

УДК 541(64+127):547.538.141

КИНЕТИКА ТРОЙНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛПРОПИОНАТА, МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И СТИРОЛА

© 1994 г. О. Г. Акперов*, Т. Г. Ханларов*,

Э. О. Акперов**, Ф. М. Насиров**

*Бакинский государственный университет
370145 Баку, ул. З. Халилова, 23**Институт теоретических проблем химической технологии
370143 Баку, пр. Азизбекова, 29

Поступила в редакцию 08.09.93 г.

Изучена кинетика тройной сополимеризации аллилпропионата, малеинового ангидрида и стирола и предложен возможный механизм этой реакции. Установлено, что при эквимолярном соотношении мономеров, а также при избытке малеинового ангидрида и стирола подавляются деградационная передача цепи по аллильной группе. При избытке аллилпропионата процесс тройной сополимеризации приобретает "аллильный" характер.

Полимеризующиеся системы с участием аллильных соединений характеризуются наличием деградационной передачи через аллильный мономер. Скорость, а также средняя степень полимеризации в таких системах во много определяются тем, насколько подавляется деградационная передача в зависимости от состава полимеризующейся системы и условий реакции. Ранее установлено [1], что при радикальной бинарной сополимеризации ряда аллильных мономеров с малеиновым ангидридом (МА) не наблюдается подавления деградационной передачи, хотя реакция сопровождается донорно-акцепторным взаимодействием сомономеров, в результате чего образуются регулярно-чередующиеся относительно невысокомолекулярные сополимеры эквимолярного состава. Возможность образования тройных сополимеров с высокой молекулярной массой ($[\eta] = 0.7 - 0.75$ дL/g) при радикальной тройной сополимеризации аллиловых эфиров, МА и стирола установлена нами ранее [2].

Представляет интерес изучение следующего вопроса: является ли образование сополимеров с высокой ММ результатом подавления деградационной передачи при введении второго донорного мономера в систему аллильный мономер (донор)-МА (акцептор)? С целью выяснения этого вопроса, а также для выявления возможных особенностей механизма реакции была исследована кинетика тройной радикальной сополимеризации аллилпропионата (АП), МА и стирола в присутствии ДАК в среде уксусного ангидрида. Кинетику изучали дилатометрическим способом. Значения коэффициентов контракции определяли для каждого конкретного случая в зависимости от состава исходной мономерной смеси и полученного сополимера.

На рис. 1 представлены графические зависимости $\lg w = f(\lg[I])$ для различных молярных соотношений мономеров, полученные обработкой кривых тройной сополимеризации при различных концентрациях ДАК.

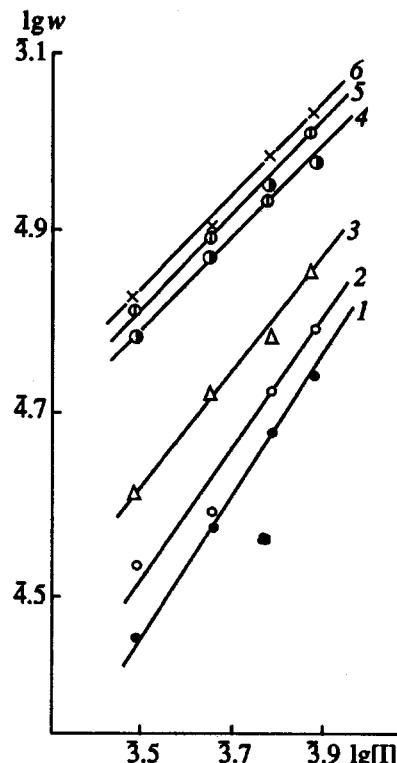


Рис. 1. Порядки скорости сополимеризации по концентрации инициатора при $[MA] : [стирол] : [АП] = 1 : 1 : 4$ (1), $1 : 1 : 3$ (2); $1 : 1 : 2$ (3); $1 : 2 : 1$ (4); $1 : 1 : 1$ (5) и $2 : 1 : 1$ (6). Суммарная концентрация мономеров $c = 4.0$ моль/л, 70°C .

Значения скорости и эффективности инициирования f при различных молярных соотношениях МА : стирол : АП ($[I_2] = 4.0 \times 10^{-4}$, [ДАК] = 6.2×10^{-3} моль/л)

[МА] : [стирол] : [АП]	τ , мин	$w_n \times 10^7$, моль/л с	f
1 : 1 : 1	41	3.21	0.45
2 : 1 : 1	36	3.92	0.52
1 : 2 : 1	40	3.27	0.44
1 : 1 : 2	46	2.88	0.41
Уксусный ангидрид	34	4.1	0.60

Как видно из приведенных ниже данных, при эквимолярном соотношении мономеров, а также при избытке МА и стирола наблюдается практически половинный порядок по концентрации инициатора, что свидетельствует о подавлении деградационной передачи через аллильный компонент при указанных молярных соотношениях:

[МА] : [стирол] : [АП] Порядок реакции по ДАК

1 : 1 : 4	0.85
1 : 1 : 3	0.80
1 : 1 : 2	0.65
1 : 1 : 1	0.55
1 : 2 : 1	0.53
2 : 1 : 1	0.50

С увеличением молярного количества аллильного мономера порядок по инициатору постепенно возрастает, достигая 0.85 при [МА] : [стирол] : [АП] = 1 : 1 : 4. Это указывает на то, что при избытке аллильного мономера тройная сополимеризация приобретает "аллильный" характер, при котором доминирующим способом обрыва кинетической цепи является деградационная передача аллильным мономером. Дополнительным под-

тверждением этого является уменьшение выхода и характеристической вязкости тройных сополимеров с увеличением молярного количества аллильного мономера.

Значения константы распада ДАК при различных исходных соотношениях мономеров, а также в чистом растворителе, определенные по известной методике (3), основанной на измерении объема выделившегося азота при разложении ДАК, приведены ниже.

[МА] : [стирол] : [АП]	$k_{\text{расп}} \times 10^5$, с ⁻¹	1.2	1.1	2.1	1.1	1.2
		5.76	6.08	6.00	5.66	

Величина $k_{\text{расп}}$ в чистом растворителе составляет 5.51.

Результаты показывают, что хотя значения константы распада ДАК в исследуемой полимеризующейся системе несколько выше, чем в чистом растворителе, они практически не зависят от молярного соотношения сомономеров в исходной смеси.

С использованием метода акцептора радикалов [4], нами определена скорость инициирования радикальной тройной сополимеризации АП, МА и стирола в присутствии ДАК. Ингибитором служил иод, эффективно тормозящий реакцию сополимеризации. Скорость инициирования рассчитывали по формуле

$$w_n = \frac{2 [I_2]}{\tau}.$$

Как следует из таблицы, выявить какую-либо корреляцию между составом исходной мономерной смеси и значениями скорости инициирования и эффективности инициатора трудно, хотя с изменением молярного соотношения сомономеров наблюдается изменение указанных кинетических параметров.

Скорость и эффективность инициирования в полимеризующейся системе несколько ниже, чем в чистом растворителе, что связано, по-видимому, с возможными побочными реакциями с участием мономеров и образующихся радикалов, приводящими к гибели первичных радикалов.

Одним из характерных показателей полимеризации аллильных мономеров является, как известно, нулевой порядок по концентрации мономера, по которому можно судить о наличии деградационной передачи в системе. Представлялось интересным определение для исследованной системы порядка реакции по концентрациям отдельных мономеров. К сожалению, определить это нам не удалось, из-за нелинейного характера зависимости скорости тройной сополимеризации от концентрации каждого из мономеров в отдельности, в связи с чем мы ограничились определением эффективного порядка скорости по суммарной концентрации мономеров при их различных молярных соотношениях (рис. 2). Полученные

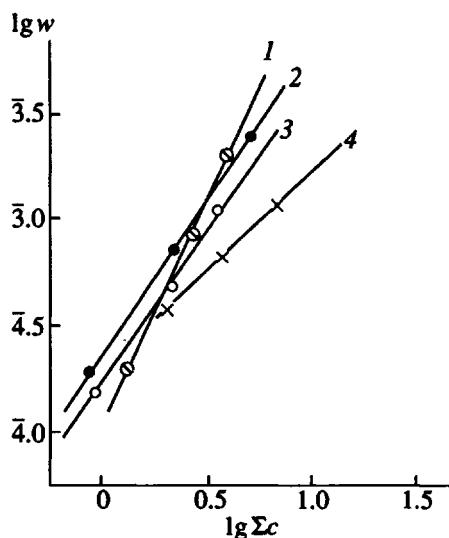


Рис. 2. Порядок скорости по суммарной концентрации мономеров с при [МА] : [стирол] : [АП] = 1 : 1 : 1 (1); 1 : 2 : 1 (2); 2 : 1 : 1 (3) и 1 : 1 : 2 (4). [ДАК] = 6.2×10^{-3} моль/л, 70°C.

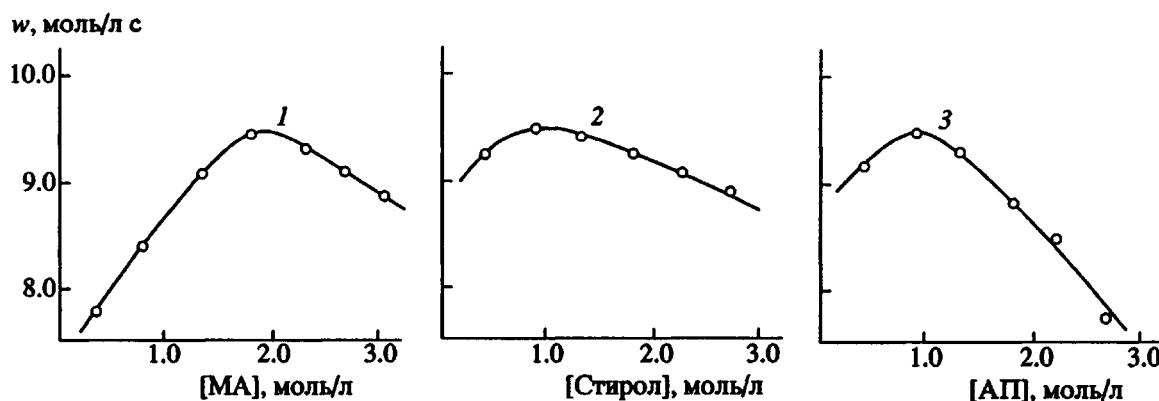


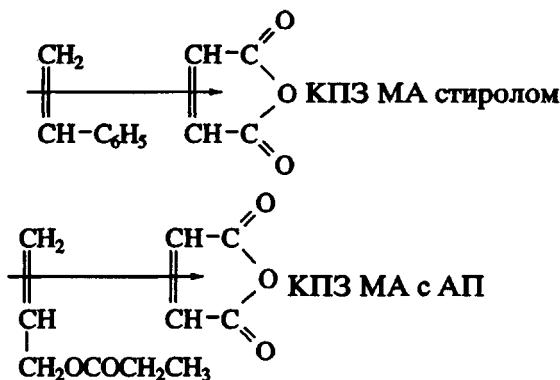
Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации от концентрации МА (1), стирола (2) и АП (3) при $[ДАК] = 6.2 \times 10^{-3}$ моль/л и 70°C . Концентрация других сомономеров: 1 - [стирол] = [АП] = 0.9 моль/л; 2 - [МА] = 1.2, [АП] = 0.9 моль/л; 3 - [МА] = 1.8, [стирол] = 0.9 моль/л.

результаты оказались несколько неожиданными: эффективный порядок по суммарной концентрации мономеров, определенный по начальным концентрациям, зависит от молярного соотношения мономеров и колеблется в пределах 1.0 - 2.0. Это, возможно, связано с эффектом комплексообразования в исследуемой системе и обсуждено ниже.

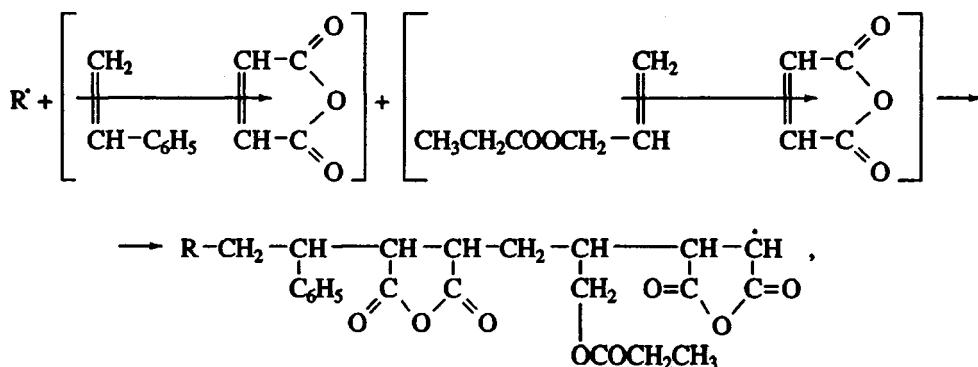
На рис. 3 представлены графические зависимости скорости тройной сополимеризации от концентрации каждого мономера в отдельности. Видно, что эти зависимости выражаются кривыми, имеющими максимум при определенных значениях концентраций мономеров. Сопоставлением концентраций мономеров, соответствующих максимумам на графиках, установлено, что максимум скорости сополимеризации наблюдается при $[МА] : [стирол] : [АП] = 2 : 1 : 1$. Это позволяет сделать предположение о комплексообразовании между сомономерами в полимеризующейся системе. Если учесть, что в изученной системе МА является сильным акцептором, а стирол и АП - донорами, то образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) типа МА ... стирол и МА ... АП вполне реально. Следует отметить, что образование указанных молекулярных комплексов зафиксировано при бинарной радикальной сополимеризации МА со стиролом [5] и с ал-

лиловыми эфирами [6], а константы комплексообразования, определенные методами УФ- и ЯМР-спектроскопии, имеют значения для КПЗ МА со стиролом и АП 0.28 - 0.38 и 0.119 л/моль соответственно.

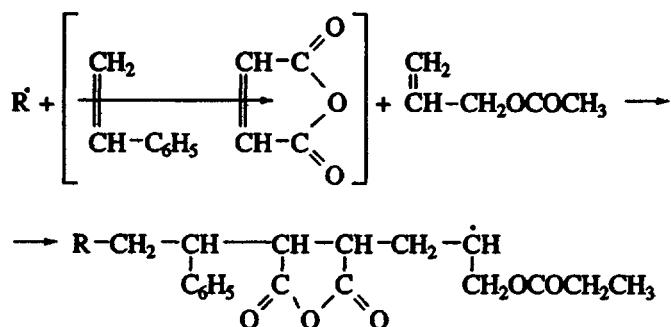
Таким образом, можно допустить участие двух комплексомеров в элементарных актах тройной радикальной сополимеризации МА, стирола и АП



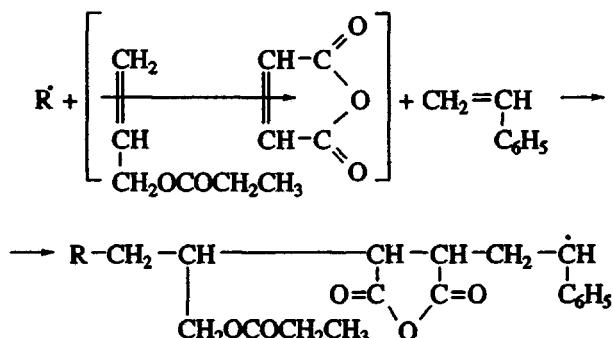
Особенностью изученной системы является то, что из трех сомономеров ни МА, ни АП в условиях тройной сополимеризации не гомополимеризуются. Тогда можно полагать, что рост цепи осуществляется либо путем последовательного присоединения двух комплексомеров



либо присоединением молекулы второго донора к комплексомеру



или



Очевидно, что реализация каждого из этих вариантов зависит от содержания сомономеров в исходной смеси; при избытке акцептора (МА) наиболее вероятным является первый вариант, а при избытке доноров (стирол и АП) – второй вариант.

Предположение о двух вариантах роста хорошо согласуется с экспериментально установленным фактом о зависимости порядка реакции по суммарной концентрации мономеров от молярного соотношения последних.

Действительно, при $[\text{МА}] : [\text{стирол}] : [\text{АП}] = 2 : 1 : 1$ (избыток акцептора) сополимеризация идет по первому варианту и ее можно рассматривать, как псевдогомополимеризацию образующихся комплексомеров. Практически первый порядок по суммарной концентрации мономеров не отличается от порядка по мономеру при обычно инициированной гомополимеризации винильных мономеров. При избытке доноров комплексомер и молекулы донора ведут себя, как отдельные сомономеры, и суммарный порядок повышается.

Уменьшение же общего порядка по мономерам при избытке только АП, видимо, связано с развитием деградационной передачи, приводящей к резкому уменьшению порядка по концентрации аллильного мономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акперов О.Г., Зубов В.П., Мастерова М.Н., Гасанов Р.Г. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2413.
2. Akberov O.H., Akberov E.O. 2 nd, Turkey-Azerbaijan Polymer Symp. Ankara, 1992. P. 74.
3. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
4. Денисов Е.Г. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978.
5. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку: Элм, 1984.
6. Акперов О.Г. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИХТ им. М.В. Ломоносова, 1988.

Kinetics of Radical Terpolymerization of Allyl Propionate with Maleic Anhydride and Styrene

O. G. Akperov*, T. G. Khanlarov, E. O. Akperov, and F. M. Nasirov**

*Rasul-zade State University,
ul. Z. Khalilova 23, Baku, 370145 Azerbaijan

**Institute of Theoretical Problems of Chemical Technology,
pr. Azizbekova 29, Baku, 370143 Azerbaijan

Abstract – Kinetics of terpolymerization of allyl propionate with maleic anhydride and styrene was studied and the possible mechanism was suggested. At equimolar ratio of monomers and excess of MA and St the degradative chain transfer to the allyl group was suppressed. At excess of allyl propionate the process of terpolymerization acquires an “allylic” character.