

УДК 541.(64+49):547.258.11

**О МЕХАНИЗМЕ КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА  
С МОНОАЛЛИЛ- И ТРИ-*n*-БУТИЛСТАНИЛАЛЛИЛМАЛЕАТАМИ**

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

Исследованы кинетика и механизм радикальной сополимеризации малеинового ангидрида с моноаллилмалеатом и три-*n*-бутилстаннилаллилмалеатом. Методами ИК- и ПМР-спектроскопии обнаружено образование комплексов между исследуемыми парами мономеров и определены их константы комплексообразования. Рассчитаны кинетические параметры сополимеризации и количественный вклад мономерных комплексов в радикальные реакции роста цепи.

Ранее было показано, что моноаллиловый эфир малеиновой кислоты и его оловоорганическое производное легко вступают в радикальную чередующуюся сополимеризацию со стиролом и образуют макромолекулы с аллильной группой в боковой цепи [1]. Было также сообщено о закономерностях комплексно-радикальной сополимеризации некоторых аллиловых мономеров с ангидридом малеиновой кислоты [2].

В настоящей статье обсуждаются некоторые кинетические аспекты и механизм радикальной сополимеризации моноаллилмалеата (ММ) и три-*n*-бутилстаннилаллилмалеата (ТБСАМ) с электроноакцепторным мономером — малеиновым ангидридом (МА).

МА очищали перекристаллизацией из бензольного раствора и двукратной возгонкой в вакууме, т. пл. 52,8°.

ММ, ТБСАМ, моноаллиловый эфир янтарной кислоты (АЭЯК) и монопропиловый эфир малеиновой кислоты (ПЭМК) синтезировали по известным методикам [1, 3]. ММ:  $n_D^{20}$  1,4708 и  $d_4^{20}$  1,1517; ТБСАМ:  $n_D^{20}$  1,4988 и  $d_4^{20}$  1,2114; АЭЯК:  $n_D^{20}$  1,4502,  $d_4^{20}$  1,1268; ПЭМК:  $n_D^{20}$  1,4563,  $d_4^{20}$  1,1370.

Полимеризацию и сополимеризацию исследуемых мономеров проводили в стеклянных dilatометрах или реакторах в среде метилэтилкетона (МЭК) при 60–70° в присутствии инициатора — пероксида бензоила (ПБ).

После очистки двукратным переосаждением из МЭК и промывки несколькими порциями бензола и эфира полученные полимеры имели следующие характеристики.

ММ: т. размягч. 60–62° (по Кремеру — Сорнову),  $\eta_{пр}$  в МЭК при 20° 0,13 дл/г, кислотное число (по данным потенциометрического титрования) 350 мг КОН/г, не-предельность (по данным иодометрии) 29,4%. ИК-спектр (пленка):  $\nu_{C=C}(-CH=CH-)$  = 1650;  $\nu_{C=C}(-CH=CH_2)$  = 1625;  $\nu_{C=O}(COOCH_2-CH=CH_2)$  = 1735;  $\nu_{C=O}(COOH)$  = 1710;  $\nu_{C=O}(\text{лактон})$  = 1772;  $\delta_{CH_2}$  = 930, 990;  $\nu_{CH}$  = 3080  $cm^{-1}$ .

ПТБСАМ: т. размягч. 54–56,  $\eta_{пр}$  в МЭК 0,09 дл/г, ИК-спектр (пленка):  $\nu_{Sn-C}^*$  = 535;  $\nu_{Sn-C}^{**}$  = 650;  $\nu_{C=C}(-CH=CH-)$  = 1650;  $\nu_{C=O}(C-C=O \dots SnR_3)$  = 1575;  $\nu_{C=O}(-CH=CH_2)$  = 1625;  $\nu_{C=O}(COOCH_2-CH=CH_2)$  = 1735;  $\nu_{C=O}(\text{лактон})$  = 1775;  $\delta_{CH_2}$  = 930, 995;  $\nu_{C=O}$  = 1780, 1845;  $\nu_{CH}$  = 3080  $cm^{-1}$ .

Сополимер ММ — ММ: т. размягч. 305–308°,  $\eta_{пр}$  в МЭК 0,07 дл/г, кислотное число 670 мг КОН/г, не-предельность 31,5 мол. %.

ИК-спектр (пленка):  $\nu_{C=C}(-CH=CH-)$  = 1650;  $\nu_{C=O}(COOCH_2-CH=CH_2)$  = 1735;  $\nu_{C=O}$  = 1780, 1845;  $\nu_{C=O}(COOH)$  = 1710;  $\delta_{CH_2}$  = 930, 990;  $\nu_{C-O-C}$  = 1180, 1225;  $\nu_{CH_2}$  = 2960;  $\nu_{CH}$  = 3080  $cm^{-1}$ .

Сополимер ММ — ТБСАМ: т. размягч. 100–102°,  $\eta_{пр}$  = 0,06 дл/г, не-предельность 40,4 мол. %. ИК-спектр (пленка):  $\nu_{Sn-C}^*$  = 535;  $\nu_{Sn-C}^{**}$  = 650;  $\nu_{C=C}(-CH=CH-)$  = 1650;  $\nu_{C=O}(-C=O \dots SnR_3)$  = 1575;  $\nu_{C=O}(COOCH_2CH=CH_2)$  = 1735;  $\delta_{CH_2}$  = 930, 995;  $\nu_{C=O}$  = 1780, 1845;  $\nu_{C-O-C}$  = 1180, 1230;  $\nu_{CH}$  = 3080  $cm^{-1}$ .

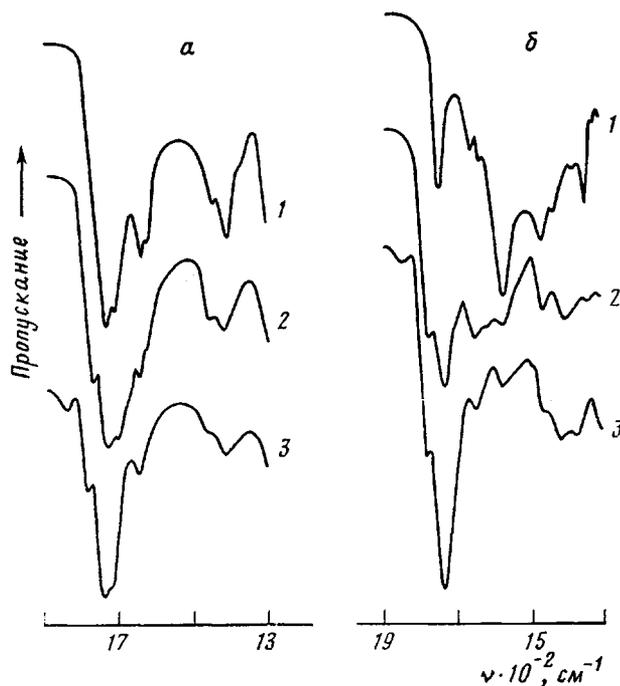
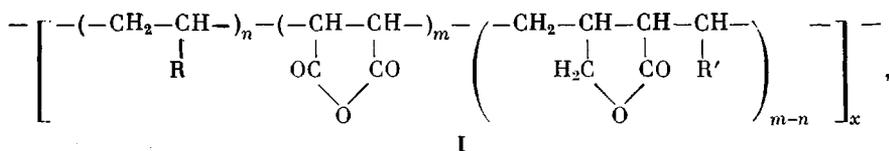


Рис. 1. ИК-спектры: а: МАМ (1), ПМАМ (2), сополимера МА – МАМ (3); б: ТБСАМ (1), ПТБСАМ (2), сополимера МА – ТБСАМ (3)

В ИК-спектрах гомополимеров (рис. 1) наряду с основными полосами 1735 ( $\nu_{\text{C=O}} - \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1710 ( $\nu_{\text{C=O}} - \text{COOH}$ ) и  $1650 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}} - \text{CH}=\text{CH}-$ ) появляется новая полоса поглощения  $1772 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), характерная для циклической лактонной структуры [4]. Спектры сополимеров МА–МАМ и МА–ТБСАМ содержат характерные полосы поглощения 1845 и 1775 ( $\nu_{\text{C=O}}$  ангидридные), 1735 ( $\nu_{\text{C=O}}$  сложноэфирная), 1715 ( $\nu_{\text{C=O}} - \text{COOH}$ ), 1575 ( $\nu_{\text{C=O}}$   $\text{R}_3\text{SnOOC}^-$ ) и  $1650 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}} - \text{CH}=\text{CH}-$ ). Как видно из спектров, полоса группы  $\text{C}=\text{O}$  лактона перекрывается с ангидридной полосой, что осложняет доказательство образования аналогичных циклических структур в макромолекулах исследуемых сополимеров. Однако наблюдаемое значительное отклонение общей неопределенности (31,5 и 40,4 мол. % для сополимеров МА–МАМ и МА–ТБСАМ соответственно) от теоретического значения для сополимеров эквивалентного состава (неопределенность 50 мол. %) может служить подтверждением наличия внутримолекулярных циклических фрагментов в цепи макромолекул



где  $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOCC}(\text{H}=\text{CH})\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OOC}(\text{H}=\text{CH})\text{COOSn}(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ;  $\text{R}' = -\text{COOH}$ ,  $\text{COOSn}(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ;  $n=31,5$  и  $40,4$ ;  $m=50$ .

Для выяснения механизма образования указанных сополимеров прежде всего необходимо было исследовать процесс комплексообразования между исходными мономерами. Для наглядности обозначим МА-А (акцептор), МАМ-Д<sub>1</sub> (донор) и ТБАСМ-Д<sub>2</sub> (донор).

Образование комплексов с переносом заряда из мономерных пар А... Д<sub>1</sub> и А... Д<sub>2</sub> подтверждается данными ПМР-спектроскопии, представленными на рис. 2 и 3. В ПМР-спектре МАМ (рис. 2) появляются сигналы протонов групп  $-\text{CH}=\text{CH}-$  и  $-\text{COOH}$  в виде синглетов 6,3 и 11,05 м.д. Отнесение синглета 11,05 м.д. к группе  $-\text{COOH}$  подтверждается наблю-

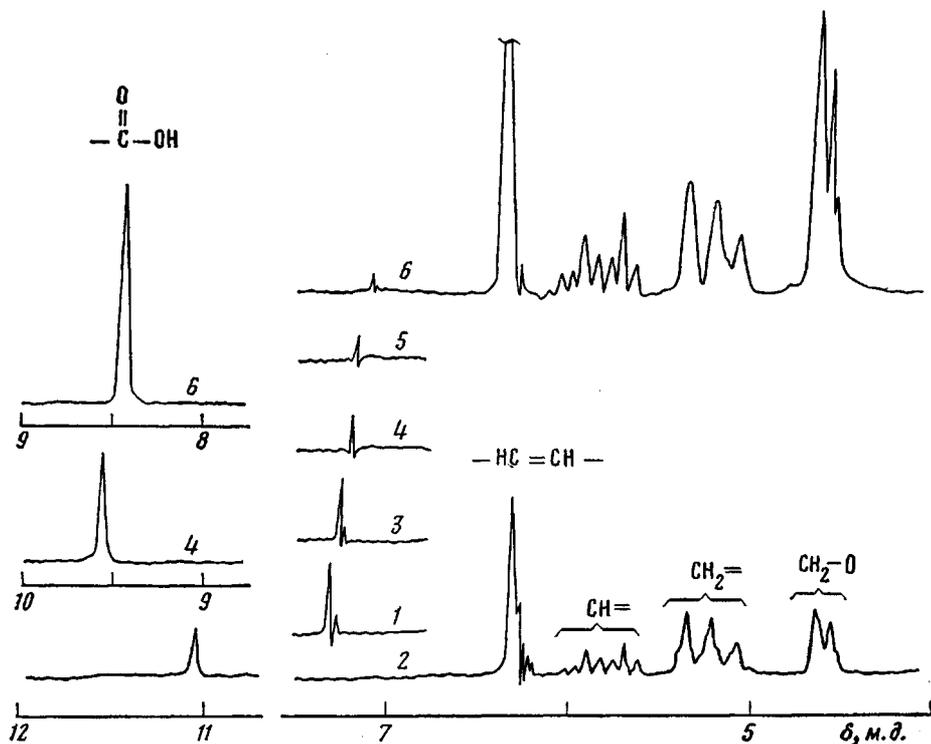


Рис. 2. ПМР-спектры МА (1), МАМ (2) и их смесей в МЭК при мольном соотношении 1:10 (3), 1:20 (4), 1:30 (5) и 1:40 (6)

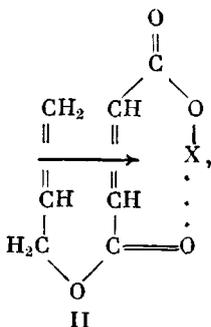
даемым смещением его в сильное поле с увеличением содержания МАМ в исследуемой смеси мономеров (спектры 4 и 6).

При введении  $R_3Sn$ -группы в молекулу МАМ протоны связи  $-CH=CH-$  становятся неэквивалентными, и их сигналы преобразуются в спектр АВ-типа ( $J_{\text{уч}}=9,0$  Гц) со смещением хим. сдвигов этих протонов в сильное поле (рис. 3, спектр 1).

Наблюдаемые смещения хим. сдвигов протонов А в смеси с донорными мономерами  $D_1$  и  $D_2$  при значительном избытке последних позволяют рассчитать константы равновесия образования комплексов  $A \dots D_1$  и  $A \dots D_2$ . С использованием уравнения Кетелаара [5] из графической зависимости  $1/\Delta \rightarrow 1/[D]$  (рис. 4) были найдены значения  $K_1=0,101 \pm 0,01$  и  $K_2=0,214 \pm 0,015$  л/моль.

Сравнительно высокое значение  $K_2$  можно объяснить влиянием пентакоординационного олова, увеличивающего склонность  $D_2$  к комплексообразованию с А.

Исходя из донорно-акцепторных свойств кратных связей мономеров (аллильная — донор и олефиновая  $-CO-CH=CH-CO-$  — акцептор), можно допустить образование и участие в росте цепи также внутримолекулярных комплексов с переносом заряда типа



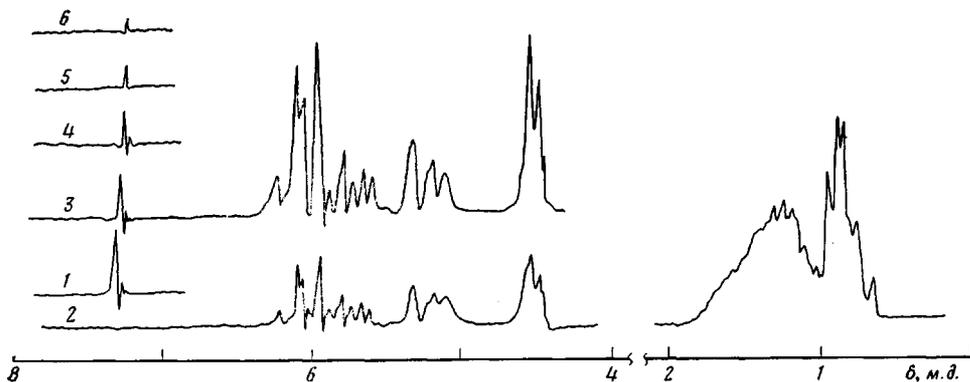


Рис. 3

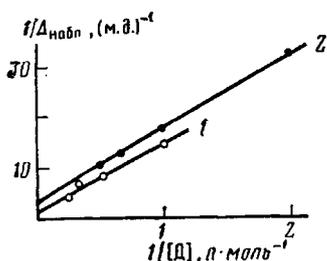


Рис. 4

Рис. 3. ПМР-спектры МА (1), ТБСАМ (2) и их смесей в МЭК при мольном соотношении 1:5 (3), 1:10 (4), 1:15 (5) и 1:20 (6)

Рис. 4. Графический метод определения констант комплексообразования  $K$  для комплексов МА... МАМ (1) и МА...ТБСАМ (2).  $1/\Delta_{\text{наб}}$  — отрезок, отсекаемый на оси ординат;  $\text{tg } \alpha = 1/\Delta_{\text{р}} K$ ;  $[D]$  — концентрация донора (МАМ или ТБСАМ);  $\Delta_{\text{наб}}$  — разность хим. сдвигов протонов свободного МА и в смесях его с донором ( $[MA] \gg [MA]$  и  $[TBCAM] \gg [MA]$ )

( $X=H, Sn(n-C_4H_9)_2$ ), благоприятствующих формированию циклических структур в макромолекулярной цепи I.

Для подтверждения возможности образования структуры II исследовали модельную систему АЭЯК — ПЭМК. На основании данных ПМР-спектров этих соединений в свободном состоянии и смесей при различных соотношениях (табл. 1) рассчитали значения константы комплексо-

Таблица 1

Данные ПМР-спектров для определения константы равновесия между АЭЯК и ПЭМК

[АЭЯК]	[ПЭМК]	$\Delta \cdot 10^2$ , м. д.	[АЭЯК]	[ПЭМК]	$\Delta \cdot 10^2$ , м. д.
моль/л			моль/л		
0,1	1,0	2,0	0,1	3,0	4,5
0,1	2,0	3,4	0,1	4,0	5,7

Таблица 2

Сополимеризация МА (А) с МАМ (Д<sub>1</sub>) и ТБСАМ (Д<sub>2</sub>)  
(Растворитель — МЭК, инициатор — [ИБ]=0,5%; [M]=1,5 моль/л, 70°,  
степень превращения  $\leq 10\%$ )

[Д <sub>1</sub> ] в исходной смеси, мол. %	Содержание в сополимере, мол. %		{Sn} *	Кислотное число *, мг КОН/г для сополимера А—Д <sub>1</sub>	F/f(t-1) **		F <sup>2</sup> /f	
	[Д <sub>1</sub> ]	[Д <sub>2</sub> ]			А—Д <sub>1</sub>	А—Д <sub>2</sub>	А—Д <sub>1</sub>	А—Д <sub>2</sub>
25	47,05	44,30	20,35	695	0,086	0,045	0,13	0,12
35	47,56	46,10	20,25	680	0,093	0,023	0,33	0,30
50	50,48	50,36	21,22	670	0,0099	0,020	0,99	0,98
65	51,56	52,96	21,62	630	0,198	0,104	3,05	3,20
75	52,81	54,85	22,10	620	0,520	0,272	7,43	8,18

\* Расчетные значения для сополимеров эквимолярного состава: [Sn]=21,85%, кислотное число 662 мг КОН/г.

\*\* F и f — соотношения мономеров в исходной смеси и сополимерах соответственно.

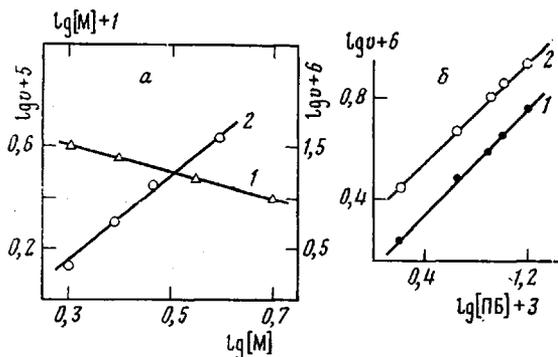


Рис. 5

Рис. 5. Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации от суммарной концентрации мономеров (а) и от концентрации инициатора (б): 1 – МА – МАМ, 2 – МА – ТБСАМ

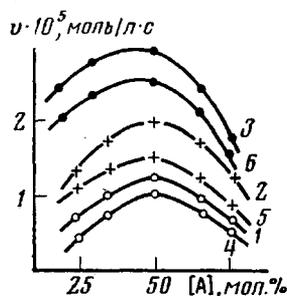


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость скорости сополимеризации  $v$  от состава мономерной смеси при суммарной концентрации мономеров 2,0 (1), 2,5 (2) и 3,0 моль/л (3) для  $A-D_1$  и 1,0 (4), 1,5 (5) и 2,0 моль/л (6) для  $A-D_2$

образования:  $K=0,06 \pm 0,01$  л/моль. Следовательно, можно предположить, что образование лактонных фрагментов связано с возможностью реализации внутримолекулярной реакции роста цепи через стадию комплексообразования.

С целью выявления роли обнаруженных мономерных комплексов в радикальной сополимеризации и количественной оценки их вкладов в радикальные реакции роста цепи необходимо было исследовать кинетические закономерности сополимеризации пар мономеров  $A-D_1$  и  $A-D_2$  при различных соотношениях и концентрациях реагирующих компонентов.

На основании данных, приведенных в табл. 2, с использованием уравнения Файнмана – Росса рассчитали значения констант сополимеризации:  $r_1=0,04 \pm 0,006$  и  $r_2=0,05 \pm 0,005$  для пары  $A-D_1$  и  $r_1=0,083 \pm 0,005$  и  $r_2=0,01 \pm 0,002$  для пары  $A-D_2$ . Однако эти величины не учитывают вклад комплексов в радикальную реакционную способность мономеров. Поэтому полученные экспериментальные данные обработали согласно уравнению Зайнера – Литга [6], в котором наряду с присоединением к растущим макрорадикалам свободных мономеров учитывается присоединение комплексно-связанных мономеров (С). При этом получены следующие значения констант сополимеризации:  $r_{21}=0,05$ ,  $r_{2C}=0,022$ ,  $r_{2C_1}=0,027$ ,  $r_{2C_2}=0,11$  и  $r_{12}=0,04$  для системы  $A-D_1$ ;  $r_{21}=0,099$ ,  $r_{2C}=0,008$ ,  $r_{2C_1}=0,023$ ,  $r_{2C_2}=0,09$  и  $r_{12}=0,083$  для системы  $A-D_2$ .

Из зависимости скорости сополимеризации от концентрации ПБ и мономеров (рис. 5) следует, что порядки реакции по инициатору и мономерам составляют 0,53 и 1,25 для системы  $A-D_1$  и 0,52 и 1,55 для системы  $A-D_2$ .

Значения суммарной энергии активации  $E_a$ , рассчитанные на основании данных температурной зависимости начальной скорости сополимеризации, составляют 28,1 для системы  $A-D_1$  и 17,7 ккал/моль для системы  $A-D_2$ .

Высокое значение порядка по мономерам и низкую величину  $E_a$  для системы  $A-D_2$  по сравнению с системой  $A-D_1$  можно объяснить участием координационно-связанных комплексов II в реакциях иницирования; аналогичное явление было обнаружено ранее для системы мономеров ТБСАМ – стирол [1].

Для обеих пар исследуемых мономеров  $A-D_1$  и  $A-D_2$  зависимость скорости сополимеризации  $v$  от соотношения и суммарной концентрации исходных мономеров (рис. 6) носит экстремальный характер;  $v_{\max}$  соответствует 50 мол. % А в исходной смеси.

Как следует из рис. 6, при постоянной концентрации мономеров А сополимеризуется с  $D_2$  с большей скоростью, чем А с  $D_1$ , что можно объ-

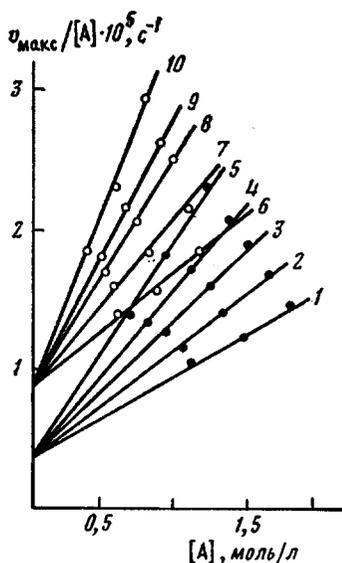


Рис. 7

Рис. 7. Графическая зависимость  $v_{\max}/[A]$  от  $[A]$  при соотношениях исходных мономеров  $F=0,67; 0,82; 1,0; 1,22$  и  $1,5$ ; 1-5 - МА - МАМ; 6-10 - МА - ТБСАМ

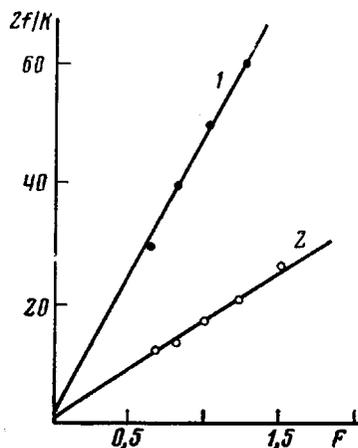


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость отношения  $2f/K$  от  $F$  для определения значений вклада комплексов с переносом заряда МА...МАМ (1) и МА...ТБСАМ (2)

яснить высокой поляризуемостью и реакционной способностью мономеров и комплекса  $A \dots D_2$ .

Исходя из того, что исследуемые мономеры в отдельности трудно полимеризуются в условиях чередующейся сополимеризации, можно пренебречь реакциями роста цепи, приводящими к образованию структур  $\sim A-A^*$ ,  $\sim D_1-D_1^*$  или  $\sim D_2-D_2^*$ . Кроме того, учитывая характер кривых рис. 6, можно допустить, что реакции роста цепи могут осуществляться по «свободномономерному» или «комплексному» механизму.

Для количественной характеристики участия комплексно-связанных мономеров в радикальной реакции роста цепи использовали кинетический метод [7], основанный на определении отношений констант скорости роста цепи через комплексы ( $k_{1c}$  и  $k_{2c}$ ) и свободные мономеры ( $k_{12}$  и  $k_{21}$ ). Для каждой системы мономеров строили зависимость  $v/[A] \rightarrow [A]$  (рис. 7), из которой находили значения  $f$ , соответствующие различным соотношениям мономеров  $F$  и  $v_{\max}$ . Далее из зависимости  $2f/K$  от  $F$  (рис. 8) найдены значения  $k_{1c}/k_{12}=1,75$ ,  $1,25$  (отрезки на оси ординат) и  $k_{2c}/k_{21}=46,6$ ,  $16,4$  (наклон прямых) для систем  $A-D_1$  и  $A-D_2$  соответственно.

Высокие значения этих отношений для обеих систем свидетельствуют в пользу комплексного механизма роста цепи. Причем комплексно-связанные мономеры вносят значительный вклад в реакции с участием макрорадикалов, содержащих концевые звенья  $D_1$  и  $D_2$ . Несмотря на высокое значение  $K$  для координационно-связанного комплекса  $A \dots D_2$ , его вклад в радикальный рост цепи меньше, чем вклад комплекса  $A \dots D_1$ , что можно объяснить пространственными факторами, обусловленными оловоорганическими фрагментами.

Можно заключить, что в радикальной сополимеризации исследуемых пар мономеров значительная роль принадлежит реакциям комплексов с растущими макрорадикалами  $\sim A^*$  и  $\sim D^*$ , а также  $\sim A^*$  с электронодонорными мономерами, находящимися во внутримолекулярно-комплексном состоянии и ответственными за процесс формирования циклических структур в макромолекулярной цепи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рзаев З. М., Гурбанов К. И., Мамедова С. Г., Гусейнов М. М., Шарифов Г. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 736.
2. Рзаев З. М., Джафаров Р. В., Ибрагимова Д. С., Мастерова М. Н., Зубов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 728.
3. Арбузова И. А., Плоткина С. А., Соколова О. В. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 844.
4. Арбузова И. А., Федорова Е. Ф., Плоткина С. А., Минкова Р. М. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 1, с. 189.
5. Ketelaar J. A. A., Stolpe C., Goudsmit A., Dzubas W. Recueil trav. chim., 1952, v. 71, № 10, p. 1104.
6. Seiner J. A., Litt M. Macromolecules, 1971, v. 4, № 3, p. 308.
7. 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  
20.VII.1984

### ON THE MECHANISM OF COMPLEX-RADICAL COPOLYMERIZATION OF MALEIC ANHYDRIDE WITH MONOALLYL- AND TRI-*n*-BUTYLSTANNYLALLYL MALEATES

Mamedova S. G., Gurbanov K. I., Rzaev Z. M.

#### Summary

Kinetics and mechanism of radical copolymerization of maleic anhydride with monoallylmaleate and tri-*n*-butylstannylallyl maleate have been studied. Using IR- and PMR-spectroscopy methods the formation of complexes between monomers pairs was established and the constants of complex formation were found. The kinetic parameters of copolymerization and the quantitative contribution of monomers complexes into the chain propagation reactions were calculated.