

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 4

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.462

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С $\alpha$ - И $\delta$ -ХЛОРЗАМЕЩЕННЫМИ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСИЛКЕТОНАМИ

Расулов Н. Ш., Медякова Л. В., Лезгиеев Н. Ю.,  
Рзаев З. М.

Особенности и механизм радикальной сополимеризации малеинового ангидрида (МА) с некоторыми винилциклогексилкетонами (ВЦГК) изучали ранее [1, 2]. Показано, что кетоны винилциклогексанового ряда способны к чередующейся сополимеризации с МА в связи с реализацией кето-енольной таутомерии, в то время как кетоны алифатического и ароматического рядов образуют с МА сополимеры нерегулярного строения [3].

Настоящая работа посвящена исследованию радикальной сополимеризации МА с замещенными в цикле ВЦГК – винил- $\alpha$ - и винил- $\delta$ -хлорциклогексилкетонами (В- $\alpha$ -ХЦГК и В- $\delta$ -ХЦГК) с целью выяснения влияния положения атома Cl на ряд важных характеристик: реакционноспособность кетонов в радикальной сополимеризации с МА, их способность к комплексообразованию с ним и механизм роста макромолекулы.

МА очищен перекристаллизацией из бензольного раствора с последующей двукратной выгонкой под вакуумом, т. пл. 52,8°.

В- $\alpha$ -ХЦГК и В- $\delta$ -ХЦГК были синтезированы конденсацией хлорангидридов  $\alpha$ - и  $\delta$ -хлорциклогексанкарбоновых кислот с этиленом и имели соответственно следующие характеристики: т. кип. 116°/133 кПа,  $d_4^{20}$  1,0891,  $n_D^{20}$  1,4970; т. кип. 130°/133 кПа,  $d_4^{20}$  1,1112,  $n_D^{20}$  1,4830.

ПМР-спектры сняты на спектрометре «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 Гц в метилэтилкетоне (МЭК).

Кинетика сополимеризации исследована дилатометрическим методом на начальных стадиях превращения (~5%).

Сополимеризация мономеров осуществлена в МЭК в присутствии перекиси бензоида ПВ (0,5%) при 60°. Сополимеры выделены переосаждением метанолом, очищены двукратным переосаждением из бензольного раствора  $\alpha$ -гептаном с последующей промывкой бензолом и эфиrom, после чего высушены под вакуумом при 40° до постоянной массы. Сополимеры растворимы в полярных и ароматических углеводородах.

В работе [1] было показано, что кетоны винилциклогексанового ряда благодаря подвижности атома водорода в  $\alpha$ -положении цикла способны к комплексообразованию с МА в енольной форме. Константа равновесия комплексообразования  $K$  между В- $\delta$ -ХЦГК и МА, определенная по смешению симметричных протонов МА в ПМР-спектрах, составляет  $0,1 \pm 0,01 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  [4].

На основании наблюдаемых изменений хим.сдвигов синглета протонов двойной связи МА в ПМР-спектрах его смесей В- $\alpha$ -ХЦГК (табл. 1) с применением уравнения Кетелаара [5] из графической зависимости  $1/\Delta \rightarrow 1/[B-\alpha\text{-ХЦГК}]$  (рис. 1) определена константа комплексообразования, которая составляет  $0,0066 \pm 0,0015 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Низкое значение  $K$  свидетельствует о слабой электронодонорности В- $\alpha$ -ХЦГК из-за отсутствия эффекта кето-енольной таутомерии, которая в случае В- $\delta$ -ХЦГК проявляется довольно заметно.

Таблица 1

Данные ПМР-спектров смесей В- $\alpha$ -ХЦГК с МА  
(Растворитель — МЭК, внутренний стандарт — ГМДС, 37°,  
[В- $\alpha$ -ХЦГК]» МА)

МА	В- $\alpha$ -ХЦГК	$\delta_{\text{МА}_{\text{м.д.}}}$		$\Delta = \delta_{\text{св}}^{\text{МА}} - \delta_{\text{набл.}}^{\text{МА}}$ м. д.
		свободный	в смеси	
МОЛЬ/Л				
0,1	2,0	7,337	7,312	0,025
0,1	3,0	7,337	7,300	0,037
0,1	4,0	7,337	7,287	0,050
0,1	5,0	7,337	7,275	0,062

Таблица 2

Сополимеризация МА ( $M_1$ ) с В- $\alpha$ - и В- $\delta$ -ХЦГК ( $M_2$ )  
(Растворитель — МЭК, инициатор — ПБ (0,5%), суммарная концентрация мономеров 1 моль/л, 60°, продолжительность 3,2 ч)

Состав мономерной смеси, мол. %	Выход, %	К. ч., мг КОН/г *	Содержание Cl, % **	Состав сополимера, мол. %		$F^2/f$	$F/f (f-1)$
				[ $m_1$ ]	[ $m_2$ ]		
<b>МА-В-<math>\alpha</math>-ХЦГК</b>							
30	70	18,6	20,35	22,22	77,78	0,642	-1,074
40	60	15,7	17,94	31,43	68,57	0,968	-0,788
50	50	13,1	15,45	40,94	59,06	1,443	-0,443
60	40	10,8	11,71	55,24	44,76	1,823	0,284
70	30	9,5	9,38	64,15	35,85	3,042	1,029
<b>МА-В-<math>\delta</math>-ХЦГК</b>							
30	70	21,0	14,10	44,56	55,44	0,288	-0,104
40	60	31,8	13,61	47,23	52,77	0,495	-0,078
50	50	33,6	13,12	49,85	50,15	1,006	-0,006
60	40	29,4	12,98	51,13	49,87	2,195	0,036
70	30	16,4	12,53	52,94	47,06	4,838	0,259

\* Кислотное число.

\*\* Вычислено для чередующегося сополимера МА — В- $\delta$ -ХЦГК: Cl 13,095; К. ч. 414.

Данные по сополимеризации МА с винил- $\alpha$ - и винил- $\delta$ -ХЦГК представлены в табл. 2, из которой видно, что в системе мономеров МА — В- $\alpha$ -ХЦГК осуществляется статистическая сополимеризация, тогда как состав сополимеров МА с В- $\delta$ -ХЦГК почти не зависит от состава реакционной смеси и близок к 1 : 1.

Используя полученные результаты, из графической зависимости  $F^2/f \rightarrow F/f(f-1)$  (где  $F = [M_1]/[M_2]$ ,  $f = [m_1]/[m_2]$ ) найдены константы сополимеризации МА с В- $\alpha$ - и В- $\delta$ -ХЦГК, которые составляют соответственно:  $r_1^\alpha = 0,83$ ,  $r_2^\alpha = 1,70$  и  $r_1^\delta = 0,08$ ,  $r_2^\delta = 0,12$ .

Из представленных экспериментальных данных и сравнения полученных значений для данных пар мономеров видно, что положение Cl (заместителя в цикле) оказывает существенное влияние на активность кетонов к ангидридному радикалу, состав образующихся сополимеров и характер самого процесса радикальной сополимеризации.

Кинетические исследования позволили установить, что скорости сополимеризации В- $\alpha$ -ХЦГК и В- $\delta$ -ХЦГК с МА в аналогичных условиях одного порядка, однако если для первого случая характерна линейная зависимость скорости сополимеризации от состава реакционной смеси

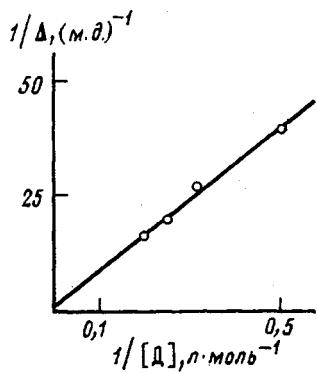


Рис. 1

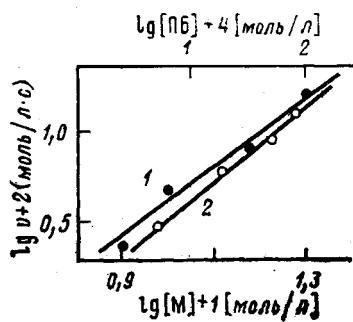


Рис. 3

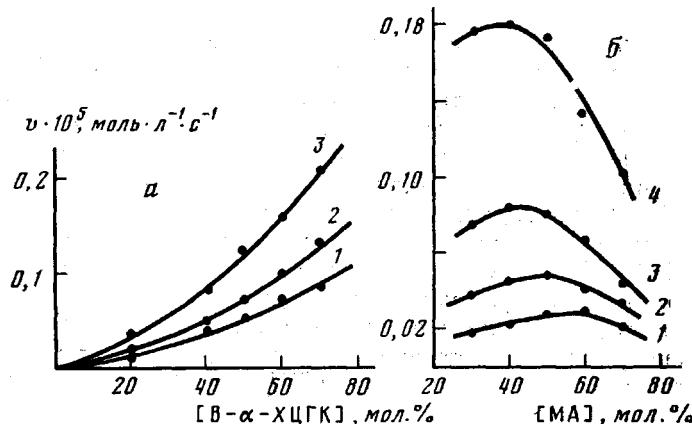


Рис. 2

Рис. 1. Графическое определение константы комплексообразования между MA и  $B-\alpha$ -ХЦГК:  $1/\Delta_{\text{комп}}$  – отрезок, отсекаемый на оси ординат;  $\lg \alpha = 1/\Delta_{\text{комп}} K$ ,  $[D]$  – концентрация  $B-\alpha$ -ХЦГК,  $\Delta$  – разность хим. сдвигов протонов свободного MA и в смесях его с  $B-\alpha$ -ХЦГК ( $[B-\alpha-\text{ХЦГК}] \gg [MA]$ )

Рис. 2. Зависимости скорости сополимеризации  $B-\alpha$ -ХЦГК с MA (а) и  $B-\delta$ -ХЦГК с MA (б) от состава мономерной смеси при суммарных концентрациях мономеров 0,8 (1); 1,0 (2); 1,5 (3) и 2,0 моль/л (4)

Рис. 3. Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации  $B-\delta$ -ХЦГК с MA от суммарной концентрации мономеров  $[M]$  (1) и от концентраций инициатора (2)

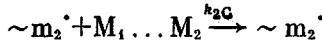
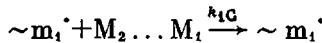
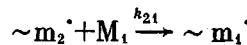
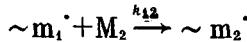
(рис. 2, а), то в другом она имеет экстремальный характер с  $v_{\text{макс}} \sim 40 - \sim 55 \text{ моль. \% MA}$  (рис. 2, б).

На базе проведенных кинетических исследований (рис. 3) выведено общее уравнение скорости сополимеризации  $B-\delta$ -ХЦГК с MA, из которого видно, что она близка к реакциям второго порядка по мономеру

$$v = k[I]^{0.5}[M]^{1.5}$$

Положение  $v_{\text{макс}}$  на кривых зависимости скорости сополимеризации  $B-\delta$ -ХЦГК с MA при разбавлении реакционной среды смещается в направлении возрастающих концентраций MA (рис. 2, б). Этот факт является следствием «смешанного» механизма чередующейся сополимеризации этих сомономеров, т. е. какая-то часть элементарных актов роста цепи происходит с участием свободных, а другая часть с участием комплексно-свя-

занных мономеров



Для количественной характеристики чередующейся сополимеризации В- $\delta$ -ХЦГК с МА использованы кинетические уравнения, выведенные в работе [6] и позволяющие определить отношения констант скоростей присоединения комплексно-связанных и свободных мономеров к макрорадикалам с одноименными концевыми звеньями ( $\beta_1 = k_{2C}/k_{21}$  и  $\beta_2 = k_{1C}/k_{12}$ ), а также отношения констант скоростей перекрестного роста цепи ( $\alpha = k_{12}/k_{21}$ ).

Соответствующая математическая обработка полученных кинетических данных привела к следующим значениям:  $\beta_1 = 6,04$ ;  $\beta_2 = 2,83$ ;  $\alpha = 3,396$ , из которых следует, что значительная часть элементарных актов роста цепи осуществляется с участием комплексно-связанных мономеров, активность которых гораздо выше, чем у свободных. Среди реакций свободномономерного присоединения существенная роль принадлежит реакциям присоединения В- $\delta$ -ХЦГК к ангидриду радикалу.

Из сравнения особенностей radicalной сополимеризации винил- $\alpha$ - и винил- $\delta$ -ХЦГК с МА следует, что они в основном обусловлены различной прочностью образующихся комплексов с переносом заряда, которая непосредственно зависит от положения атома хлора в цикле. Cl-заместитель в  $\alpha$ -положении исключает кето-енольную таутомерию и тем самым подавляет комплексообразование между В- $\alpha$ -ХЦГК и МА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Расулов Н. Ш., Рзаев З. М., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1490.
2. Исмаилов А. Г., Рзаев З. М., Брыксина Л. В., Мовсумзаде А. А., Расулов Н. Ш. Азерб. хим. журн., 1973, № 3, с. 144.
3. Strzeleski L. Bull. Soc. France, 1967, № 8, p. 2659.
4. Rasulov N. Sh., Rzaev Z. M., Lezgiev N. Yu. In: Abstrs. IUPAC Internat. Symp. Macromolecules. Bucharest, 1983, Sec. 1, p. 35.
5. Ketelaar J. A. A., Stolpe C., Goudsmit A., Dzcuas W. Recueil trav. chim., 1952, v. 71, № 10, p. 1104.
6. Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1608.

Институт хлорорганического синтеза АН АзССР  
Азербайджанский технологический институт

Поступила в редакцию  
10.XI.1983