ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIX *1987* *№ 2*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+515) : 547.563

РАДИКАЛЬНАЯ ЧЕРЕДУЮЩАЯСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Рзаев З. М., Байрамов М. Р., Алиев С. М., Мамедова С. Г., Ибрагимова М. Д., Джафаров Р. В., Алиева С. Г.

Известно, что непредельные эпоксидные мономеры, такие как винил-, аллилглицидиловые эфиры и 4-метил-4,5-эпоксипентен-1 легко вступают в радикальную сополимеризацию с малеиновым ангидридом (МА) и образуют чередующиеся сополимеры с эпокси- и ангидридной группами в цепи [1–5].

В данном сообщении рассматриваются закономерности радикальной сополимеризации глицидилового эфира *n*-изопропенилфенола (**ГЭПИФ**) с МА, обусловленные вкладом комплексов с переносом заряда в механизм реакции роста макромолекулярной цепи.

ГЭПИФ, синтезированный реакцией *n*-изопропенилфенола с эпихлоргидрином по методикам [6, 7], характеризовался следующими константами: т. кип. 118–119/106,6 Па, т. пл. 45°, степень чистоты 99,9% (по данным ГЖХ).

Сополимеризацию ГЭПИФ и МА проводили в дилатометре в атмосфере аргона в среде бензола в присутствии ДАК. Полученные сополимеры переосаждали из метилэтилкетонового раствора метанолом и высушивали в вакууме при 20°. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа и потенциометрического титрования ангидридных групп в сополимерах.

ПМР-спектры снимали на приборе «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 МГц, растворитель МЭК.

Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрическим методом.

Для определения реакционноспособности мономеров использовали графический метод Файнемана — Росса. Состав сополимеров, полученных при различных соотношениях и постоянной концентрации исходных мономеров, определяли хроматографическим анализом и потенциометрическим титрованием. Результаты приведены в таблице. Полученные из графической зависимости $(M_1/M_2)^2/(m_1/m_2) \rightarrow (M_1/M_2)/(m_1/m_2)[(m_1/m_2)-1]$ значения $r_1=0{,}003$ (ГЭПИФ) и $r_2=0{,}002$ (МА) свидетельствуют о склонности мономеров к чередующейся сополимеризации.

По схеме Алфрея — Прайса рассчитаны значения параметров поляр-

Сополимеризация ГЭПИФ (M_1) с МА (M_2) в среде бензола при 60°
([М] = 0,4 моль/л, [ДАК] = 0,1%)

Состав исходной смеси, мол.%		Выход сополимера, %	Кислотное число, мг КОН/г	Состав сополимера, мол.%	
M_1	M_2			m_1	m_2
89,98	10,02	2,0	385	50,80	49,20
69,99	30,01	4,2	388	50,14	49,86
49,99	50,01	7,0	390	50,02	49,98
31,01	69,99	4,6	393	49,88	50,12
10,02	89,98	2,4	395	49,72	50,28

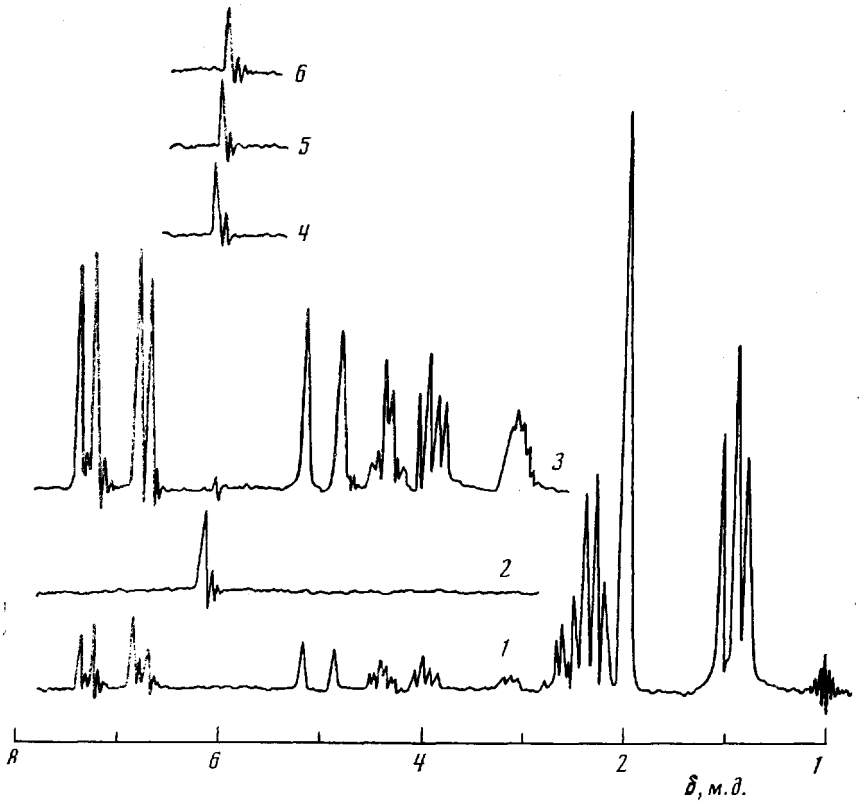

Рис. 1. ПМР-спектры ГЭПИФ (*1*), МА (*2*) и их смеси в МЭК (*3–6*). [ГЭПИФ]:[МА]= =25 (*3*), 20 (*4*), 15 (*5*) и 10 (*6*)

ности e_1 и удельной активности Q_1 для ГЭПИФ, которые соответственно равны −1,17 и 0,04.

Таким образом, результаты исследований по сополимеризации ГЭПИФ с МА показали, что независимо от соотношений исходных мономеров в данных условиях реакции образуется сополимер с высокой степенью чередования звеньев мономеров.

Константа равновесия K_p для донорно-акцепторного комплекса была получена посредством ПМР-измерений химических сдвигов (рис. 1).

Значение K_p=0,14 л/моль найдено по уравнению Бенеши — Гильдебранда — Кетелаара из графической зависимости $1/\Delta \rightarrow 1/[Д]$ и было использовано в кинетическом методе определения количественного вклада присоединения свободных мономеров и их донорно-акцепторных комплексов в реакцию роста цепи при чередующейся радикальной сополимеризации между исследуемыми парами мономеров [8].

Метод основан на определении положений максимума на кривой зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси при различных суммарных концентрациях мономеров [М] (рис. 2).

Изменение положения максимумов скоростей $v_{макс}$ свидетельствует о протекании реакции роста цепи с участием как свободных, так и комплексно-связанных мономеров

$$\sim МА^{\cdot} + ГЭПИФ \xrightarrow{k_{12}} \sim МА^{\cdot}$$

$$\sim ГЭПИФ^{\cdot} + МА \xrightarrow{k_{21}} \sim ГЭПИФ^{\cdot}$$

$$\sim МА^{\cdot} + ГЭПИФ \ldots МА \xrightarrow{k_{1c}} \sim МА - ГЭПИФ - МА^{\cdot}$$

$$\sim ГЭПИФ^{\cdot} + МА \ldots ГЭПИФ \xrightarrow{k_{2c}} \sim ГЭПИФ - МА - ГЭПИФ^{\cdot}$$

Из данных рис. 2 видно, что $v_{макс}$ для разных суммарных концентраций ([М]=1,5; 0,5; 0,4 моль/л) наблюдается при соотношениях исходных мономеров [МА] : [ГЭПИФ]=1,041; 0,960 и 0,905. Определив это отношение для трех различных [М] и подставив указанные данные в выражение

$$a\alpha\beta_1+b\alpha\beta_2+c\alpha+d\beta_1+e\beta_2=f, \qquad (1)$$

получаем нелинейную систему трех уравнений с неизвестными α, β_1, β_2, в которых

$$a=2K_p[А][Д],\ b=K_p([Д]^2-[А][Д]),\ c=[Д],$$

$$d=\frac{K_p[А]^2([Д]-[А])}{[Д]},\ e=2K_p[А]^2,$$

$$f=[А]^2/[Д]$$

Здесь [А] и [Д] — концентрации МА и ГЭПИФ в точке $v_{макс}$

$$(0{,}0192\alpha+0{,}0008)\beta_1+(0{,}010\alpha-0{,}0173)\beta_2+$$
$$+0{,}2100\alpha=0{,}1719 \qquad (2)$$

$$(0{,}0300\alpha+0{,}0006)\beta_1+(0{,}0006\alpha-0{,}0288)\beta_2+$$
$$+0{,}02550\alpha=0{,}2354 \qquad (3)$$

$$(0{,}2699\alpha-0{,}0057)\beta_1-(0{,}0053\alpha+0{,}2809)\beta_2+$$
$$+0{,}7350\alpha=0{,}7962 \qquad (4)$$

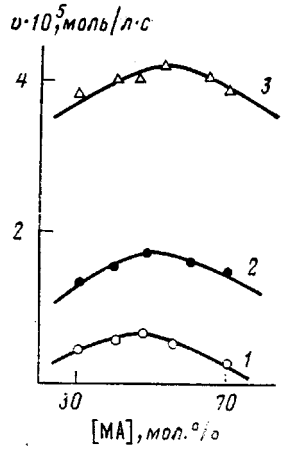

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ГЭПИФ с МА от состава мономерной смеси и суммарной концентрации мономеров. [М]=0,4 (*1*); 0,5 (*2*) и 1,5 моль/л (*3*)

Решение их аналитическим методом приводит к получению кубического уравнения $1379{,}31\alpha^3-5920{,}27\alpha^2-90781{,}96\alpha=884{,}08$, отсюда $\alpha=k_{21}/k_{12}=10{,}53$.

Подставляя полученное значение α в выражения (2)—(4), получили систему уравнений, которые были обработаны методом наименьших квадратов и решение последующих уравнений с двумя неизвестными дает значения

$$\beta_1=\frac{k_{1c}}{k_{12}}=15{,}48 \text{ и } \beta_2=\frac{k_{2c}}{k_{21}}=109$$

Полученнные значения $\beta_1>1$ и $\beta_2>1$ свидетельствуют о том, что образовавшийся радикал роста независимо от природы концевого звена предпочтительно присоединяет комплексно-связанные мономеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рзаев З. М., Джафаров Р. В.* Высокомолек. соед. А. 1977, т. 19, № 6, с. 539.
2. *Рзаев З. М., Рустамов Ф. Б.* Высокомолек. соед. Б. 1977, т. 19, № 8, с. 576.
3. *Рзаев З. М., Джафаров Р. В., Ибрагимова Д. С., Мастерова М. Н., Зубов В. П.* Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 728.
4. *Рзаев Э. М., Зейналов И. П., Мамедова С. Г., Медякова Л. В.* Высокомолек. соед. Б. 1983, т. 26, № 2, с. 111.
5. *Рзаев З. М., Гурбанов К. И., Мамедова С. Г., Гусейнова М. М., Шарифов Г. С.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 736.
6. *Алиев С. М., Исмайлов Р. Г., Байрамов М. Р.* Азерб. хим. журн., 1967, № 5, с. 56.
7. *Алиев С. М., Байрамов М. Р., Алиев С. А., Аббасов М. А.* Журн. орган. химии, 1972, т. 8, № 3, с. 561.
8. *Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1608.

Институт хлорорганического синтеза АН АзССР

Азербайджанский государственный университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 4.II.1986