

УДК 541.64:547 (258.11+538.141)

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТРИ-*n*-БУТИЛСТАНИЛЛАЛИЛМАЛЕАТА
И МОНОАЛЛИЛМАЛЕАТА
СО СТИРОЛОМ**

*Рзаев З.М., Гурбанов К.И., Мамедова С.Г.,
Гусейнов М.М., Шарифов Г.С.*

Изучена радикальная сополимеризация три-*n*-бутилстаниллалилмалеата и мономаллилового эфира малеиновой кислоты со стиролом. Показано, что в исследуемых системах мономеров реализуется чередующаяся сополимеризация и эквимольный состав образующихся сополимеров не зависит от соотношения исходных мономеров. Методом ПМР определены константы равновесия образования комплексов с переносом заряда. Установлено, что устойчивость комплексов оказывает существенное влияние на пентакоординационное состояние атома олова. Найден количественный вклад мономерных комплексов различной природы в радикальные реакции роста цепи.

В настоящее время широко применяют оловоорганические пленкообразующие полимеры, обладающие рядом уникальных свойств: стойкость к биологическим разрушениям, антивирусная и антиобрастающая активность, светочувствительность и др.

Ранее [1–5] были сообщены результаты исследования комплексно-радикальной сополимеризации оловоорганических метакрилатов, малеинового ангидрида и винил(аллил)овых мономеров. Также описана радикальная сополимеризация мономалкил(аллил)овых эфиров малеиновой кислоты с электронодонорными мономерами [6, 7].

Цель настоящей работы – выявление некоторых особенностей радикальной сополимеризации три-*n*-бутилстаниллалилмалеата (ТБСАМ) и мономаллилового эфира малеиновой кислоты (МАМ) со стиролом, обусловленных способностью исходных мономеров к комплексообразованию и пентакоординационным состоянием атома олова, и определение количественного вклада образовавшихся комплексомеров в механизм радикального роста цепи.

МАМ синтезировали реакцией неполной этерификации малеинового ангидрида с аллиловым спиртом по известной методике [8]: n_D^{20} 1,4708, d_4^{20} 1,1517.

ТБСАМ синтезировали конденсацией мономаллилового эфира малеиновой кислоты с гекса-*n*-бутилдистаноксаном [9]: т. кип. 179–183°/0,47 кПа, n_D^{20} 1,4988, d_4^{20} 1,2114.

Стирол перед использованием подвергали очистке и перегоняли под вакуумом: т. кип. 34,5°/0,67 кПа, n_D^{20} 0,9060.

Перекись бензоила (ПБ) очищали двукратным переосаждением из хлороформа метанолом, т. пл. 106° (с разложением).

Сополимеризацию ТБСАМ со стиролом осуществляли в стеклянных ампулах и дилатометре в атмосфере азота в среде метилэтилкетона (МЭК) при 60–80° в присутствии инициатора ПБ (0,5%). Сополимер выделяли переосаждением из реакционной среды метанолом, очищали промывкой несколькими порциями бензола и высушивали под вакуумом до постоянного веса (выход 87%, т. размягч. 98°, η_{sp} в МЭК при 20° 0,07 дL/g, содержание Sn 22,18%).

ИК-спектр (пленка), см⁻¹: $\nu_{Sn-C}=552$, $\nu_{Sn-O}=960$, $\nu_{C=O}=1735$ (сложноэфирная группа), $\nu_{C=O}=1845$ ($-C=O \dots Sn-$), $\nu_{C=C}=1640$ (перекрывается полосой $\nu_{C=O}$),

$\delta_{CH}=930$ и 995, $\nu_{C-C}=1605$ (бензольное кольцо), $\delta_{CH}=705$, 770 (монозамещенный бензол), ν_{CH} и ν_{CH} (кольцо)=3025–3080, $\nu_{CH}=2870$, 2955, $\nu_{CH}=2850$, 2930.

В аналогичных условиях осуществляли сополимеризацию МАМ со стиролом. Сополимер очищали двукратным переосаждением из раствора в МЭК петролейным

эфиrom (выход 76%, т. размягч. 305° (с разложением), $\eta_{\text{пп}}$ в МЭК при 20° 0,14 дL/g, кислотное число 220 мг КОН/г).

ИК-спектр (пленка), cm^{-1} : $\delta_{\text{CH}}=705, 770, \nu_{\text{CH}}=3025-3080$ и $\nu_{\text{C}-\text{C}}=1605$ дляmono замещенного бензольного кольца, $\nu_{\text{C}-\text{C}}=1650, \delta_{\text{CH}_2}=930, 995, \nu_{\text{CH}}=3080$ для аллильной группы, $\nu_{\text{C}-\text{O}}=1735$ для группы $\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\nu_{\text{C}-\text{O}}=1710, \delta_{\text{C}-\text{O}}=1380$ для COOH -группы, $\nu_{\text{CH}_2}=2940$.

Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрическим методом.

ПМР-спектры сняты на приборе «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 МГц с внутренним стандартом гексаметилдисилоксаном; растворители — дейтерированный ацетон и МЭК.

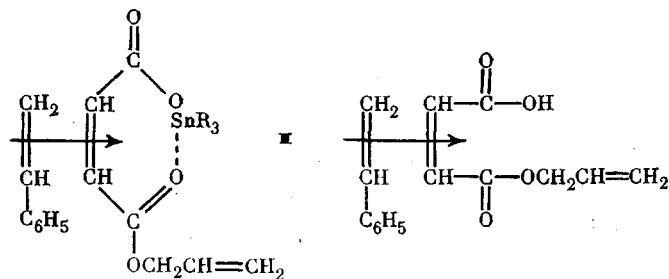
ИК-спектр снят на спектрометре UR-20.

Для исследуемых пар мономеров определяли константы комплексообразования, используя ПМР-спектры чистых мономеров и их смесей при значительном избытке электронодонорного мономера (ТБСАМ «Стирол и МАМ «стирол»). Из данных рис. 1 и 2 следует, что в избытке стирола сигналы от протонов внутренней двойной связи ТБСАМ ($\delta_{\text{CH}}=6,275$ м.д.) и МАМ ($\delta_{\text{CH}}=6,31$ м.д.) сдвигаются в сильное поле, причем смещение становится более заметным с увеличением концентрации стирола в исходной смеси. Аллильные группы (мультиплет 5,2–5,9 м.д.), обладающие электронодонорными свойствами, не принимают участия в комплексообразовании со стиролом.

Обнаруженные изменения хим. сдвигов протонов группы $-\text{CH}=\text{CH}-$ в ПМР-спектрах позволили определить константы комплексообразования K_p по уравнению Бенеши — Гильдебранда — Кетелаара [10]. Значения K_p , равные 0,396 л/моль для комплекса ТБСАМ... стирол и 0,256 л/моль для комплекса МАМ... стирол, найдены из графической зависимости, представленной на рис. 3.

Наблюдаемая разница в значениях K_p , обусловлена вкладом три-*n*-бутилстанильных групп в комплексообразование, определяемым пентакоординационным состоянием атома олова, аналогично ранее наблюдавшему эффекту в системе три-*n*-бутилстанилметакрилат — малеиновый ангидрид [3]. Благодаря этому внутренняя кратная связь в ТБСАМ становится более электроакцепторной, вследствие чего сравнительно легко осуществляется перенос электрона от стирола к ТБСАМ.

Полученные данные позволяют приписать следующие структуры обнаруженным комплексам с переносом заряда:



Сополимеризация указанных мономеров со стиролом приводит к образованию сополимеров приблизительно эквимольного состава независимо от соотношения исходных мономеров (таблица).

На основании данных таблицы с использованием графического метода «линеаризации» Файнемана — Ресса [11] определяли значения констант сополимеризации для исследуемых пар мономеров: $r_1=0,018 \pm 0,005$ и $r_2=-0,12 \pm 0,01$ для пары ТБСАМ — стирол; $r_1'=0,076 \pm 0,01$ и $r_2'=0,11 \pm 0,015$ для пары МАМ — стирол.

По схеме Алфрея — Прайса [12] рассчитали значения параметров полярности e_i и удельной активности Q_i для ТБСАМ и МАМ, которые соответственно равны: $e_1=1,67, Q_1=1,11; e_1'=1,39, Q_1'=1,6$.

Из данных кинетических исследований зависимости начальной скорости сополимеризации от концентрации мономеров и содержания инициатора — ПБ, представленных на рис. 4, следует, что порядок по мономерам m для системы ТБСАМ — стирол составляет 1,2, а для системы МАМ —

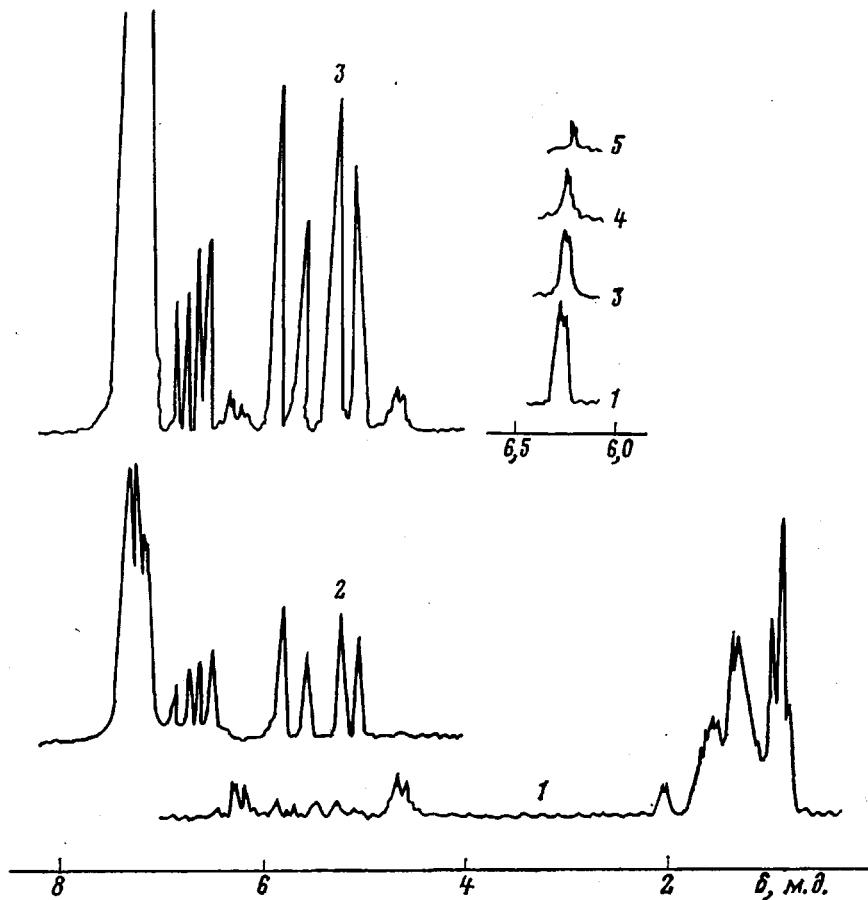
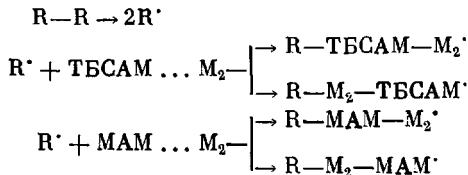


Рис. 1. ПМР-спектры ТБСАМ (1), стирола (2) и их смесей в дейтерированном ацетоне при мольном соотношении 1 : 10 (3), 1 : 20 (4) и 1 : 40 (5)

стирол 1,14; скорость сополимеризации имеет порядок реакции по инициатору n , равный 0,55 и 0,53 соответственно. Значения энергии активации E_a , найденные из графической зависимости $\lg k \rightarrow 1/T \cdot 10^3$, равны $E_a = -44,6$ и $E_a = -77$ кДж/моль соответственно.

Сравнительно высокое значение m и соответственно низкие величины энергии активации для системы ТБСАМ — стирол позволяют предположить участие образовавшихся комплексов в реакциях инициирования, причем вклад в эту реакцию комплекса ТБСАМ — стирол больше, чем вклад комплекса МАМ — стирол. Реакцию инициирования с участием указанных комплексов можно охарактеризовать следующими элементарными актами (M_2 = стирол):



Зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси при различных суммарных концентрациях для обеих пар мономеров имеет экстремальный характер при эквимольном составе реагирующих мономеров (рис. 5).

Скорость сополимеризации ТБСАМ со стиролом при всех исследуемых концентрациях мономеров меньше, чем скорости сополимеризации МАМ со стиролом.

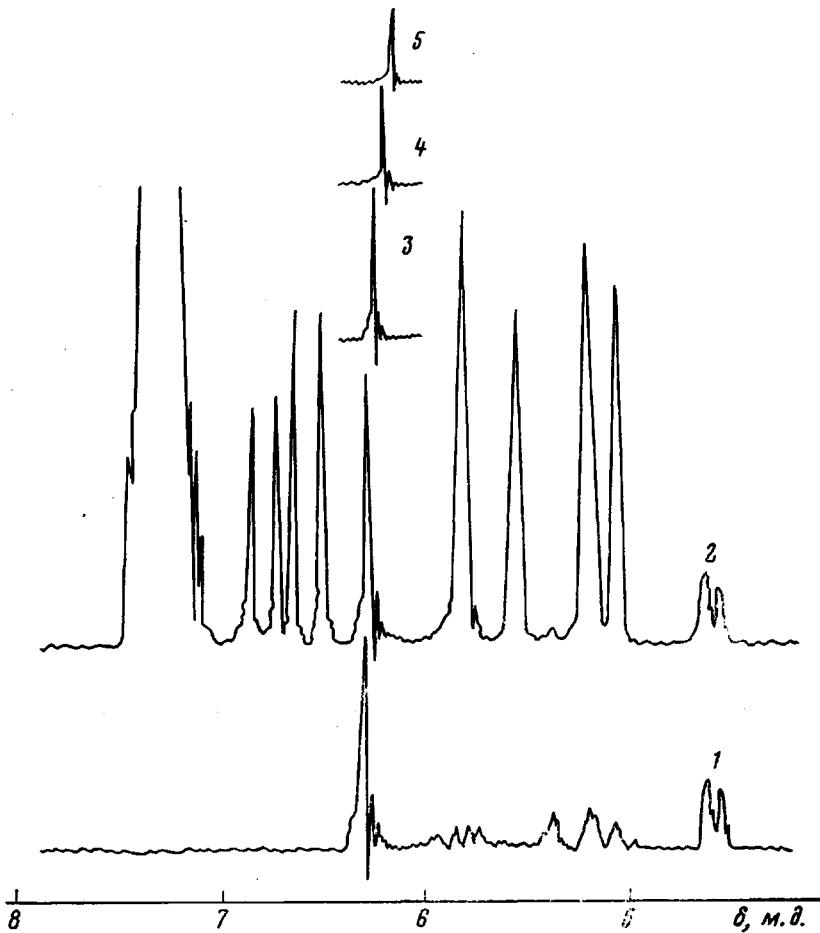


Рис. 2

Рис. 2. ПМР-спектры МАМ (1) и его смесей со стиролом в МЭК при мольном соотношении 1 : 10 (2), 1 : 20 (3), 1 : 30 (4) и 1 : 40 (5)

Рис. 3. Графический метод определения констант комплексообразования K_p : 1 — ТБСАМ...стирол, 2 — МАМ...стирол. $1/\Delta$ — отрезок, отсекаемый на оси ординат; $\operatorname{tg} \alpha = -1/\Delta_k \cdot K_p [\bar{D}]$ — концентрация донона (стирола); $\Delta_{\text{эксп}}$ — разность хим. сдвигов протонов свободного акцептора (ТБСАМ или МАМ) и в смесях его со стиролом ($[\text{стирол}] \gg [\text{ТБСАМ}]$ и $[\text{стирол}] \gg [\text{МАМ}]$) при $35 \pm 0,5^\circ$

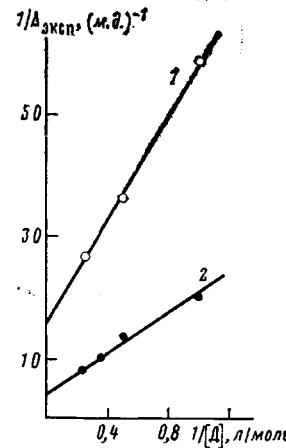


Рис. 3

Можно полагать, что на скорость сополимеризации оказывают значительное влияние пространственные факторы, обусловленные объемистой три-*n*-бутилстанильной группой. Однако, как следует из значений K_p , эти факторы не влияют на устойчивость комплекса ТБСАМ... стирол.

Для оценки количественного вклада комплексов ТБСАМ... стирол и МАМ... стирол в радикальные реакции роста цепи использовали графическую зависимость $v/[M_i] \rightarrow [M_i]$ при различных суммарных концентрациях мономеров, которая представлена на рис. 6.

Сополимеризация ТБСАМ (M_1) и МАМ (M_1') со стиролом (M_2)

(Растворитель – МЭК, инициатор – ПВ (0,5%), $[M]=2,0$ моль/л, степень превращения не более 10%)

M_1 , мол. %	M_1' , мол. %	Анализ *		m_1 , мол. %	m_1' , мол. %	$F/f(f-1)$		F^2/f			
		Sn, вес. %	кислот- ное число **, мг КОН/г			$F=[M_1]/[M_2]$		$f=[m_1]/[m_2]$	M_1-M_2		
						M_1-M_2	$M_1'-M_2$				
25	25	20,53	185	43,91	41,47	0,092	0,136	0,139	0,153		
35	35	20,71	199	44,86	45,36	0,123	0,108	0,346	0,329		
50	50	21,57	210	49,75	48,14	0,01	0,077	1,01	1,077		
65	65	21,88	214	51,70	49,45	0,12	0,026	3,198	5,471		
75	75	22,12	228	53,25	53,73	0,362	0,413	7,9	7,758		

* Вычислено для сополимеров эквимольного состава (Sn 21,61% и кислотное число 215 мг КОН/г).

** Данные для сополимера $M_1'-M_2$.

Как видно из характера прямых (рис. 6), с увеличением концентрации мономеров (0,67–1,5 моль/л) доля участия комплексов в радикальной сополимеризации увеличивается и зависит от стерических факторов.

Уравнение скорости сополимеризации с учетом влияния K_p использовано в виде

$$\frac{v}{[M_1]} = a[M_1] + b,$$

предложенном авторами работы [13], где

$$a = \frac{V_{\text{ин}}^{1/2} K_p (k_{21}/k_{1c} \cdot F^2 + k_{12} \cdot k_{2c} F)}{k_0^{1/2} (k_{12} + k_{21} \cdot F)},$$

$$b = \frac{V_{\text{ин}}^{1/2}}{k_0^{1/2}} \cdot \frac{2k_{12} \cdot k_{21} \cdot F}{k_{12} + k_{21} \cdot F}; \quad F = [M_2]/[M_1]; \quad k_{21}, k_{12} –$$

константы скоростей роста цепи с участием M_1 и M_2 ; k_{1c} , k_{2c} – константы скоростей роста цепи с участием комплексно-связанных мономеров.

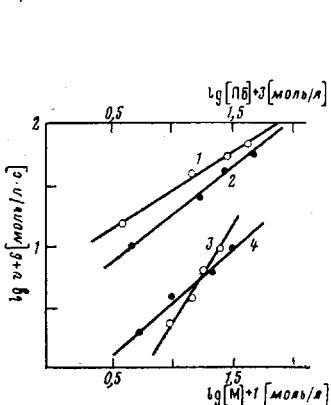


Рис. 4

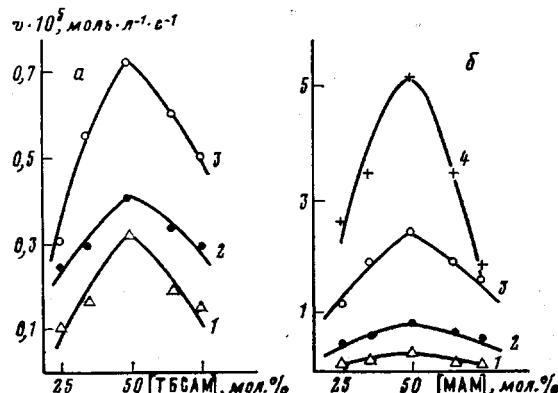


Рис. 5

Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации от концентрации инициатора (1 и 2) и мономеров (3 и 4): ТБСАМ – стирол (1–3) и МАМ – стирол (2 и 4)

Рис. 5. Зависимость скорости сополимеризации от соотношения и суммарной концентрации мономеров: а – ТБСАМ – стирол: $[M]=1,0$ (1), 1,5 (2) и 2,0 моль/л (3); б – МАМ – стирол: $[M]=0,5$ (1), 1,0 (2), 2,0 (3) и 3,0 моль/л (4)

Если принимать $a/b = \beta$, то

$$2\beta/K_p = k_{1c}/k_{12} \cdot F + k_{2c}/k_{21}.$$

На основании найденных значений a (тангенс угла наклона прямых рис. 6) и b (отрезок, отсекаемый на оси ординат) при различных F построили графическую зависимость $2\beta/K_p \rightarrow F$ (рис. 7), из которой получе-

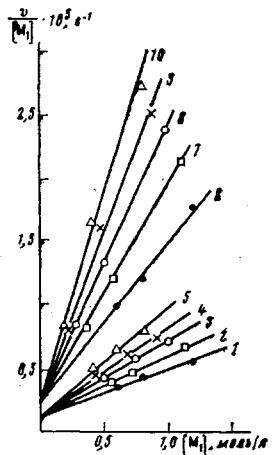


Рис. 6

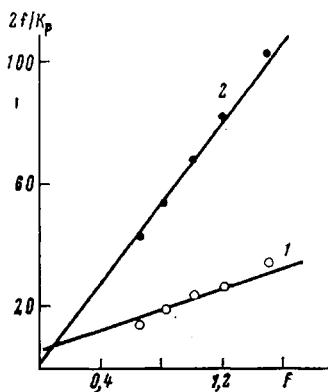


Рис. 7

Рис. 6. Графическая зависимость $v/[M_1]$ от $[M_1]$ для определения значений a и b при различных соотношениях исходных мономеров. $F = [M_2] : [M_1] = 0,67$ (1 и 6), 0,82 (2 и 7), 1,0 (3 и 8), 1,22 (4 и 9), 1,5 (5 и 10), M_1 = ТБСАМ (1-5) и МАМ (6-10)

Рис. 7. Зависимость отношения $2\beta/K_p$ от F для определения количественного вклада комплексов с переносом заряда ТБСАМ...стирол (1) и МАМ...стирол (2). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $k_{2c}/k_{21} \cdot \tan \alpha = k_{1c}/k_{12}$

ны следующие значения отношений констант реакций роста цепи комплексно-связанных и свободных мономеров:
для системы ТБСАМ — стирол

$$k_{1c}/k_{12} = 15,9 \quad \text{и} \quad k_{2c}/k_{21} = 6,4,$$

для системы МАМ — стирол

$$k_{1c}'/k_{12}' = 64,4 \quad \text{и} \quad k_{2c}'/k_{21}' = 2,5$$

Реакционная способность комплексов ТБСАМ... стирол и МАМ... стирол значительно больше, чем реакционная способность свободных мономеров, причем вклад комплекса ТБСАМ... стирол в радикальный рост цепи более чем в 2,5 раза превышает вклад комплекса МАМ... стирол в реакциях этих комплексов с растущим макрорадикалом $\sim M_2^\cdot$. Наблюдается превалирующий вклад этих комплексов в реакциях с растущими макрорадикалами $\sim \text{ТБСАМ}'$ и $\sim \text{МАМ}'$.

Сравнительно низкое значение k_{1c}/k_{12} по сравнению с k_{1c}'/k_{12}' объясняется дополнительной стабилизацией растущего макрорадикала ТБСАМ' три-*n*-бутилстанильной группой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rzaev Z. M., Bryksina L. V., Sadikh-zade S. I. J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., 1973, № 42, p. 549.
2. Rzaev Z. M., Sadikh-zade S. I. J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., 1973, № 42, p. 541.
3. Рзаев З. М., Брыксина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1691.
4. Рзаев З. М., Зейналов И. П., Медякова Л. В., Бабаев А. И., Агаев М. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 614.

5. Рзаев З. М., Джагаров Р. В., Ибрагимова Д. С., Масгерова М. Н., Зубов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 728.
6. Du Plessis T. A., Lustig A., Greyling E. J. Macromolec. Sci. A, 1977, v. 11, № 5, p. 1015.
7. Эмирова И. В., Гришко Н. И., Воронкина З. И., Кобулова И. Н., Кириченко А. Э. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 369.
8. Арбузова И. А., Плоткина С. А., Соколова О. В. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 844.
9. Гурбанов К. И. В кн.: Материалы республиканск. научн. конф. аспирантов. Баку: Элм, 1981, кн. 1, с. 80.
10. Ketelaar J. A. A. Rev. trav. chim., 1952, v. 71, № 10, p. 1104.
11. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 447.
12. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1974, с. 597.
13. Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1608.

Институт хлорорганического
синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию
21.VII.1982

**REGULARITIES OF RADICAL COPOLYMERIZATION
OF TRI-*n*-BUTYLSTANNYLALLYL MALEATE AND MONOALLYL
MALEATE WITH STYRENE**

***Rzaev Z. M., Gurbanov K. I., Mamedova S. G.,
Guseinov M. M., Sharifov G. S.***

Summary

The radical polymerization of tri-*n*-butylstannylallyl maleate and monoallyl ester of maleic acid with styrene has been studied. For these systems the alternating copolymerization was shown to proceed resulting in equimolar composition of formed copolymers independent on the ratio of initial monomers. The equilibrium constants of the formation of charge transfer complexes were determined by PMR method. The stability of complexes was found to affect essentially the pentacoordination state of the tin atom. The quantitative contribution of monomer complexes of various nature into radical reactions of chain propagation was found.