

УДК 541(49+64):547.514

КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Рзаева З. И., Медякова Л. В., Агаев У. Х.

Исследована радикальная сополимеризация дициклопентадиена с малеиновым ангидридом. Она осуществляется через стадию образования промежуточных продуктов — межмолекулярных донорно-акцепторных комплексов, обладающих высокой активностью и оказывающих значительное влияние на закономерности сополимеризации. Определены константы сополимеризации свободных и комплексно-связанных мономеров в реакциях с растущими радикалами: $r_{12}=0,036\pm 0,01$, $r_{21}=0,061\pm 0,01$, $r_{2C_1}=0,0024\pm 0,001$, $r_{2C_2}=0,032\pm 0,005$, $r_{2C_3}=0,0026\pm 0,001$. Методом кинетического анализа количественно установлено, что в элементарных актах роста цепи преобладают реакции с участием комплексно-связанных мономеров и предложен «комплексный» механизм роста цепи чередующейся сополимеризации дициклопентадиена с малеиновым ангидридом.

Циклоолефины, относящиеся к малоактивным мономерам с $\pi-p$ -сопряжением, трудно гомо- и сополимеризуются по радикальному механизму сравнительно с ациклическими аналогами, однако они относительно легко реагируют с малеиновым ангидридом (МА).

Известно, что дициклопентадиен (ДЦПД), трицикло-5, 2, 1, 0, 10, 6-декадиен-3, 8 и некоторые другие циклоолефины вступают в радикальную сополимеризацию с МА, образуя продукты с чередующимися звеньями в цепи [1–5].

Цель настоящей работы — выяснение механизма радикальной сополимеризации ДЦПД с МА и количественная характеристика участия межмолекулярных комплексов в элементарных актах роста цепи.

ДЦПД синтезирован реакцией димеризации цикlopентадиена и использован в виде смеси эндо- и эндоизомерных форм с т. кип. 88°/7,327 кПа, n_D^{35} 1,5110, d_4^{35} 0,9870.

МА очищен перекристаллизацией из бензольного раствора с последующей возгонкой в вакууме; т. пл. 52,8°.

Кинетика сополимеризации исследована дилатометрическим методом на начальных стадиях превращения (<10%) (объем дилатометра — 13,0 мл, диаметр капилляра — 2,5 мм). Результаты обработаны с учетом коэффициента контракции.

ИК-спектры сняты на спектрометре, UR-20 в интервале длин волн 450–600 см⁻¹ (кувета КВг) и 2600–3200 см⁻¹ (кувета LiF).

Спектры ПМР записаны на спектрометре «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 МГц в МЭК, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан.

Сополимеризация осуществлена в дилатометрах или стеклянных ампулах в среде диоксана при 60–90° в атмосфере азота в присутствии пероксида бензоила (1,0%). Сополимер выделен переосаждением из раствора серным эфиром, промыт несколькими порциями петролейного эфира и высушен в вакуум-сушильном шкафу при 40° до постоянного веса. Максимальный выход чередующегося сополимера составляет 68,5%, т. пл. 235–265°, $[\eta]$ в диоксане при 25° 0,042 дL/g, непредельность 10,9%, кислотное число 476 мг КОН/g. Сополимер представляет собой белый порошкообразный продукт, хорошо растворимый в ацетоне и других полярных растворителях.

Состав сополимеров определен на основании данных потенциометрического титрования (потенциометр ЛПМ-220), элементного анализа и ИК-спектров.

Из данных по сополимеризации ДЦПД с МА, представленных в табл. 1, следует, что в основном состав синтезированных сополимеров близок к 1:1. Однако при увеличении количества МА в реакционной смеси его содержание в сополимере достигает 58 мол. %, что можно объяснить частичным разветвлением цепи за счет двойных связей диена. Максимальные значения выхода, характеристической вязкости и скорости

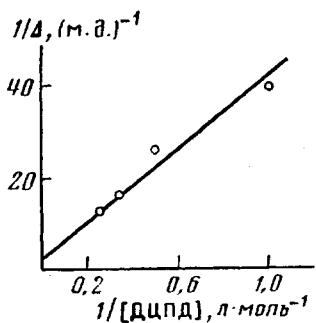


Рис. 1

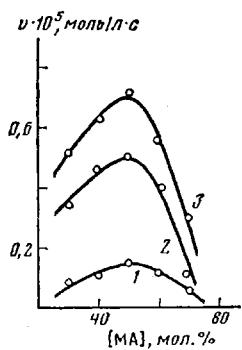


Рис. 3

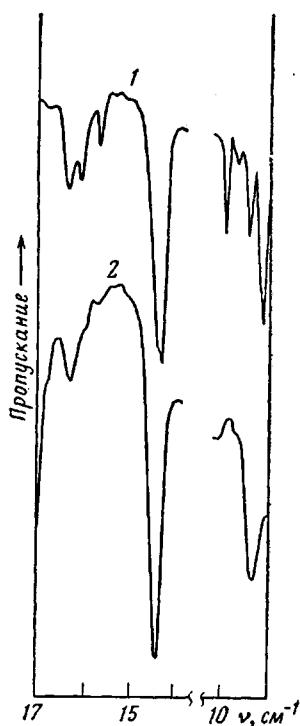


Рис. 2

Рис. 1. Графическая зависимость $1/\Delta$ от $1/[\text{ДЦПД}]$ для определения константы комплексообразования K_p ДЦПД с МА ($1/\Delta_k$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат, $\text{tg } \alpha = 1/\Delta_k \cdot K_p$). Растворитель – МЭК, $[\text{ДЦПД}] \gg [\text{МА}]$; 37°

Рис. 2. ИК-спектры ДЦПД (1) и сополимера ДЦПД с МА (2)

Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации ДЦПД с МА от состава мономерной смеси при суммарной концентрации мономеров $[\text{M}] = 1,5$ (1); 2,8 (2) и 3,6 моль/л (3)

сополимеризации достигаются при эквимольном соотношении сомономеров.

Поскольку ДЦПД и МА составляют пару мономеров, имеющих противоположные полярности кратных связей, то в данном случае возможно межмолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие, приводящее к образованию равновесного комплекса с переносом заряда (КПЗ). В этой связи были проведены ПМР-спектроскопические исследования, позволившие уловить смещение хим. сдвига симметричных протонов МА в сильное поле в его смесях с ДЦПД при условии $[\text{ДЦПД}] \gg [\text{МА}]$ (табл. 2).

Таблица 1

Данные по радикальной сополимеризации ДЦПД (M_1) с МА (M_2)
(Растворитель – диоксан, инициатор – перекись бензоила (1,0%),
[диоксан] : ($[M_1] + [M_2]$) = 1, продолжительность – 15 ч, 70°)

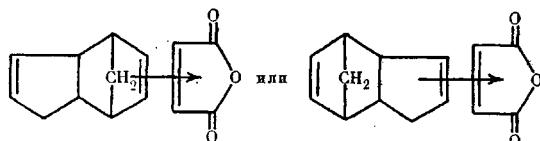
Состав мономерной смеси, моль %	$[M_1]$	$[M_2]$	Выход, %	Кислотное число, мг KOH/g *	Элементный анализ, % *		Состав сополимера, моль %		[η] (диоксан, 25°), дл/г	$v \cdot 10^3$, %/с
					C	H	$[m_1]$	$[m_2]$		
70	30	34,6	440	77,28	5,37	50,66	42,34	0,028	0,78	
60	40	49,7	480	76,80	5,50	50,05	49,95	0,031	0,96	
50	50	68,5	487	72,10	6,22	49,84	50,16	0,042	1,83	
40	60	41,3	510	67,00	6,83	47,22	52,78	0,032	1,12	
30	70	26,5	560	59,00	7,36	41,84	58,16	0,019	0,88	

* Вычислено для чередующегося сополимера состава 1 : 1, %: C 73, O 2, H 6,08; кислотное число 486 мг KOH/g.

Что касается химических сдвигов протонов π -связей циклопентенового и норборненового фрагментов, в спектре ПМР они проявляются сложным мультиплетом с наиболее интенсивным пиком при 5,025 м. д., претерпевающим смещение в слабое поле до 5,05 м. д. при соотношении [ДЦПД]:[МА]=10:1.

Эти данные свидетельствуют об образовании КПЗ, для которого на основании уравнения Кеталаара [6] из графической зависимости $1/D$ от $1/[D\text{ЦПД}]$, так как ДЦПД – электронодонор (рис. 1), определена константа равновесия K_p , которая составляет 0,06 л/моль. Приведенная графическая зависимость имеет прямолинейный характер, что свидетельствует о стехиометрическом составе комплекса 1:1.

Очевидно, возможность образования комплексов двух типов



реализуется с разной вероятностью. Однако полученная информация не дает однозначного ответа на этот вопрос.

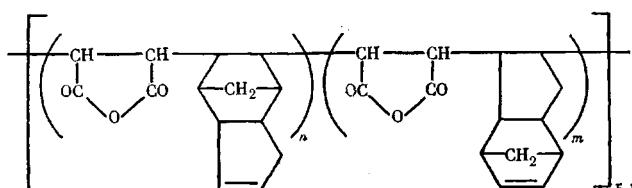
Авторами работ [1, 2] установлено, что сильно экранированная двойная связь в бициклогептеновом фрагменте является наиболее реакционноспособной в радикальной сополимеризации с МА. Что касается поведения двойной связи пятичлененного цикла, об этом можно судить по данным ИК-спектров ДЦПД и его сополимера (рис. 2).

ИК-спектр ДЦПД характеризуется следующими полосами поглощения, cm^{-1} : 1635 ($\nu_{\text{C=C}}$ бициклогептеновой группы), 1605 ($\nu_{\text{C=C}}$ циклопентеновой группы), 915, 940 и 990 – пятичлененный цикл, интенсивные пики в районе 700–800 (для шестичленного цикла).

При переходе к сополимеру появляются новые полосы 1720, 1770 и 1840 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1250 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-O-C}}$), исчезает полоса при 1605 cm^{-1} , происходят значительные изменения в области поглощения 900–1000 cm^{-1} при одновременном сохранении полос при 1450 cm^{-1} (δ_{CH_3} пятичлененного цикла), а также 760 и 785 cm^{-1} (для шестичлененного цикла).

Наблюдаемые изменения позволяют предположить, что в сополимеризации ДЦПД с МА частично участвует и кратная связь циклопентенового кольца, что значительно облегчается в более жестких условиях – при высоких температурах и в присутствии избытка МА.

На основании данных элементного анализа, спектров ПМР и ИК строение и состав чередующегося сополимера ДЦПД с МА в общем виде можно представить следующим образом:



где $n \gg m$.

Относительные реакционноспособности сомономеров (r_1 и r_2) определены по видоизмененному уравнению Яакса [7], в котором вместо концентрации мономеров до и после сополимеризации использованы соответствующие значения оптической плотности D

$$r_1 = \left(\lg \frac{D_1'}{D_1^0} \right) / \left(\lg \frac{D_2'}{D_2^0} \right) \quad \text{и} \quad r_2 = \left(\lg \frac{D_2'}{D_2^0} \right) / \left(\lg \frac{D_1'}{D_1^0} \right)$$

где D_1^t и D_2^t — оптические плотности аналитических полос поглощения мономеров к моменту времени t , D_1^0 и D_2^0 — оптические плотности аналитических полос поглощения мономеров при $t=0$.

Так как ни МА, ни ДЦПД в данных условиях не гомополимеризуются, то реакцию можно было провести до больших превращений и с достаточной точностью определить константы сополимеризации. Для количественных расчетов использовали предварительно построенные калибровочные кривые зависимости I^{485} (или $I^{565}/I^{620} \rightarrow [M]$), где I^{485} и I^{565} — интенсивности полос поглощений (относительно базисной линии) деформационных колебаний двойных связей ДЦПД и МА, I^{620} — интенсивность минимально изменяющейся полосы поглощения диоксана (контроль для сравнения), $[M]$ — концентрация ДЦПД или МА в мол. %.

На основании данных табл. 3 определены значения констант сополимеризации $r_1=0,096 \pm 0,01$ и $r_2=0,061 \pm 0,01$, с использованием которых вычислены значения удельной активности мономера Q_1 и полярности радикала e_1 ДЦПД: $Q_1=0,023$, $e_1=-0,017$.

Константы сополимеризации межмолекулярных комплексов ДЦПД...МА и МА...ДЦПД с радикалом МА обозначим соответственно через r_{2c} , r_{2c_1} и r_{2c_2} .

Они найдены обработкой данных табл. 1 с помощью уравнения Зайпера — Литта [8] из графической зависимости $(y-1)$ от $\frac{1}{[M_1]} - \frac{(y-1)}{r_2[M_2]}$

(где $y=[m_2]/[m_1]$, $r_{2c}/K_p=tg\alpha$, r_{2c}/r_{2c_2} — отрезок, отсекаемый на оси ординат): $r_{2c}=0,0024 \pm 0,004$, $r_{2c_1}=0,032 \pm 0,005$ и $r_{2c_2}=0,0026 \pm 0,001$. Из сравнения полученных величин следует, что КПЗ очень активны в реакции с МА⁺, причем наиболее активен комплекс ДЦПД...МА.

Проведенные кинетические исследования позволили охарактеризовать зависимость скорости сополимеризации от ряда внешних факторов — температуры, суммарной концентрации мономеров и инициатора и состава реакционных мономерных смесей.

Найдены порядки по мономерам $m=1,17$ и по инициатору $n=0,50$; из графической зависимости константы скорости при разных температурах от $1/T$ определена эффективная энергия активации реакции радикальной сополимеризации ДЦПД с МА: $E_a=87$ кДж/моль.

Таблица 2

Данные спектров ПМР смесей ДЦПД с МА
(Растворитель — МЭК, 37°, $[ДЦПД] \gg [МА]$)

[МА], моль/л	[ДЦПД], моль/л	δ^{MA} , м.д.		$\Delta = \delta_{cb}^{MA} - \delta_{набл}^{MA},$ м.д.
		свободный	в смеси	
0,1	1,0	7,250	7,225	0,025
0,1	2,0	7,250	7,212	0,038
0,1	3,0	7,250	7,187	0,063
0,1	4,0	7,250	7,170	0,080

Таблица 3

Данные ИК-спектров ДЦПД (M_1) и МА (M_2) до и после сополимеризации для определения относительных реакционноспособностей (r_1 и r_2)

Исходная смесь, моль/л	Реакционная смесь к моменту времени t , моль/л		$\delta_{CH}^{565 \text{ см}^{-1}}$ в $-CH=CH-MA$)	$\delta_{CH}^{485 \text{ см}^{-1}}$ в $-CH=CH-$ ДЦПД)	
	$[M_1]_0$	$[M_2]_0$	$[M_1]_t$	$[M_2]_t$	
4,28	0,48	—	—	0,8561	0,1614
0,39	3,63	—	0,163	0,8388	0,0550
—	—	4,488	—	0,1134	0,6180
—	—	0,0695	3,515	0,0203	0,5966

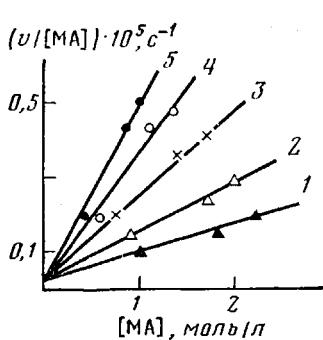


Рис. 4

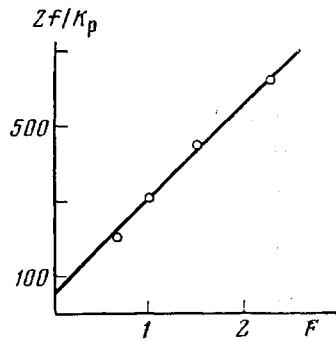
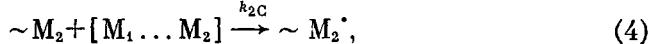
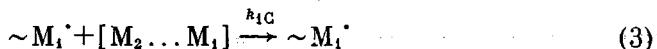


Рис. 5

Рис. 4. Графическая зависимость $v/[MA]$ от $[MA]$ для определения значений a и b при различных составах реакционных смесей ($F = [\text{ДЦПД}]/[\text{МА}]$). $F = 0,538$ (1); $0,666$ (2); $1,0$ (3); $1,5$ (4); $2,333$ (5)

Рис. 5. Зависимость отношения $2f/K_p$ от F для определения количественного вклада КПЗ в реакцию роста цепи ($k_{1c}/k_{12} = \tan \alpha$; k_{2c}/k_{21} — отрезок, отсекаемый на оси ординат)

ДЦПД и МА не гомополимеризуются в принятых условиях, поэтому возможны следующие элементарные реакции роста цепи с участием свободных и комплексно-связанных мономеров:



где M_1 — ДЦПД, M_2 — МА, $[M_1 \dots M_1]$ и $[M_2 \dots M_2]$ — КПЗ, k_{12} , k_{21} , k_{1c} , k_{2c} — константы скоростей присоединения свободных мономеров и КПЗ к растущему радикалу.

Применение кинетических уравнений чередующейся сополимеризации [9] позволило показать, какие из приведенных реакций являются превалирующими.

Зависимость скорости сополимеризации от состава реакционной смеси при различных суммарных концентрациях мономеров представлена на рис. 3, из которого видно, что для всех концентраций характерна экстремальная зависимость скорости от соотношения мономеров, причем, смещения максимумов в интервале концентраций 4,5—3,6 моль/л не наблюдается. Это возможно либо в случае реализации реакций (1), (2) («свободномерный» механизм), либо реакций (3) и (4) («комплексный» механизм).

Для решения этой задачи уравнение скорости сополимеризации с учетом константы комплексообразования было использовано в следующем виде:

$$\frac{v}{[M_2]} = \frac{v_{\text{ин}}}{k_0} \cdot \frac{K_p (k_{21} k_{1c} F^2 + k_{12} k_{2c} F)}{k_{12} + k_{21} F} [M_2] + \frac{v_{\text{ин}}}{k_0} \cdot \frac{2 k_{12} k_{21} F}{k_{12} + k_{21} F} \quad (5)$$

где $F = [M_1]/[M_2] = [\text{ДЦПД}]/[\text{МА}]$.

Если первое слагаемое уравнения (5) обозначить через a , второе — через b , то приведенное уравнение примет вид $v/[M_2] = a[M_2] + b$.

Из графической зависимости $v/[M_2]$ от $[M_2]$ (рис. 4) при различных F найдены значения a — тангенс угла наклона и b — отрезок, отсекаемый на оси ординат. Если $a/b = f$, то $2f/K_p = k_{1c}/k_{12}F + k_{2c}/k_{21}$ (6).

Полученные значения a , b , f , $2f/K_p$ при различных F представлены в табл. 4.

Таблица 4

Данные для определения значений $k_{1C}k_{12}$ и $k_{2C}k_{21}$

$F = [M_1] : [M_2]$	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^5$	$f = a/b$	$2f/K_p$	$F = [M_1] : [M_2]$	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^5$	$f = a/b$	$2f/K_p$
0,538	0,08	0,025	3,2	106,6	1,500	0,34	0,025	13,6	453,3
0,666	0,14	0,025	5,6	186,6	2,333	0,46	0,025	18,4	613,3
1,000	0,23	0,025	9,2	306,6					

Графическая обработка уравнения (6) представлена на рис. 5, где $k_{1C}/k_{12} = \tan \alpha$, а k_{2C}/k_{21} — отрезок на оси ординат: $k_{1C}/k_{12} = 300$ и $k_{2C}/k_{21} = 50$.

Найденные отношения констант скоростей присоединения КПЗ и свободных мономеров к одноименным радикалам настолько велики, что можно предположить комплексный механизм чередующейся сополимеризации ДЦПД с МА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gaylord N. G., Deshpande A. B. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 2, p. 522; J. Macromol. Sci. A, 1977, v. 11, № 10, p. 1795.
2. Rätzsch M., Arnold M., Hoyer R. Plaste und Katschuk, 1977, B. 24, № 11, S. 731.
3. Халилова З. И., Раев З. М., Агаев У. Х. Азерб. хим. журн., 1975, № 2, с. 73.
4. Раев З. М., Садых-заде С. И., Брыксина Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 1, с. 8.
5. Cesca S., Roogero A., Rassarini N. Chimie et industrie. 1973, v. 55, № 5, p. 403.
6. Ketelaar J. A. A., Stolpe C., Goudsmit A., Dzcuwas W. Recueil trav. chim., 1952, v. 71, № 10, p. 1104.
7. Jaacks V. V. Makromolek. Chem., 1972, B. 161, № 1, S. 161.
8. Seiner J. A., Litt M. H. Macromolecules, 1971, v. 4, № 3, p. 308.
9. Georgiev G. S., Zubov V. P. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 2, p. 93.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию
3.IX.1984

COMPLEX-RADICAL COPOLYMERIZATION OF DICYCLOPENTADIENE
WITH MALEIC ANHYDRIDE

Rzaeva Z. I., Medyakova L. V., Agaev U. Kh.

Summary

Radical copolymerization of dicyclopentadiene with maleic anhydride has been studied. The formation of intermediate products — intermolecular donor-acceptor complexes having high activity and affecting essentially the regularities of copolymerization was shown. The constants of copolymerization of free and complex-binded monomers were found. The predomination of reactions with participation of complex-binded monomers in elementary acts of chain propagation step was proved quantitatively by kinetic analysis. The «complex» mechanism for alternating copolymerization of dicyclopentadiene with maleic anhydride was proposed.