

УДК 541(49+64):542.952

**КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
N-АЦЕТАТ- И N-ТРИ-*n*-БУТИЛСТАННИЛАЦЕТАТМАЛЕИМИДОВ  
С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ**

**Мамедова С. Г., Рзаев З. М., Медякова Л. В.,  
Рустамов Ф. Б., Аскерова Н. М.**

Выявлены некоторые особенности радикальной сополимеризации пар мономеров N-ацетатмалеимид – стирол, N-трибутилстаннилацетатмалеимид – стирол и N-трибутилстаннилацетатмалеимид-малеиновый ангидрид. Установлено, что реакция первой и третьей пары мономеров проходит на стадии чередующейся сополимеризации по смешанному и комплексному механизмам соответственно, а во второй системе реализуется статистическая сополимеризация. Синтезированные N- и Sn-содержащие карбоксилатные сополимеры обладают антиобрастающей активностью и чувствительностью к УФ-облучению, электронному пучку и рентгеновскому излучению.

Радикальная полимеризация и сополимеризация производных малеиновой кислоты является объектом исследования многих авторов [1–5], главным образом в связи с возможностью получения на их основе полимерных материалов с комплексом специфических свойств.

Однако в литературе мало сведений относительно изучения влияния функциональных групп различной природы на закономерности комплексно-радикальной сополимеризации производных малеиновой кислоты, в частности N- и Sn-содержащих карбоксилатных мономеров.

В настоящей работе рассматриваются синтез N- и Sn-содержащих сополимеров, исследование закономерностей комплексно-радикальной сополимеризации производных малеиновой кислоты и создание новых представителей биостойких и чувствительных к различным видам излучения полимерных материалов.

N-Ацетатмалеимид (I) получали по известной методике [6] из N-метоксикарбонилмалеимида и  $\alpha$ -аминоуксусной кислоты с последующей перекристаллизацией смесью этилового эфира уксусной кислоты и петролейного эфира (1:1). Соединение представляет собой белое порошкообразное вещество, растворимое в полярных растворителях, т. пл. 379,5–380 К. N-Три-*n*-бутилстаннилацетатмалеимид (II) получали путем взаимодействия  $\text{NH}_2\text{CH}_2-\text{COOSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , представляющего собой продукт реакции  $\alpha$ -аминоуксусной кислоты и гексабутилдиастаноксана и имеющего т. пл. 413 К, с малеиновым ангидридом (МА). Соединение II низкотепловое воскоподобное вещество с т. пл. 322 К, растворимое в ароматических углеводородах.

МА очищали перекристаллизацией из бензольного раствора с последующей вакуумной перегонкой в вакууме; т. пл. 325,8 К. Стирол отмывали от ингибитора, высушивали и перегоняли под вакуумом; т. кип. 298,4 К/0,666 кПа,  $d_4^{20}$  0,9058,  $n_D^{20}$  1,5462.

Спектры ПМР снимали на приборе «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 МГц, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, растворители – дейтерированная уксусная кислота, ДМФА. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 в диапазоне волн 400–3700 см<sup>-1</sup>.

Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрическим методом по начальным скоростям до степени превращения 5–10%.

Сополимеризацию соединения I со стиролом и соединения II со стиролом и МА проводили в среде ДМФА в присутствии инициатора ДАК (0,2%) при 343 К. Продукты реакции выделяли в первой системе переосаждением ацетоном, во второй – бензolem, многократно промывали осадителем и диэтиловым эфиром, после чего высушивали под вакуумом при 313 К до постоянной массы. Сополимеры растворимы в полярных растворителях и имеют следующие характеристики. Сополимер I – стирол: т. пл. 465–467 К,  $[\eta]$  в ДМФА при 298 К 0,19 дл/г. Сополимер II – стирол: т. размягч. 471–473 К,  $[\eta]$  в ДМФА при 298 К 0,16 дл/г. Сополимер II – МА: т. размягч. 528–530 К,  $[\eta]$  в ДМФА при 298 К 0,11 дл/г, кислотное число 204,8 мг КОН/г.

Таблица 1

**Радикальная сополимеризация соединения I ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ )  
(Растворитель ДМФА, инициатор ДАК (0,2%),  $[M]=1,859$  моль/л,  $[ДМФА]:[M]=4,0$ ,  
продолжительность реакции 90 ч, 343 К)**

Содержание сомономера, мол. %	[N]*, %	Состав сополимера, мол. %		$\eta = \frac{F(i-1)/f}{\alpha + F^2/f}$	$\xi = \frac{F^2/f}{\alpha + F^2/f}$
		[m <sub>1</sub> ]	[m <sub>2</sub> ]		
[M <sub>1</sub> ]	[M <sub>2</sub> ]				
30	70	4,98	46,11	53,89	-0,059
40	60	4,85	47,22	52,78	-0,052
50	50	5,15	49,54	50,46	-0,009
60	40	5,84	52,13	47,87	0,040
70	30	6,51	53,33	46,67	0,050

\* Вычислено для чередующегося сополимера состава 1:1, %: С 64,87, Н 5,05, N 5,40.

\*\* Здесь и в табл. 2  $F=[M_1]/[M_2]$ ,  $f=[m_1]/[m_2]$ ,  $\alpha = \sqrt{F_{\min} F_{\max}}$ .

Таблица 2

**Радикальная сополимеризация соединения II ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ ) и МА ( $M_2'$ )  
(Растворитель бензол, инициатор ДАК (0,2%), 343 К)**

Содержание сомономера, мол. %	[Sn]*, %	Состав сополимера, мол. %			$\xi = \frac{F^2/f}{\alpha + F^2/f}$	$\eta = \frac{F(i-1)/f}{\alpha + F^2/f}$
		[m <sub>1</sub> ]	[m <sub>2</sub> ]	[m <sub>2'</sub> ]		
[M <sub>2</sub> ]	[M <sub>2'</sub> ]					
80		8,56	10,30	89,70		0,2442
70		9,91	12,19	87,81		0,4393
60		11,02	14,13	85,87		0,6115
50		12,12	16,14	83,86		0,756
	80	22,1	51,23		48,76	0,21099
	60	22,3	52,66		47,33	0,64326
	50	22,6	54,75		45,24	0,78892
	40	23,09	58,55		41,44	0,8781
	20	23,28	59,94		40,06	0,9797

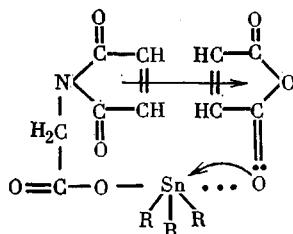
\* Вычислено для чередующегося сополимера соединение II с МА состава 1:1, %. С 48,74, Н 6,13, Sn 21,89, N 2,5.

Соединение I в силу симметричности строения, пространственных факторов и высокой положительной полярности винильной группы не образует гомополимеров в присутствии радикальных инициаторов, но довольно легко сополимеризуется с электронодонорным мономером — стиролом. Данные по радикальной сополимеризации соединения I со стиролом представлены в табл. 1. Видно, что изменение состава реакционной смеси не значительно влияет на состав сополимера, соотношение мономерных звеньев в котором близко к единице.

Введение в молекулу соединения I электроноакцепторной —Sn(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> группы, обладающей сильным положительным индукционным эффектом, приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле таким образом, что соединение II в отличие от мономера I проявляет большую склонность к гомополимеризации по радикальному механизму, а его сополимеризация со стиролом приводит к образованию статистического сополимера. В результате сополимеризации соединения II с электроноакцепторным мономером МА образуется продукт регулярно чередующегося строения (табл. 2).

В спектрах ПМР мономерных систем I — стирол и II — МА наблюдается смещение хим. сдвигов протонов групп —CH=CH электроноакцепторных мономеров в сильное поле от 6,25 до 6,0 м.д. (I) и от 7,09 до 7,04 м.д. (МА). Графическая обработка этих результатов с применением уравнения Кетелаара [7] позволила вычислить константы равновесия образования комплексов ( $K_p$ ), которые соответственно равны  $0,21 \pm 0,002$  и  $0,005 \pm 0,001$  л/моль.

Низкое значение  $K_p$  для комплекса соединение II...МА можно объяснить влиянием пентакоординированного олова на электронодонорность кратной связи имидного цикла, что подтверждается наблюдаемым смещением в ИК-спектре смеси мономеров полос поглощения Sn—C и C=O связей ( $\nu_{Sn-C}$  535 и  $\nu_{C=O}$  1625  $\text{см}^{-1}$ ). В спектрах свободных мономеров эти полосы появляются в области 505 и 1596  $\text{см}^{-1}$  соответственно.



Константы сополимеризации свободных мономерных единиц соединений I, II со стиролом и МА, определенные методом Келена – Тюдеша [8] по данным элементного анализа (табл. 1 и 2), соответственно равны  $r_1 = -0,11$ ,  $r_2 = 0,09$  (I – стирол),  $r_1 = 0,004$ ,  $r_2 = 1,65$  (II – стирол),  $r_1 = 0,16$ ,  $r_2 = 0,02$  (II – МА).

Полученные результаты позволяют предположить одновременное участие комплексов с переносом заряда (КПЗ) в элементарных актах роста цепи и трактовать данные чередующейся сополимеризации с помощью схемы, включающей как присоединение свободных мономеров, так и их комплексов к макрорадикалам для случая, когда один из мономеров не способен к гомополимеризации.

Использование уравнения Зайнера – Литта [9] при известных значениях  $r_1$  и  $r_2$  позволило произвести учет влияния комплексообразования на константы сополимеризации стирола с комплексами соединение I...стирол и стирол...соединение I ( $r_{2c}=0,01$ ,  $r_{2c_1}=0,011$ ,  $r_{2c_2}=0,09$ ) и соединение II комплексами II...МА и МА...II ( $r_{1c}=0,005$ ,  $r_{1c_1}=0,022$ ,  $r_{1c_2}=0,07$ ).

В результате проведенных кинетических исследований из логарифмических зависимостей скорости сополимеризации от концентрации и суммарной концентрации мономеров определены порядки по инициатору  $n$  и мономерам  $m$ :  $n=0,51$  и  $m=1,72$  (I – стирол) и  $n=0,52$ ,  $m=1,50$  (II – МА), эффективные энергии активации  $E_a=76,6$  кДж (I – стирол),  $E_a=67,0$  кДж (II – МА), которые несколько ниже, чем для обычных радикальных процессов без участия КПЗ.

Характер зависимостей скорости сополимеризации от состава реакционной смеси неодинаков: для систем соединение I – стирол и соединение II – МА кривые проходят через  $v_{\max}$ , причем в первом случае разбавление реакционной смеси приводит к смещению значения  $v_{\max}$  по оси абсцисс от 55 до 48 мол. % мономера I (рис. 1); для второй системы положение  $v_{\max}$  не изменяется и наблюдается при эквимольном соотношении мономеров (рис. 2), а для системы соединение II – стирол имеет место monotонное уменьшение скорости сополимеризации с увеличением содержания соединения II в мономерной смеси (рис. 2).

Различие в ходе кинетических кривых обусловлено характером сополимеризации в исследуемых системах: экстремальный характер кривых присущ чередующейся сополимеризации, которая реализуется в системах мономер I – стирол и мономер II – МА, а обычная зависимость скорости от состава реакционной смеси – статистической сополимеризации соединения II со стиролом.

Так как мономер I в данных условиях не образует гомополимеров, а соединение II вступает в гомополимеризацию очень плохо, то в системе мономер I – стирол возможны элементарные реакции роста с участием свободных и комплексно-связанных мономеров, а в системе соединение II – МА могут реализоваться в основном реакции макрорадикалов с комплексом соединение II...МА. По-видимому, это обусловлено более высо-

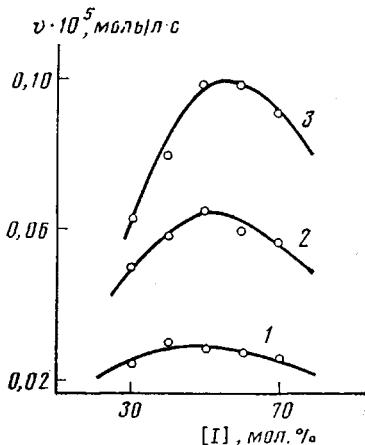


Рис. 1

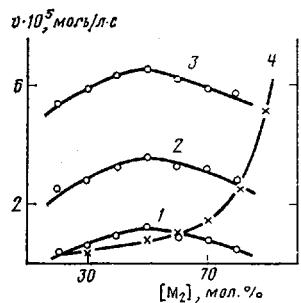


Рис. 2

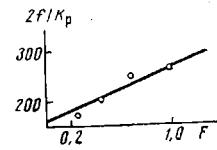


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации соединений I со стиролом от состава реакционной смеси при суммарной концентрации мономеров  $[M]=1,0$  (1); 1,6 (2) и 2,0 моль/л (3)

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации соединения II с MA ( $M_2$ ) (1–3) и стиролом ( $M_2$ ) (4) от состава реакционной смеси при суммарной концентрации мономеров  $[M]=1,0$  (1); 2,0 (2); 3,0 (3) и 1,08 моль/л (4)

Рис. 3. Зависимость  $F=[M_1]/[M_2]$  от  $2f/K_p$  в чередующейся сополимеризации соединения II с MA для определения  $\beta_1=k_{2c}/k_{21}$  и  $\beta_2=k_{1c}/k_{12}$

кой упорядоченностью последнего комплекса по сравнению с комплексом соединение I...стирол.

Для количественной оценки участия комплексно-связанных мономеров в реакциях роста цепи был применен кинетический метод, основанный на общих принципах чередующейся сополимеризации [10], позволивший определить отношения констант скорости присоединения комплексно-связанного и свободного мономера к одноименному макрорадикалу ( $\beta_1=k_{2c}/k_{2d}$  и  $\beta_2=k_{1c}/k_{1d}$ ), а также отношение констант скорости перекрестного роста цепи ( $\alpha=k_{2d}/k_{1d}$ ).

Для системы соединение II – MA  $\beta_1=160,0$  и  $\beta_2=85,7$  (рис. 3), т. е. КПЗ гораздо активнее свободных мономеров в реакциях с одноименными макрорадикалами, что позволяет предложить комплексный механизм реакции роста цепи в чередующейся сополимеризации соединения II с MA.

Чередующаяся сополимеризация соединения I со стиролом охарактеризована следующими параметрами:  $\alpha=0,52$  (т. е. из реакций свободно-мономерного присоединения доминирующими являются реакции присоединения свободного мономера I к стирольному радикалу),  $\beta_1=9,07$  и  $\beta_2=1,54$ .

Из сопоставления значений  $\alpha=0,52$  и  $\beta_2=1,54$  видно, что константа скорости присоединения комплексно-связанного мономера I к макрорадикалу с концевым стирольным звеном несколько выше константы скорости взаимодействия свободного соединения I с аналогичным радикалом. В случае свободного и комплексно-связанного стирола эта разница очень существенна ( $\beta_1=9,07$ ).

Можно предположить, что чередующаяся сополимеризация мономера I и стирола осуществляется по смешанному механизму, причем из реакций КПЗ с растущим радикалом преобладающими являются реакции комплексно-связанного стирола с соединением I, а из реакций свободномономерного присоединения – свободного мономера I со стирольным радикалом.

Наличие в макромолекулах синтезированных сополимеров реакционноспособных групп позволяет осуществить полимераналогичные превращения под действием гексабутилдистанноксана и создать полимерные биополимеры с регулируемым содержанием биологически активных фрагментов. Так, реакцией сополимера соединение I – стирол и соединение II – MA

с гексабутилдистанноксаном синтезированы новые представители полифункциональных Sn содержащих плёнкообразователей, антиобрастающая активность (скорость «выщелачивания») которых составляет 20–25 мкг/(см<sup>2</sup>·сут). Наибольшую активность проявляет бис-трибутилстанильное производное сополимера соединение I – MA с содержанием Sn 28,2%.

Кроме того, сополимер соединение I – MA и его бис-триалкилстанильные производные благодаря наличию в макромолекулах лабильных пентакоординационных оловоорганических карбоксилатов проявляют чувствительность к УФ-облучению (15–20 см<sup>2</sup>/Дж), электронному пучку (1,2·10<sup>-6</sup>–1,8·10<sup>-6</sup> Кл/см<sup>2</sup>) и рентгеновскому излучению (70–82 мДж/см<sup>2</sup>).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рзаев З. М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку, 1984. С. 158.
2. Рзаев З. М., Гурбанов К. И., Мамедова С. Г., Гусейнов М. М., Шарифов Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 736.
3. Мамедова С. Г., Рзаев З. М., Гурбанов К. И. Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 758.
4. Семчиков Ю. Д., Щербаков В. И., Хеватова Н. Л., Столярова Н. Б., Дьячковская О. С., Разувалев Г. А. Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 22. № 7. С. 516.
5. Яковлев С. А., Хёргинг З., Вагнер Т., Яр В., Ульбрихт И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 30.
6. Keller O., Rudinger J. // Hevl. chim. acta. 1975. V. 58. № 63. P. 531.
7. Ketelaar J. A. A. // Rev. trav. chim. 1952. V. 71. P. 1104.
8. Kelen T., Tudos F. J. // Macromolec. Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
9. Seiner J. A., Litt M. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 308.
10. 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  
31.III.1986

#### COMPLEX-RADICAL COPOLYMERIZATION OF N-ACETATE AND N-TRI-n-BUTYLSTANNYLACETATE MALIMIDES WITH VINYL MONOMERS

Mamedova S. G., Rzaev Z. M., Medyakova L. V.,  
Rustamov F. B., Askerova N. M.

#### Summary

Some features of radical copolymerization of N-acetate malimide – styrene, N-tri-butylstannylacetate malimide – styrene and N-tri-butylstannylacetate malimide – maleic anhydride monomer pairs have been elucidated. Copolymerization of the first and third pairs is shown to proceed as alternating one following the mixed and complex mechanisms correspondently, while in the second system the random copolymerization is realized. Synthesized N- and Sn-containing carboxylate copolymers have the antiovergrown activity and sensitivity to UV-irradiation, electronic beam and X-ray irradiation.