

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1999, том 41, № 5, с. 877–880

УДК 541.64.547.316.6

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНА-1,5,9 С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

© 1999 г. Л. В. Медякова, А. С. Мамедов, С. А. Рзаева, С. Б. Бабаев,
А. Д. Дунямалиев, Н. Ю. Лезгиев

Институт полимерных материалов Академии наук Азербайджана
373204 Сумгайыт, ул. Самеда Вургуна, 124

Поступила в редакцию 31.03.98 г.

Принята в печать 04.11.98 г.

Исследована сополимеризация циклододекатриена-1,5,9 (смесь *транс*-*транс*-*транс*- и *цис*-*транс*-*транс*-изомерных форм) с малеиновым ангидридом в диоксане в присутствии пероксида бензоила. На основании данных ИК-спектров установлено, что сополимеризации предшествует частичная пространственная изомеризация молекул циклододекатриена из *транс*-формы в *цис*-форму. Выдвинуто предположение, что образование ненасыщенного чередующегося сополимера состава, близкого к 1 : 2, происходит по механизму циклосополимеризации с участием в элементарных актах роста межмолекулярного комплекса циклододекатриена с малеиновым ангидридом.

Изучению особенностей строения циклододекатриена-1,5,9, его *цис*-*транс*-изомеризации в присутствии различных инициирующих и катализирующих систем, а также скелетной изомеризации в ди- и трициклические соединения посвящены многие исследования [1–3].

Известна [4–8] способность циклододекатриена-1,5,9 к реакциям полимеризации и сополимеризации с виниловыми мономерами, приводящим к образованию полимеров с высокими термомеханическими и электрическими характеристиками.

Цель настоящей работы – определение реакционноспособности циклододекатриена-1,5,9 (ЦДТ) в радикальной сополимеризации с малеиновым ангидридом (МА), изучение кинетических параметров реакции и механизма образования чередующегося сополимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦДТ синтезировали по методике [2] и использовали в виде смеси *транс*-*транс*-*транс*- и *цис*-*транс*-*транс*-изомерных форм с $T_{кип} = 128^\circ/2.664 \text{ кПа}$, $d_4^{20} = 0.8947$, $n_D^{20} = 1.5025$.

МА очищали перекристаллизацией из бензола с последующей возгонкой в вакууме; $T_{пл} = 52.9^\circ\text{C}$.

Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрическим методом на начальных стадиях превращения ($\leq 10\%$). Результаты обрабатывали с учетом коэффициента контракции.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20.

Спектры ПМР записывали на спектрометре "Tesla BS-487B" с рабочей частотой 80 МГц в МЭК.

Сополимеризацию осуществляли в дилатометрах или стеклянных ампулах в среде диоксана в атмосфере азота при 50–70°C в присутствии пероксида бензоила (1.0%). Сополимер выделяли переосаждением из раствора серным эфиром и центрифугированием, промывали несколькими порциями петролейного эфира и сушили в вакууме при 40°C. Сополимер – белый порошкообразный продукт, растворимый в ацетоне, ТГФ и других полярных растворителях; $T_{размягч} = 238^\circ\text{C}$, $[\eta]$ в ацетоне при 25°C равно 0.067 дL/g, кислотное число 603 мг КОН/g.

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

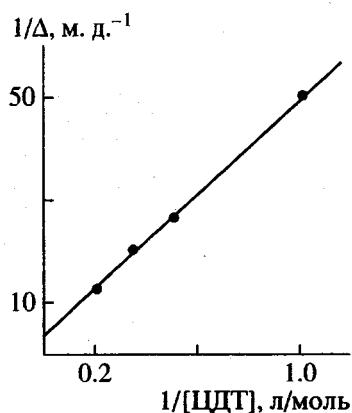


Рис. 1. Графическая зависимость для определения константы комплексообразования K_p MA и ЦДТ: $1/\Delta$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат, $\text{tg}\alpha = 1/\Delta K_p$ (Δ – хим. сдвиг протонов MA), $T = 35^\circ\text{C}$.

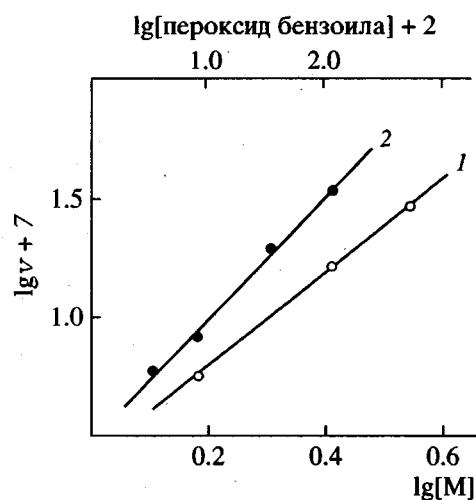


Рис. 2. Логарифмические зависимости начальной скорости сополимеризации ЦДТ и MA от суммарной концентрации мономеров (1) и от концентрации инициатора (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектр ЦДТ характеризуется наличием интенсивной полосы двойной связи *транс*-формы ($\delta_{CH} = 970 \text{ см}^{-1}$) и слабой – *цикло*-формы (955 см^{-1}). Отношение оптических плотностей указанных аналитических полос поглощения составляет $D_{tr}/D_{ci} = 4.48$.

Введение электронодонорного растворителя – диоксана вызывает существенное увеличение этого отношения (7.76), что свидетельствует о частичной изомеризации *цикло*- в *транс*-форму. При добавлении MA к раствору ЦДТ в диоксане на-

блюдается резкое уменьшение отношения D_{tr}/D_{ci} до 1.29 (с учетом вклада *цикло*-формы MA), очевидно, вследствие увеличения содержания *цикло*-формы.

Можно предположить, что процессу сополимеризации предшествует пространственная изомеризация и ориентация молекул ЦДТ в благоприятную форму для вхождения его в цепь макромолекулы.

По данным элементного анализа, потенциометрического титрования и ИК-спектров, состав сополимера ЦДТ–MA в довольно широком интервале составов реакционных смесей остается постоянным и близок к соотношению 1 : 2. В ИК-спектрах сополимеров отсутствуют полосы поглощения двойных связей.

Константы сополимеризации ЦДТ и MA (r_1 и r_2) определены на основании данных элементного анализа составов сополимеров и мономерных смесей, а также данных ИК-спектров реакционных смесей до и после сополимеризации с использованием уравнения Келена–Тюдеша [9]. По результатам элементного анализа $r_1 = 0.08$, $r_2 = 0.48$, $r_1 r_2 = 0.038$; по данным ИК-спектроскопии $r_1 = 0.056$, $r_2 = 0.21$, $r_1 r_2 = 0.012$. Найденные значения одного порядка и характеризуют способность ЦДТ и MA к чередующейся сополимеризации.

ЦДТ, как электронодонорный мономер, способен к $\pi - \pi$ -взаимодействию с MA, в результате чего в ПМР-спектрах MA наблюдается смещение синглета протонов группы $-\text{CH}=\text{CH}-$ в сильное поле от 7.25 м. д. (свободный MA) до 7.17 м. д. (MA : ЦДТ = 1 : 50). Указанное изменение хим. сдвига симметричных протонов позволило определить константу равновесия комплексообразования K_p из графической зависимости $1/\Delta_{\text{набл}} - 1/[ЦДТ]$ (рис. 1) по уравнению Кетелаара [10]: $K_p = 0.089 \text{ л/моль}$.

В отличие от данных работы [11], не учитывающей эффекты комплексообразования при сополимеризации ЦДТ с MA, на основании полученных результатов можно предположить, что образование чередующегося сополимера состава 1 : 2 осуществляется в результате взаимодействия комплекса с переносом заряда [ЦДТ...MA] с активированной молекулой MA. Реакция роста цепи сопровождается при этом внутримолекулярной

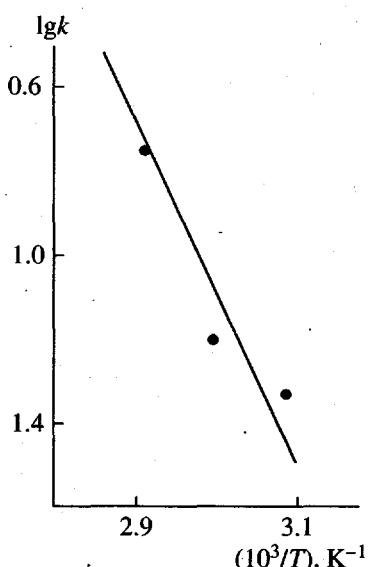
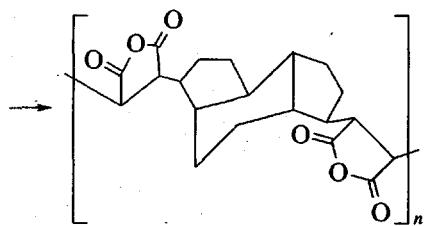
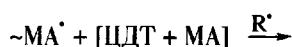
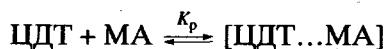


Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ при сополимеризации ЦДТ с МА.

циклизацией, т.е. происходит циклосополимеризация сомономеров



Зависимость скорости сополимеризации от концентрации инициатора и мономеров имеет вид $v_{\text{спол}} = k[\text{И}]^{0.5}[\text{M}]^{2.0}$, видно, что сополимеризация осуществляется по радикальному механизму и является реакцией второго порядка (рис. 2). Из графической зависимости константы скорости k от $1/T$ определена эффективная энергия активации $E_a = 80.5$ кДж/моль (рис. 3).

На рис. 4 представлена зависимость скорости сополимеризации от состава реакционной смеси при различных суммарных концентрациях мономеров в интервале 1.5–3.5 моль/л. Экстремальный характер кривых присущ чередующейся сополимеризации, а смещение значений $v_{\text{макс}}$ (с изменением суммарной концентрации мономеров)

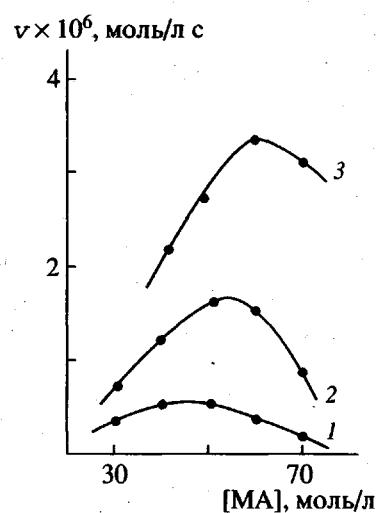


Рис. 4. Зависимость начальной скорости сополимеризации ЦДТ и МА от состава реакционной смеси при суммарной концентрации мономеров $[\text{M}] = 1.5$ (1), 2.5 (2) и 3.5 моль/л (3). Растворитель диоксан, инициатор 0.1% пероксида бензоила, $T = 70^\circ\text{C}$.

по оси абсцисс в интервале 45–60 мол. % МА свидетельствует об участии в элементарной реакции роста цепи как свободных, так и комплексно-связанных мономеров, т.е. формирование макромолекулы с чередующимися звеньями происходит по “смешанному” механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Attridge C.J., Maddock S.J. // J. Chem. Soc. C. 1971. № 18. P. 2999.
- Breil H., Heimbach P., Kroner M., Muller H., Wilke G. // Makromol. Chem. 1963. B. 69. № 1. S. 18.
- Kosswig K. // Chem.-Ztg. 1972. V. 96. № 7. P. 373.
- Yan Deyue, Yuan Cuiming // IUPAC 32nd Int. Symp. Macromol. Kyoto, 1988. P. 124.
- Tokarzewski L., Socha J. // Polimerytworz. wielkocząsteczk. 1974. V. 19. № 2. P. 84.
- Ходжемиров В.А., Мойса В.А., Чередниченко В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 397.
- Yan De Yue, Hu Xiaodong // J. Polym. Sci. C. 1988. V. 26. № 2. P. 65.
- Yan De Yue, Yuan Cuiming // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3554.
- Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
- Ketelaar J.A.A., Stolpe C., Goudsmit A., Dzcuas W. // Recueil trav. Chim. 1952. V. 71. № 10. P. 1104.
- Duck E.W., Locke L.M., Thomas M.E. // Polymer. 1968. V. 9. № 1. P. 60.

Radical Copolymerization of 1,5,9-Cyclododecatriene with Maleic Anhydride

L. V. Medyakova, A. S. Mamedov, S. A. Rzaeva, S. B. Babaev,
A. D. Dunyamaliev, and N. Yu. Lezgiev

*Institute of Polymeric Materials, Academy of Sciences of Azerbaijan,
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 373204 Azerbaijan*

Abstract—Copolymerization of 1,5,9-cyclododecatriene (a mixture of *trans-trans-trans* and *cis-trans-trans* isomers) with maleic anhydride was studied in dioxane in the presence of benzoyl peroxide. As shown with IR spectroscopy, the copolymerization process is preceded by a partial spatial *cis-trans* isomerization of cyclododecatriene. It is suggested that the formation of an unsaturated alternating copolymer with a composition close to 1 : 2 proceeds by the mechanism of cyclocopolymerization involving an intermolecular complex formed between cyclododecatriene and maleic anhydride in the elementary events of chain propagation.