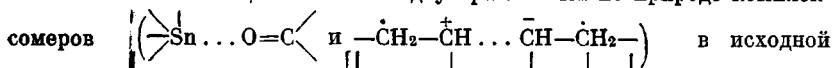


УДК 541.64:547 (538.141+35)

**РАДИКАЛЬНАЯ ТРОЙНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА, СТИРОЛА
И ТРИ-*n*-БУТИЛСТАНИЛМЕТАКРИЛАТА**

*З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина,
Р. Б. Джабаров*

Исследована радикальная тройная сополимеризация малеинового ангидрида (МА), стирола (Ст) и три-*n*-бутилстанилметакрилата (ТБСМ). Определены некоторые кинетические параметры реакции и относительные реакционные способности мономеров и комплексомеров системы МА – Ст – ТБСМ. Показано, что наличие двух различных по природе комплексомеров



смеси мономеров оказывает существенное влияние на кинетические закономерности тройной сополимеризации. Обнаружено, что повышение температуры и разбавление реакционной смеси приводит к заметному изменению состава тройного сополимера. Выдвинуто предположение о том, что тройная сополимеризация может быть описана конкурирующими реакциями свободных и комплексно-связанных мономеров при доминирующей роли последних.

В последнее время проблема принципов контроля радикальных процессов в реакциях образования макромолекул приобретает большое теоретическое и практическое значение [1–5]. Существенное значение имеет исследование радикальной тройной сополимеризации винильных мономеров с участием мономерных комплексов с переносом заряда (КПЗ). Ранее [6] была показана возможность получения биологически активных пленкообразователей радикальной сополимеризацией малеинового ангидрида, стирола и оловоорганических мономеров и были обнаружены некоторые закономерности бинарной сополимеризации с участием оловоорганических метакрилатов [7].

Цель настоящей работы – выявление закономерностей радикальной полимеризации тройной системы малеиновый ангидрид (МА) – стирол (Ст) – три-*n*-бутилстанилметакрилат (ТБСМ), отличающейся наличием двух типов донорно-акцепторных взаимодействий между исходными мономерами.

Исходные продукты. Малеиновый ангидрид очищали двукратной перекристаллизацией из бензола и возгонкой в вакууме; т. пл. 52,8°. Стирол перед каждым опытом подвергали перегонке, чистоту контролировали хроматографически; т. кип. 25,5°/5 тор., n_D^{20} 1,5462, d_4^{20} 0,9060. ТБСМ ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOSn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$) синтезирован по известной методике [8]; т. пл. 17,6°, т. кип. 170–170,5°/6 тор., n_D^{20} 1,4806, d_4^{20} 1,5652. MMA – органический аналог ТБСМ очищали по обычной методике: т. кип. 47,5°/100 тор., n_D^{20} 1,4161, d_4^{20} 0,9449. Перекись бензоила (ПБ) очищали многократным высаживанием из раствора хлороформа метанолом.

Тройную сополимеризацию проводили в запаянных ампулах или дилатометре в бензole в атмосфере азота. Кинетику сополимеризации исследовали по ранее описанной методике [9]. Расход мономеров в тройной сополимеризации рассчитывали по данным хроматографии (Хром-3). Условия хроматографирования: температура колонки 200°, температура испарителя 300°, сорбент – 10%-ный апнеозон на целите-545, внутренний стандарт – октиловый спирт, газоноситель – гелий высокой чистоты.

Состав сополимеров определяли по данным хроматографического и элементного анализов, а также потенциометрического титрования ангидридных групп в сополимерах.

Для исследуемой тройной системы МА—Ст—ТБСМ возможно комплексообразование между МА и стиролом (по двойным связям) и координационное взаимодействие между МА и ТБСМ (по $\text{Sn} \dots \text{O}=\text{C}$ -связи), что должно вызывать направленный рост цепи, аналогично влиянию неорганических комплексообразователей на радикальную сополимеризацию [3]. МА — активный сомономер не гомополимеризуется в условиях тройной сополимеризации, а образование последовательностей ТБСМ — ТБСМ или Ст — Ст, которые кинетически значительно благоприятны в системе Ст — ТБСМ, здесь почти отсутствуют благодаря предпочтительному образованию регулярно чередующихся звеньев МА — Ст и МА — ТБСМ. Экспериментальные данные по тройной сополимеризации представлены в табл. 1, откуда следует, что в широком интервале изменения соотношения исходных мономеров содержание МА в тройном сополимере изменяется незначительно.

Таблица 1

Тройная сополимеризация МА, Ст и ТБСМ
(Бензол, $[\text{ПБ}] = 9,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{M}] = 1,152$ моль/л, 60°)

Исходная смесь, мол. %			Время, мин.	Выход, %	Элементный состав, %			Состав тройного сополимера, мол. %		
МА	Ст	ТБСМ			С	Н	Sn	m_1	m_2	m_3
55,6	22,2	22,2	110	1,6	64,06	5,92	7,78	52,11	39,90	7,99
40,0	20,0	40,0	150	4,0	61,02	6,00	11,96	51,50	34,48	14,02
40,0	40,0	20,0	95	10,3	65,90	5,55	6,40	50,35	43,25	6,40
33,4	33,3	33,3	125	10,8	57,40	7,04	16,56	50,51	26,61	22,88
20,0	40,0	40,0	140	9,7	64,58	5,96	9,46	48,85	37,25	13,90
16,7	66,6	16,7	165	15,8	61,93	6,10	11,87	47,02	42,67	10,31

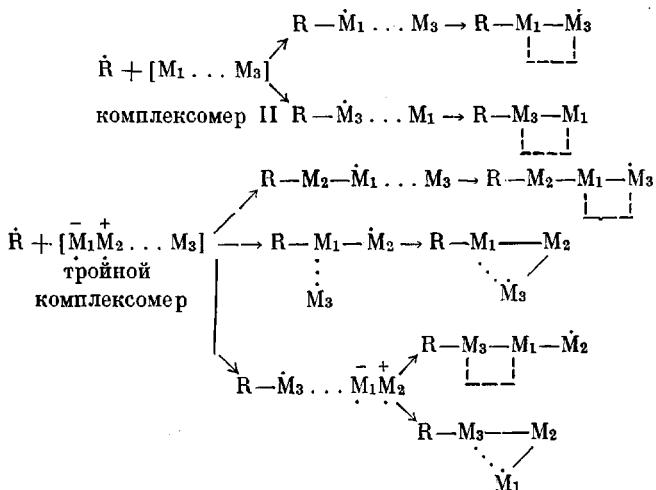
Сравнение основных закономерностей бинарной и тройной сополимеризации позволяет рассматривать механизм радикальной полимеризации системы МА — Ст — ТБСМ с участием как комплексно-связанных, так и свободных мономеров. Растущий радикал с концевым МА может присоединять свободный и комплексный стирол и ТБСМ, но не присоединять свободный МА или комплексмер с ангидридным концом. Макрорадикал с концевой стирольной группой может присоединять свободный и комплексные МА (МА — Ст или МА — ТБСМ). Растущий радикал с концевым ТБСМ присоединяет свободный и комплексный ТБСМ или комплексные МА и Ст. Для объяснения кинетических особенностей радикальной тройной сополимеризации МА, Ст и ТБСМ исходили из формального допущения, что реакция преимущественно протекает на стадии бинарной сополимеризации двух комплексмеров (МА — Ст и МА — ТБСМ) различной природы.

Из рис. 1 следует следующее уравнение скорости w сополимеризации для системы МА — Ст — ТБСМ

$$w = k [\text{ПБ}]^{0,52} [\text{M}]^{1,15}$$

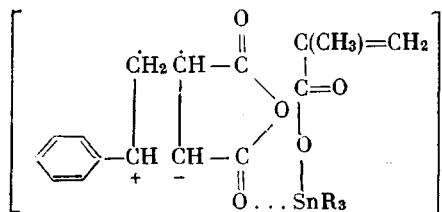
Замена в исследуемой тройной системе ТБСМ его органическим аналогом ММА приводит к заметному изменению кинетических параметров реакции. В аналогичных условиях проведения реакции система МА — Ст — ММА имеет энергию активации 28,5 ккал/моль, в то время как система МА — Ст — ТБСМ характеризуется низким значением энергии

активации — 14,5 ккал/моль (рис. 2). Понижение суммарной энергии активации системы МА — Ст — ТБСМ по сравнению с системой МА — Ст — MMA, изоструктурным аналогом ТБСМ, указывает на изменение механизма инициирования, заключающегося, по-видимому, в участии мономерных комплексов ТБСМ в первичных актах инициирования наряду с комплексомером МА — Ст (комплексомер I) и свободными мономерами. Реакция инициирования, в которой промежуточная стадия характеризуется образованием комплексов и свободных радикалов, реализуется реакцией последних



Роль триалкилстанильных групп в тройной сополимеризации сводится к образованию лабильных координационных связей между фрагментами мономеров и макрорадикалов аналогично ранее наблюдаемому случаю для бинарной сополимеризации МА и ТБСМ.

На рис. 3 представлена зависимость скорости сополимеризации от концентрации МА (кривая 1), из которой следует экстремальная зависимость с максимальными значениями скорости, соответствующими соотношениям исходных мономеров в интервале составов от 1:1:1 до 2,5:1:1. Из рисунка также видно, что скорость сополимеризации с увеличением содержания ТБСМ в исходной смеси до 30—40 мол. % изменяется незначительно, а дальнейшее увеличение приводит к резкому падению скорости тройной сополимеризации (кривая 2). Совершенно противоположная зависимость наблюдается в случае изменения концентрации донора (Ст) в исходной смеси (кривая 3). Исходя из характера кривой 1 (рис. 3), можно предположить, что в начальных стадиях сополимеризации, включающих акты инициирования, принимают участие как бинарный, так и тройной комплексмер следующего строения:



Это, вероятно, и приводит к максимальным значениям скоростей сополимеризации при содержании МА в исходной смеси 35—55 мол. %, тогда как дальнейший рост цепи протекает как бы на стадии сополимеризации двух комплексмеров с образованием тройных сополимеров почти с неизменным содержанием МА (~50 мол. %).

Следует отметить, что скорость тройной сополимеризации на 2–3 порядка превышает скорость двойной сополимеризации МА с ТБСМ или Ст с ТБСМ. Повышение температуры не только значительно увеличивает скорость реакции, но и существенным образом влияет на состав тройного сополимера (табл. 2). Вероятно, что заметная разница в значениях констант комплексообразования при различных температурах оказывает определенное влияние на кинетические закономерности реакции и состав образующихся сополимеров. По-видимому, с повышением температуры

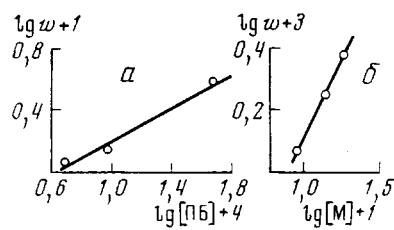


Рис. 1. Логарифмическая зависимость начальной скорости сополимеризации от концентрации ПБ (а) и суммарной концентрации мономеров МА – Ст – ТБСМ (б)

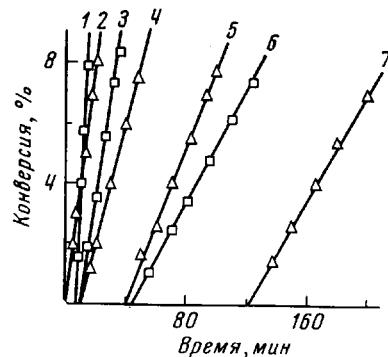


Рис. 2. Начальная скорость тройной сополимеризации МА – Ст – ММА (1, 3, 6) и МА – Ст – ТБСМ (2, 4, 5, 7) при 70 (1, 4), 80 (2), 60 (3, 5) и 50° (6, 7)

вероятность участия в реакциях роста цепи свободных (не входящих в состав комплексомеров) мономеров увеличивается в результате диссоциации комплексов МА–Ст и разрушения ($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagdown \end{array} \dots \text{O}=\text{C}\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$)-связи в комплексе МА–ТБСМ.

Использование известных уравнений состава тройных сополимеров для анализа исследуемой системы приводит к серьезным ошибкам. Поэтому для расчета отношения констант скоростей реакций присоединения Ст и ТБСМ к макрорадикалам с концевым ангидридным звеном (k_{12}/k_{13}) были применены модифицированные уравнения, предложенные нами ранее [9]. Расчет k_{12}/k_{13} производили соответственно механизму роста цепи

Таблица 2

Изменение состава сополимеров в зависимости от температуры
(МА : Ст : ТБСМ = 1, [ПБ] = $9,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, бензол)

T, °C	Суммарная концентрация мономеров, моль/л	Время, мин.	Выход, %	Элементный состав, %			Состав тройного сополимера, мол. %			k_{12}/k_{13} *
				C	H	Sn	МА	Ст	ТБСМ	
50	1,152	270	11,9	57,42	6,59	17,32	51,08	24,55	24,37	0,98
60	1,152	125	10,8	58,51	6,31	15,35	50,98	28,48	20,84	1,28
70	1,152	45	6,7	59,21	6,18	14,35	51,60	30,32	18,08	1,59
80	1,152	50	19,3	60,80	6,12	13,20	49,60	34,32	16,08	2,13
60	0,907	240	15,1	63,67	6,57	14,89	49,78	32,68	17,54	1,76
60	1,368	95	13,3	60,34	6,42	15,63	50,48	27,52	22,00	1,27
60	1,814	40	16,9	50,25	7,09	20,77	51,51	18,18	30,31	0,62

* Рассчитаны по модифицированным уравнениям состава тройного сополимера.

с участием только свободных мономеров при условии чередования с равной вероятностью с учетом уравнений

$$k_{12}[\text{MA}^*][\text{Ст}] = k_{21}[\text{Ст}^*][\text{МА}]$$

$$k_{13}[\text{MA}^*][\text{TBCM}] = k_{31}[\text{TBCM}^*][\text{МА}]$$

Результаты приведены в табл. 2. Наблюдаемое изменение состава тройного сополимера при различных температурах позволяет определить разность в энергиях активации реакций присоединения свободных Ст и ТБСМ к макрорадикалам МА (рис. 4), которая составляет 5,5 ккал/моль.

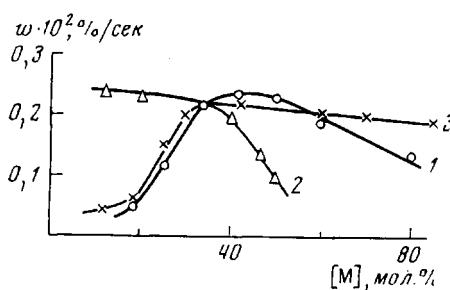


Рис. 3

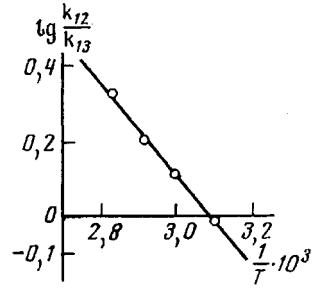


Рис. 4

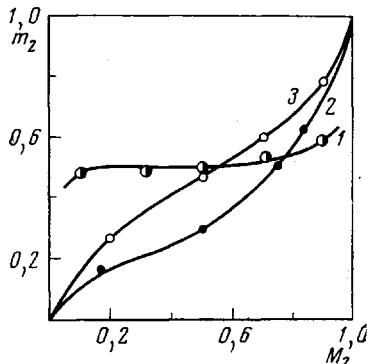


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость начальной скорости тройной сополимеризации от состава мономерной смеси МА (1), ТБСМ (2) и Ст (3) (суммарная концентрация мономеров $1,152 \text{ моль/л}$, $[\text{ПБ}] = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, растворитель – бензол, 60°)

Рис. 4. Зависимость логарифма отношения k_{12}/k_{13} от температуры

Рис. 5. Кривые сополимеризации МА – ТБСМ (1), Ст – ТБСМ (2) и комплексомеров МА – Ст с МА – ТБСМ (3)

В пользу предположения об участии в тройной сополимеризации комплексно-связанных мономеров также может служить обнаруженный нами эффект разбавления, заключающийся в изменении состава тройного сополимера с уменьшением суммарной концентрации исходных мономеров (табл. 2). Сопоставление данных по сополимеризации МА – Ст – ТБСМ и МА – Ст – ММА показывает, что эффект разбавления в первом случае более существенный.

Таким образом, совокупность полученных результатов показывает значительное влияние процессов комплексообразования на направление и кинетические закономерности радикальной тройной сополимеризации МА – Ст – ТБСМ. Указанные выше соображения привели к необходимости определения относительной реакционноспособности мономеров и комплексомеров системы МА – Ст – ТБСМ.

На рис. 5 представлены кривые сополимеризации мономеров и комплексомеров, составляющих систему МА – Ст – ТБСМ (m_2 и M_2 – мол. доли ТБСМ и МА – ТБСМ в сополимере и в исходной смеси соответственно). Константы сополимеризации рассчитали по данным хроматографического и элементного анализа по уравнению Яакса [10]. Для бинарной системы Ст – ТБСМ использовали графический метод Майо – Льюса: $r_{13} \sim 0$,

$r_{31}=0,053$, $r_{23}=0,82$, $r_{32}=0,2$, $r_1k_1/k_2=0,492$, $r_{11}k_2/k_1=0,352$ (r_1 и r_{11} – константы сополимеризации комплексомеров МА–Ст с МА–ТБСМ, а k_1 и k_2 – константы комплексообразования). Как и следовало ожидать, комплексно-связанные Ст и ТБСМ по сравнению со свободными мономерами обладают повышенной реакционноспособностью.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что тройная система МА – Ст – ТБСМ радикально полимеризуется с участием как свободных, так и комплексно-связанных мономеров при значительном участии последних.

Сумгайитский филиал института
нефтехимических процессов
АН АзССР

Поступила в редакцию
3 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Gaylord, Polymer Preprints, 11, 27, 1970; Н. Дж. Гейлорд, Успехи химии, 41, 1067, 1972.
2. L. P. Ellinger, Advances Macromolec. Chem., 1, 169, 1968.
3. В. П. Зубов, Диссертация, 1970; V. P. Zubov, Prepr. XXIII International Congress of Pure and Applied Chem., Boston, 1971, v. 8, p. 69.
4. E. Tsuchida, T. Tomono, Makromolek. Chem., 141, 265, 1971; J. Furukawa, Polymers (Japan), 18, 424, 1969.
5. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., A13, 1404, 1971.
6. П. И. Зубов, З. М. Раев, Д. А. Кочкин, Л. А. Сухарева, В. И. Вашков, Авт. свид. 181289, 1966; Бюл. изобр., 1966, № 9; З. М. Раев, Д. А. Кочкин, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 172, 364, 1967; И. И. Азербаев, З. М. Раев, Д. А. Кочкин, С. Г. Мамедова, Вестн. АН КазССР, 1970, № 9, 14; Д. А. Кочкин, З. М. Раев, Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A9, 2208, 1967.
7. Z. M. Rzaev, S. I. Sadikh-zade, J. Polymer Sci., C42, 541, 1973; Z. M. Rzaev, Z. I. Natillova, Prepr. XXIII IUPAC International Symposium Macromolec., Madrid, 1974, v. 1, p. 123; С. И. Садых-заде, З. М. Раев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов, Ф. Я. Касумов, Высокомолек. соед., B13, 481, 1971; З. М. Раев, Л. В. Брыксина, С. И. Садых-заде, XVIII конференция по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 207; З. М. Раев, Л. В. Брыксина, Высокомолек. соед., A16, 1694, 1974.
8. T. C. Montornoso, T. M. Andrews, L. P. Marinelli, J. Polymer Sci., 32, 523, 1960; Д. А. Кочкин, Докл. АН СССР, 185, 857, 1960.
9. З. М. Раев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов, С. И. Садых-заде, Высокомолек. соед., A14, 259, 1972.
10. V. Jaaks, Makromolek. Chem., 161, 161, 1972.