

УДК 541(64+127):547.462.3

**КИНЕТИКА ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АЛЛИЛФЕНИЛОВОГО И АЛЛИЛЦИКЛОГЕКСИЛОВОГО ЭФИРОВ
С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ**

*Акперов О. Г., Зубов В. П., Мастерова М. Н.,
Гасанов Р. М.*

Исследована чередующаяся сополимеризация аллиловых мономеров – аллилфенилового и аллилциклогексилового эфиров с малеиновым ангидридом. Методом ПМР-спектроскопии определены константы K образования донорно-акцепторных комплексов для пар мономеров аллилфениловый эфир – малеиновый ангидрид и аллилциклогексиловый эфир – малеиновый ангидрид, равные $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $2,35 \cdot 10^{-2}$ соответственно. С использованием данных по кинетике чередующейся сополимеризации указанных мономеров рассчитаны отношения констант скоростей роста цепи с участием комплексно-связанных и свободных мономеров k_{1C}/k_{12} и k_{2C}/k_{21} , соответственно равные 110 и 51 для системы аллилциклогексиловый эфир – малеиновый ангидрид и 53,3 и 73,3 для системы аллилфениловый эфир – малеиновый ангидрид. Показано, что реакция роста цепи происходит со значительным участием комплексов между мономерами, при этом, однако, в случае аллилфенилового и аллилциклогексилового эфиров реакция деградационной передачи цепи на аллиловые мономеры не подавляется.

Изучению механизма чередующейся сополимеризации виниловых мономеров с малеиновым ангидридом (МА) посвящен ряд работ [1–17], где показано, что мономеры с определенной вероятностью могут присоединяться к радикалам роста как в свободном виде, так и в виде комплексов [13, 14]. Опубликована работа [15], где описан разработанный кинетический метод, позволяющий определить вероятности роста по «комплексному» и «свободномономерному» механизмам.

Чередующаяся сополимеризация аллиловых мономеров изучена недостаточно [18]. Основной интерес к механизму чередующейся сополимеризации аллиловых мономеров с сильными акцепторами сводится к вопросу о том, способно ли донорно-акцепторное взаимодействие между аллильным мономером и акцептором подавить деградационную передачу цепи на мономер.

С этой целью изучена кинетика полимеризации аллилфенилового (АФЭ) и аллилциклогексилового (АЦГ) эфиров с МА, результаты которой приведены в данной работе.

Исходный АФЭ был синтезирован по известной методике [19], а АЦГ – реакцией циклогексилового спирта с аллилбромидом в присутствии металлического натрия. МА перегоняли в вакууме с последующей перекристаллизацией из бензола. Растворителем служил свежеперегнанный над безводным ацетатом натрия уксусный ангидрид (полагали, что он инертен по отношению к МА), ДАК очищали перекристаллизацией из этанола. Кинетику изучали дилатометрически.

На основании серии кинетических кривых для различных мольных соотношений аллиловых соединений и МА при различной суммарной концентрации мономеров была построена зависимость скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси (рис. 1). Оказалось, что скорость сополимеризации имеет максимум в области, близкой к эквимольному соотношению мономеров, и увеличение мольного содержания одного из мономеров приводит к уменьшению скорости реакции. Для обработки по-

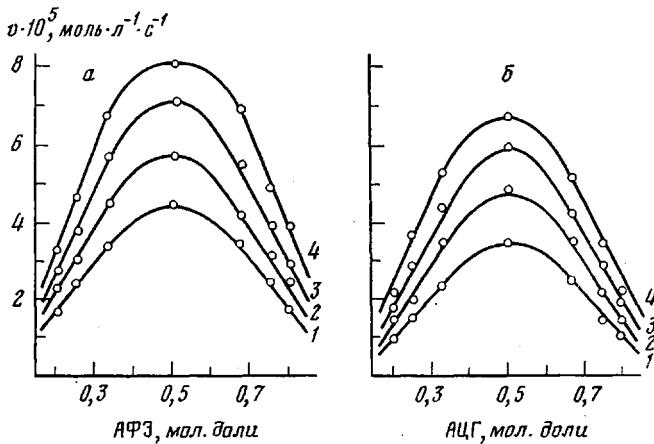
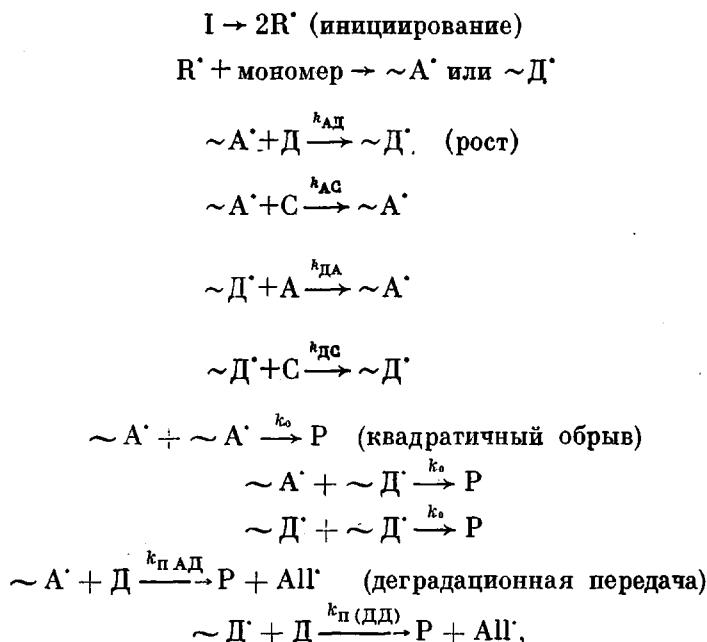


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации в системах аллиловый мономер – МА от состава исходной мономерной смеси для суммарных концентраций. а: $[АФЭ]+[МА]=1.0$ (1); 1,5 (2); 2,0 (3); 2,5 (4); б: $[АЦГ]+[МА]=1.0$ (1); 1,5 (2); 2,0 (3), 2,5 (4)

лученных экспериментальных данных была составлена кинетическая схема, суть которой излагается ниже. В ней учитывается, что к активным центрам могут присоединяться как молекулы свободных мономеров, так и комплекс с переносом заряда¹, образующийся из них. Обозначим молекулу аллильного соединения, МА и комплекса с переносом заряда символами Д (донор), А (акцептор) и С (комплекс) соответственно



где I – инициатор; $\sim A^\cdot$ и $\sim D^\cdot$ – радикалы роста, заканчивающиеся молекулами акцептора и донора соответственно; k_{AD} и k_{DA} – константы скорости роста со свободными молекулами мономеров; k_{AC} и k_{DC} – константы скорости роста с комплексом; k_0 – константа квадратичного обрыва; $k_{P(AD)}$ и $k_{P(DD)}$ – константы деградационной передачи цепи на аллиловый мономер; Р – макромолекула сополимера; All^\cdot – стабильный аллильный радикал, не способный продолжать кинетическую цепь.

¹ Результаты по исследованию комплексообразования некоторых аллильных соединений и МА с помощью ПМР-спектроскопии будут опубликованы отдельно.

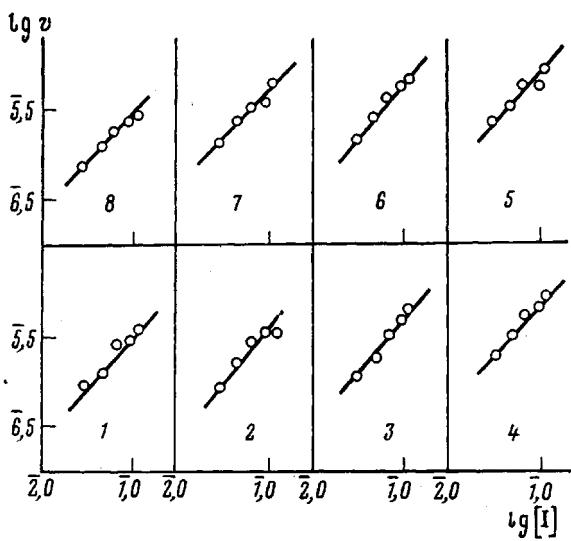


Рис. 2. Порядок скорости сополимеризации по инициатору для различных соотношений мономеров АФЭ : МА = 1 : 5 (1), 1 : 4 (2), 1 : 3 (3), 1 : 1 (4), 2 : 1 (5), 3 : 1 (6), 4 : 1 (7), 5 : 1 (8)

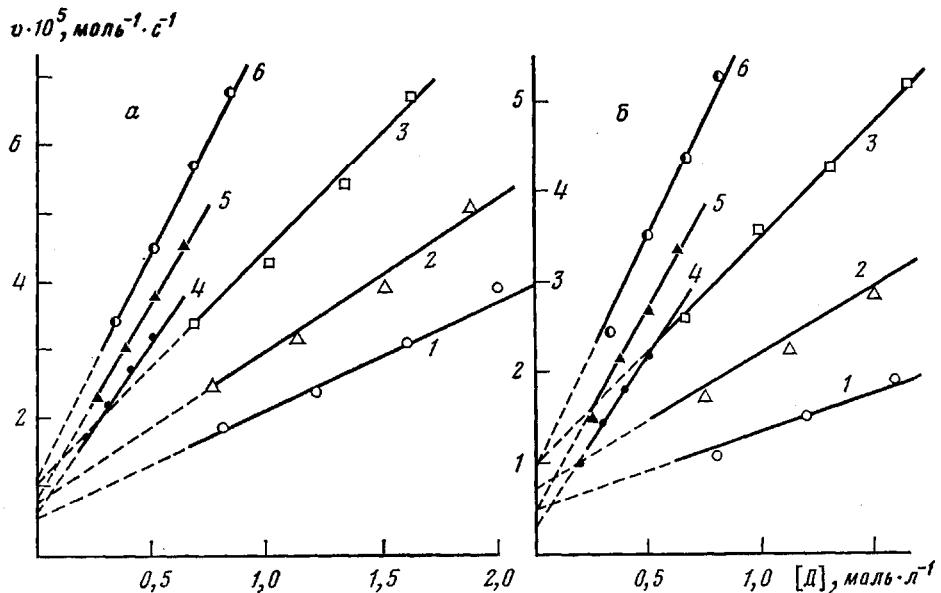


Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации от концентрации донорного мономера (уравнение (4), а: [МА] : [АФЭ] = 1 : 4 (1), 1 : 3 (2), 1 : 2 (3), 4 : 1 (4), 3 : 1 (5), 4 : 1 (6); б: [МА] : [АЦГ] = 1 : 4 (1), 1 : 3 (2), 1 : 2 (3), 4 : 1 (4), 3 : 1 (5), 2 : 1 (6))

В соответствии с приведенной схемой для общей скорости сополимеризации можем записать

$$v = k_{AD}[\sim A^\cdot][D] + k_{DA}[\sim D^\cdot][A] + 2k_{AC}[\sim A^\cdot][C] + 2k_{DC}[\sim D][C] \quad (1)$$

Для бинарной сополимеризации

$$k_{AD}[\sim A^\cdot][D] = k_{DA}[\sim D^\cdot][A] \quad [\sim A^\cdot] = \frac{k_{DA}[\sim D^\cdot][A]}{k_{AD}[D]} \quad (2)$$

С учетом уравнений (2) и принимая во внимание, что для слабых комплексов справедливо $[C] = K[A][D]$ (K – константа комплексообразования), получаем

$$v = \frac{2[\sim D^\cdot](k_{AD}k_{DA}[A] + Kk_{AC}k_{DA}[A]^2 + Kk_{AD}k_{DC}[A][D])}{k_{AD}} \quad (3)$$

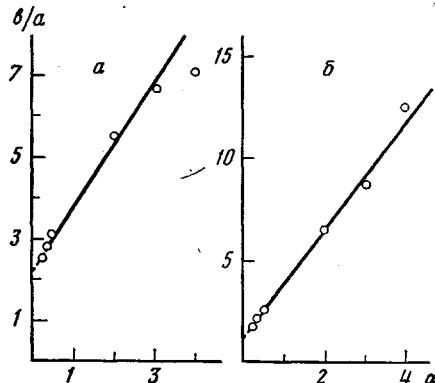


Рис. 4

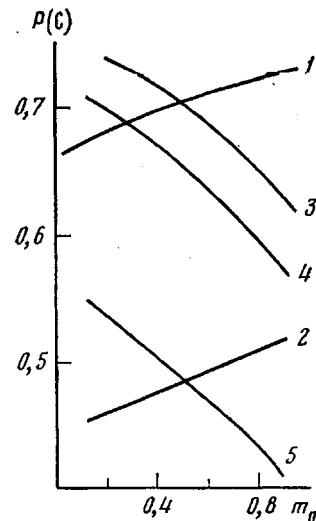


Рис. 5

Рис. 4. Обработка экспериментальных данных по уравнению (5) для систем АФЭ – МА (а) и АЦГ – МА (б)

Рис. 5. Зависимость вероятности присоединения донорно-акцепторного комплекса к радикалу роста от мольной доли донорного мономера для различных суммарных концентраций мономеров: $[A\bar{F}\bar{E}]+[MA]=2,5$ (1), $1,0$ (2); $[A\bar{C}\bar{G}]+[MA]=2,5$ (3), $2,0$ (4), $1,0$ (5)

В квазистационарном состоянии скорости инициирования и обрыва равны ($v_i = v_0$), а доминирующей реакцией обрыва в случае сополимеризации аллильных мономеров можно считать деградационную передачу, что подтверждается равенством порядка по инициатору единице, независимо от мольного соотношения мономеров (рис. 2). Тогда

$$v_i = k_{i(A\bar{D})} [\sim A^\cdot] [D] + k_{i(D\bar{D})} [\sim D^\cdot] [D]$$

С учетом уравнений (2) получим

$$[\sim D^\cdot] = \frac{v_i k_{AD}}{k_{i(AD)} k_{DA} [A] + k_{i(AD)} k_{AD} [D]}$$

Подставив значение $[\sim D^\cdot]$ в уравнение (3) и приняв $[A] : [D] = \alpha$, получаем

$$v = \frac{2v_i \alpha k_{AD} k_{DA}}{k_{i(DD)} + \alpha k_{i(AD)} k_{DA}} + \frac{2v_i K \alpha (\alpha k_{AC} k_{DA} + k_{AD} k_{DC})}{k_{i(DD)} + \alpha k_{i(AD)} k_{DA}} [D]$$

Если обозначить

$$a = \frac{2v_i \alpha k_{AD} k_{DA}}{k_{i(DD)} + \alpha k_{i(AD)} k_{DA}} \quad \text{и} \quad b = \frac{2v_i K \alpha (\alpha k_{AC} k_{DA} + k_{AD} k_{DC})}{k_{i(DD)}},$$

тогда для скорости реакции получаем следующую простую линейную зависимость от концентрации донора – аллильного мономера

$$v = a + b [D], \quad (4)$$

по которой можно определить величины a и b , используя экспериментальные данные рис. 1. Отношение величин b и a дает

$$\frac{b}{a} = \frac{K k_{AC}}{k_{AD}} \alpha + \frac{K k_{DC}}{k_{DA}} \quad (5)$$

Определив из графика зависимости $v = f(D)$ (рис. 3) величины a и b для различных мольных соотношений сомономеров, можно построить зависимость (5), что позволяет найти значения $K k_{AC}/k_{AD}$ и $K k_{DC}/k_{DA}$ (рис. 4).

Кинетические параметры сополимеризации МА с различными аллиловыми мономерами

Аллиловый мономер	n_1	$\beta_1 = \frac{k_{AC}}{k_{AD}}$	$\beta_2 = \frac{k_{DC}}{k_{DA}}$	K	$k\beta_1$	$k\beta_2$	$[D] + [A]$	$P(C)$
АЦГ	Не определяли	110,0	51,0	0,0235	2,60	1,20	2,5 2,0 1,0	0,75–0,65 0,71–0,57 0,55–0,40
АФЭ	1,0	53,5	73,3	0,0300	1,60	2,20	2,5 1,0	0,67–0,73 0,45–0,52
АС [18]	0,5	26,0	30,8	0,1600	4,16	4,93	3,0 2,5 2,0	0,875–0,865 0,865–0,845 0,825–0,815
АГЭ [18]	0,5 *	8,0	10,0	0,1100	0,88	1,11	1,0 **	0,35–0,315

* Отклонения при значительном избытке Д.

** Мало зависит от мольной доли донора и от $[D] + [A]$.

Получены следующие результаты: для АФЭ – МА $(Kk_{AC})/k_{AD}=1,6$, $(Kk_{DC})/k_{DA}=2,2$; для АЦГ $(Kk_{AC})/k_{AD}=2,6$, $Kk_{DC}/k_{DA}=1,2$.

Константы комплексообразования в системах АФЭ – МА и АЦГ – МА имеют значения $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $2,35 \cdot 10^{-2}$ соответственно, и тогда для АФЭ – МА получаем $k_{AC}/k_{AD}=53,3$, $k_{DC}/k_{DA}=73,3$, а для АЦГ – МА $k_{AC}/k_{AD}=110,0$, $k_{DC}/k_{DA}=51,0$. Полученные данные позволяют заключить, что при совместной полимеризации АФЭ и АЦГ с МА растущие радикалы, заканчивающиеся молекулами аллильного соединения и малеинового ангидрида, присоединяют комплекс с переносом заряда из мономеров со скоростью в 50–110 раз большей, чем свободные молекулы мономеров.

Рассчитана зависимость вероятности $P(C)$ присоединения донорно-акцепторного комплекса к радикалу роста от мольной доли донорного мономера [20]

$$P(C) = P(A) \cdot P(C/A) + P(D) \cdot P(C/D),$$

где $P(A)$ и $P(D)$ – вероятности того, что растущая цепь заканчивается радикалом $\sim A^\cdot$ и $\sim D^\cdot$, а $P(C/A)$ и $P(C/D)$ – условные вероятности присоединения донорно-акцепторных комплексов, если в конце цепи находятся радикалы $\sim A^\cdot$ и $\sim D^\cdot$ соответственно.

Зависимость $P(C)$ от мольной доли донора представлена на рис. 5. Из нее следует, что $P(C)$ резко уменьшается с увеличением мольной доли АЦГ и возрастает в случае АФЭ. $P(C)$ хотя и зависит от мольной доли донора, но является достаточно высокой величиной, указывая, что во всех случаях рост цепи с участием комплекса с переносом заряда является существенным.

В данных системах наблюдается первый порядок по концентрации инициатора (рис. 2) в отличие от систем аллиловый спирт (АС) – МА, аллилглицидиловый эфир (АГЭ) – МА [18], где порядок скорости по концентрации инициатора равен 0,5. Это отличие может быть связано с меньшими, чем в системах АС – МА и АГЭ – МА, значениями констант донорно-акцепторного взаимодействия (таблица). При этом концентрация передатчика цепи – аллильного донорного мономера достаточно высока для осуществления элементарной стадии передачи цепи, что и приводит к первому порядку скорости реакции по концентрации инициатора n_1 .

Следовательно, не во всех случаях донорно-акцепторное взаимодействие между мономерами подавляет деградационную передачу цепи. Очевидно, это вызвано особенностями строения соответствующих комплексов, имеющих различное значение K (таблица).

ЛИТЕРАТУРА

1. Праведников А. Н., Новиков С. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1404.
2. Новиков С. Н., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 10, с. 784.
3. Эль-Сайд А. А., Мирлина С. Я., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 282.
4. Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1305.

5. Николаев А. Ф., Бондаренко В. М., Шакалова Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 10, с. 737.
6. Николаев А. Ф., Бондаренко В. М., Шакалова Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 1, с. 14.
7. Шантарович П. С., Сосновская Л. Н., Потапова Г. П. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 1, с. 100.
8. Kokubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y. Macromolecules, 1968, v. 1, p. 482.
9. Hirooka M. J. Polymer Sci. B, 1972, v. 10, № 3, p. 171.
10. Caze C., Loucheux C. J. Macromolec. Sci. Chem. 1975, v. 9, № 1, p. 29.
11. Голубев В. Б., Зубов В. П., Георгиев Г. С., Стояченко И. Л., Кабанов В. А. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 2469.
12. Спирин Ю. Л., Яцимирская Т. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 755.
13. Стояченко И. Л., Шклярова Е. И., Каплан А. М., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1420.
14. Стояченко И. Л., Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1899.
15. Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1608.
16. Садыхзаде С. И., Рзаев З. М., Брыскина Л. В., Кязимов Ш. К., Касумов Ф. Я. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, с. 481.
17. Рзаев З. М., Садыхзаде С. И., Брыскина Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 1, с. 8.
18. Рзаев З. М., Джабаров Р. В., Ибрагимова Д. С., Мастерова М. Н., Зубов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 728.
19. Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии, М.: Химия, 1968. 336 с.
20. Georgiev G. S., Zubov V. P., Golubev V. B. Europ. Polymer J., 1977, v. 14, p. 93.

Азербайджанский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
9.VII.1982

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

KINETICS OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF ALLYLPHENYL AND ALLYLCYCLOHEXYL ESTERS WITH MALEIC ANHYDRIDE

*Akperov O. G., Zubov V. P., Masterova M. N.,
Gasanov R. M.*

Summary

The alternating copolymerization of allylphenyl and allylcyclohexyl esters with maleic anhydride has been studied. The constants K of formation of donor-acceptor complexes were determined by PMR-spectroscopy method and they turned out to be equal to $3.0 \cdot 10^{-2}$ (allylphenyl ester - maleic anhydride) and $2.35 \cdot 10^{-2}$ (allylcyclohexyl ester - maleic anhydride). From kinetic data the ratios of rate constants of chain propagation with participation of complex-binded and free monomers k_{1C}/k_{12} and k_{2C}/k_{21} were calculated. These values were equal to 110 and 51 for allylcyclohexyl ester - maleic anhydride system and 53.3 and 73.3 for allylphenyl ester - maleic anhydride system. The reaction of chain propagation was shown to proceed with significant participation of complexes between monomers, however the reaction of degradative chain transfer to allyl monomers was not depressed.