1,54 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек).

Во всех исследуемых системах мономеров наибольшая скорость сополимеризации наблюдается при эквимольном соотношении исходных мономеров (рис. 2), где вероятность образования комплексов и их концентрация в реакционной смеси сравнительно больше, чем при других соотношениях.

Сумгаитский филиал Института
нефтехимических процессов
АН АзербССР

Поступила в редакцию
5 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971; В. П. Zubov, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А13, 1305, 1971; А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кошаева, Высокомолек. соед., А13, 1414, 1971.
2. S. Ivatsuki, T. Okada, J. Yamashita, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2451, 1968; E. Tsuchida, T. Tomono, Makromolekul. Chem., 141, 265, 1971; T. Kokubo, S. Ivatsuki, J. Yamashita, Makromolecules, 3, 518, 1970.
3. J. M. Barton, G. V. Butler, E. C. Chapin, J. Polymer Sci., 3, 501, 1965; N. G. Gaylord, Polymer Preprints, 11, 27, 1970; G. H. Armstrong, H. I. Harwood, Polymer Preprints, 12, 56, 1971; J. A. Seiner, Polymer Preprints, 12, 429, 1971.
4. И. Н. Азербайев, З. М. Рзаев, Д. А. Кочкин, С. Г. Мамедова, Вестник АН КазССР, 9, 14, 1970; З. М. Рзаев, Ш. К. Кязимов, С. И. Садых-заде, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 31; З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов, С. И. Садых-заде, Высокомолек. соед., А14, 262, 1972.
5. З. М. Рзаев, Ш. К. Кязимов, С. Г. Мамедова, С. И. Садых-заде, Международный микросимпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1970; З. М. Рзаев, С. И. Садых-заде, П. И. Zubov, Ш. К. Кязимов, Л. А. Сузарева, С. М. Мамедов, Д. А. Кочкин, V Международный конгресс по металлоорганической химии, Москва, 1971, стр. 166; З. М. Рзаев, П. И. Zubov, Ш. К. Кязимов, С. Г. Мамедова, III Конференция «Старение и стабилизация полимеров», Москва, 1971 стр. 83. Т. А. Гаджиев, З. М. Рзаев, С. Г. Мамедова, Высокомолек. соед., А13, 2386, 1971.
6. Д. А. Кочкин, Докл. АН СССР, 135, 857, 1960; З. М. Рзаев, Диссертация, 1967.
7. С. И. Садых-заде, З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов, Ф. Я. Касумов, Высокомолек. соед., В13, 481, 1971.
8. Л. Н. Лейтес, П. Егоров, С. П. Давыдова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1976; W. P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, Stuttgart, 1967, p. 12.
9. M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
10. V. V. Jaacks, Makromolekul. Chem., 105, 289, 1968.
11. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., А13, 1404, 1971.
12. Д. Хэм, Соплимеризация, «Химия», 1971, стр. 536.
13. Н. К. Баромбойм, Р. Г. Фомина, Научн. труды МТИЛП, 33, 126, 1967.