

УДК: 541. 64: 547 (391.1.3 + 538.141)

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ

Л.В.Медякова, Э.А.Ибадов, С.М.Мамедова

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана,
AZ 5004, Сумгайыт, ул. С.Вургуна, 124; e-mail: ipoma@science.az

Проведена радикальная сополимеризация аллил(мет)акрилатов с малеиновым ангидридом и стиролом в растворе. Установлено, что макромолекулы синтезированных сополимеров имеют чередующееся строение и содержат ненасыщенные, линейные и циклические звенья. Предложен механизм реакции роста цепи, включающий элементарные реакции радикалов линейного и циклического строения со свободными и комплексосвязанными мономерами.

Ключевые слова: аллил(мет)акрилаты, малеиновый ангидрид, стирол, циклолинейный сополимер, механизм.

Известно, что мономеры с двумя полимеризационно способными кратными связями в молекулах довольно широко используются в реакциях радикальной полимеризации с целью получения полимерных продуктов, характеризующихся особенностями состава и строения, имеющих ценные практические свойства и используемых в спецтехнике [1–4]. Механизм образования макромолекул бифункциональных мономеров в радикальных реакциях отличается от механизма межмолекулярного роста цепи монофункциональных мономеров.

В собственных исследованиях комплексно–радикальной сополимеризации бифункциональных мономеров, содержащих

кратные связи электронодонорного и акцепторного характера, с виниловыми мономерами было показано, что в этих полимеризационных системах реализуется внутри– и межмолекулярное образование $\pi - \pi$ комплексов [5–7]. В этой связи необходимо учитывать эти эффекты при интерпретации особенностей и механизма реакции роста цепи.

Цель настоящего исследования заключалась в изучении состава и строения сополимеров аллил(мет)акрилатов (АА, АМА) с виниловыми мономерами акцепторного (малеиновый ангидрид), донорного (стирол) характера и механизма их образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллилакрилат (АА) и аллилметакрилат (АМА) синтезировали реакцией этерификации акриловой и метакриловой кислот аллиловым спиртом в присутствии п–толуолсульфокислоты и очищали двукратной перегонкой в умеренном вакууме в

атмосфере азота: АА – Т.кип 47^0 / 0.533 кПа, d_4^{20} 0.9444, n_D^{20} 1.4325; АМА – Т.кип 53^0 / 0.079 кПа, d_4^{20} 0.9342, n_D^{20} 1.4350.

Малеиновый ангидрид (МА) и стирол (Ст) были очищены по известным методикам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты и условия проведения радикальной сополимеризации АА и АМА с МА и Ст представлены в таблице. Видно, что значительное изменение состава исходных реакционных смесей незначительно влияет на состав синтезированных сополимеров, который близок к эквимольному соотношению звеньев сомономеров в макромолекулах. Образование сополимеров чередующегося строения подтверждено значениями констант сополимеризации, определенными графической обработкой экспериментальных данных по уравнению Келена – Тьюдоша [8]; $r_1 = 0.083 \pm 0.005$; $r_2 = 0.027 \pm 0.005$ (АА – МА); $r_1 = 0.028 \pm 0.005$; $r_2 = 0.063 \pm 0.005$ (АМА – МА). Для полимеризационной системы метилметакрилат – МА наблюдается резкое отличие значений r_1 и r_2 ($r_1=3.5$; $r_2=0.03$), указывающих на образование статистического сополимера. Для системы АМА – Ст $r_1 = 0.105 \pm 0.025$; $r_2 = 0.011 \pm 0.005$.

Образованию макромолекул чередующегося строения способствует межмолекулярное донорно–акцепторное взаимодействие сомономеров с участием электронных систем аллильных и акрильных С=С связей.

Межмолекулярное комплексообразование подтверждено данными ПМР-спектров свободных мономеров и их смесей при избытке электронодонорного сомономера, на основании которых определены равновесные константы комплексообразования: $k_k = 0.22 \pm 0.02$ моль/л (АМА – Ст); $k_k = 0.11 \pm 0.02$ моль/л (АМА – МА).

Хорошая растворимость синтезированных сополимеров на ранних стадиях процесса в обычных органических растворителях и значительное понижение неопределенности по сравнению с теоретическим свидетельствуют о циклолинейном строении сополимеров, отличающихся характером неопределенности: в сополимерах АА (АМА) – (МА) и АМА – Ст это, в основном акрильные и аллильные группировки соответственно.

В ИК-спектре гомополимера АМА и его сополимера со стиролом, наряду с полосой поглощения при 1725 см^{-1} , характерной для С=О группы в сложноэфирном фрагменте, появляется пик при $1755 - 1760 \text{ см}^{-1}$, который может быть отнесен к С=О группе в шести и пятичленных лактонных циклах.

Данные радикальной сополимеризации АА и АМА (M_1) с МА и Ст (M_2).

Растворитель – МЭК, инициатор – ДАК $(3.1 - 3.9) \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M]=0.7 - 2.3$ моль/л, 60°C .

[M ₁] в исходной реакционной смеси, моль/л	к.ч. *, мг КОН г	Состав сополимера, мол %		Мольные доли структурных звеньев в сополимерах – f**				$\frac{K^{***}}{K_{12}}$ МОЛЬ ⁻¹
		[M ₁]	[M ₂]	f _{ал}	f _{ак}	f _л	f _ц	
		AA – МА						
70	480	54.9	45.1	0.064	0.092	0.156	0.844	3.72
50	416	51.5	48.5	0.057	0.100	0.157	0.843	6.21
30	542	49.0	51.0	0.052	0.119	0.171	0.829	7.80
АМА – МА								
70	425	50.5	49.5	0.059	0.092	0.151	0.849	3.68
50	505	49.6	50.4	0.051	0.113	0.164	0.836	5.97
30	520	46.1	53.9	0.043	0.124	0.167	0.833	8.05
АМА – Ст								
70	–	54.3	45.7	0.158	0.021	0.179	0.821	4.59
50	–	52.8	47.2	0.144	0.032	0.176	0.824	5.27
30	–	50.1	49.9	0.122	0.053	0.175	0.825	7.40

* Кислотные числа для чередующихся сополимеров АА (АМА) с МА состава 1:1 соответственно равны 533 и 499 мг КОН/г.

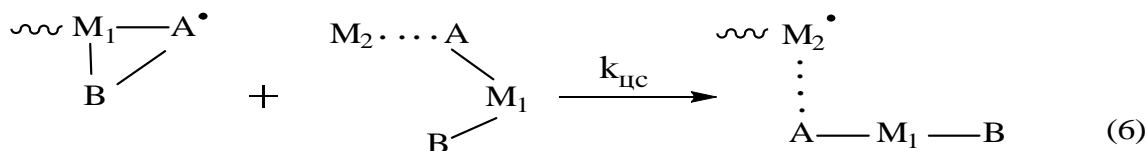
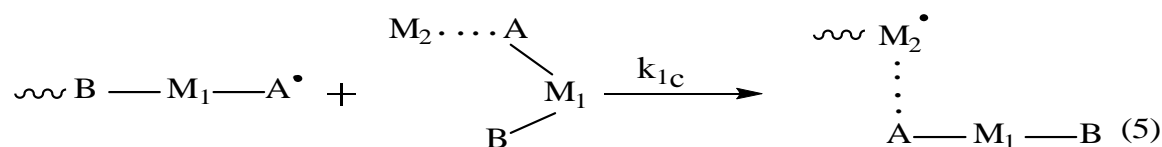
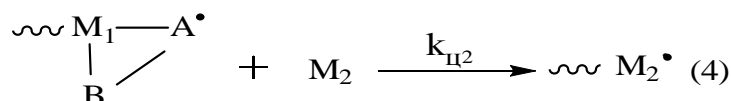
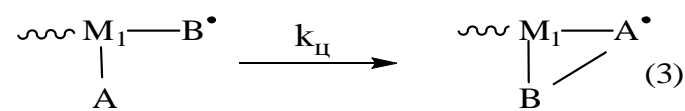
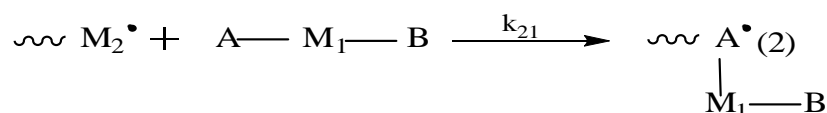
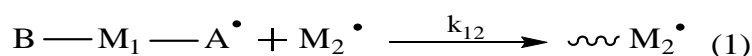
** Мольные доли аллильного ($f_{ал}$), акрильного ($f_{ак}$) звеньев, $f_{л} = f_{ал} + f_{ак}$ и циклического ($f_{ц}$) фрагмента.

*** Вычислено по формуле: $K_{ц}/K_{12} = [M_2]f_{ц}/f_{л}$ при $[M_2] = 0.69 - 1.61$ моль/л.

Из приведенных в таблице значений отношения $K_{ц}/K_{12}$ следует, что с увеличением концентрации сомономера $[M_2]$ в реакционной смеси склонность к циклизации АА (АМА) увеличивается по сравнению с их циклизацией в условиях гомополимеризации: $K_{ц}$ для ПАМА составляет 2.42 моль/л [9].

На основании полученных результатов

следует, что известная кинетическая схема чередующейся сополимеризации в случае биофункционального мономера (А – М₁ – В) должна учитывать стадию внутримолекулярной циклизации, а следовательно, возможность участия в реакции роста радикалов линейного и циклического строения, реагирующих со свободными мономерами и их $\pi - \pi$ комплексами:



Этот механизм реакции роста цепи приводит к образованию чередующихся сополимеров АА (АМА) с МА, содержащих в макромолекулах ненасыщенные звенья линейного и циклического строения.

Циклолинейные сополимеры АМА – Ст образуются по аналогичному механизму с преобладающим участием коричного радикала линейного и циклического строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев Н.У., Ягудеев Т.А. Цикло-полимеризация несопряженных гетероциклических элементарно-органических ениновых и ароматических диеновых соединений. // Вестник КазНТУ. 2000. № 1. С. 23-30.
2. Творогов Н.И. Кинетический анализ радикально-цепной реакции с двумя активными центрами. // Высокомолек. соедин. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 950-962.
3. Воробьева А.И., Онина С.А., Мусина И.Д. и др. Сополимеризация диметил- N,N-диаллиламмоний хлорида с винил-2-гидроксиэтилсульфидом и виниловым эфиром этиленгликоля. //Высокомолек. соедин. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 364-368.
4. Tüzün N.S., Aviyente V., Avci D. ve b. Diallylmamoniyum monomerlerinin siklopolimerizasyon tepkimelerinin hesapsal yöntemlerle incelenmesi. // XV Ulusal Kimya Kongresi. Istanbul. 2001. FK-S.42.
5. Мамедова С.Г., Рзаева С. А., Медякова Л. В. и др. // Высокомолек. соедин. А. 1991. Т. 33. № 10 С. 2088 – 2095.
6. Медякова Л.В., Рзаева С.А., Гараманов А.М. и др. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007. № 5.(32). С. 44 – 53.
7. Медякова Л.В. Мамедова С.Г., Аббасова А.Ч., Ибадов Э.А. Радикальная циклополимеризация аллилового эфира транс-коричной кислоты с N-Фенил-малеимидом. // Сб.трудов ИПМ НАНА «Функциональные мономеры и полимеры». Сумгайыт: «Билик». 2012. С. 157 – 158.
8. Kelen T., Tudos Y. // Y. Macromol. Sci. Chem. 1975. V. A 9 № 1. p. 1 – 7.
9. Rätzsch M., Stephan L. // Plast und kautschuk. 1971. V.18. № 8. S. 561 – 565.

**ALLİL(MET)AKRİLATLAR ƏSASINDA TSİKLOXƏTTİ
BİRGƏ POLİMERLƏRİN ƏMƏLƏGƏLMƏ MƏXANİZMİ**

L.V.Medyakova, E.Ə.İbadov, S.M.Məmmədova

Allil(met)akrilatın malein anhidridi və stirolla məhlulda radikal birgə polimerləşməsi aparılmışdır. Təyin edilmişdir ki, sintez olunmuş birgə polimerlərin makromolekulları növbələnən quruluşa malikdir və onlar doymamış xətti və tsiklik məqalardan ibarətdir. Zəncirin uzanması zamanı elementar reaksiyaların radikalının xətti və tsiklik quruluşlu sərbəst və kompleks əlaqəli monomerlərdən ibarət olmasının mexanizmi təklif olunmuşdur.

Açar sözlər: allil(met)akrilatlar, malein anhidridi, stiro, tsikloxətti birgəpolimerlər, mexanizm.

**MECHANISM OF FORMATION OF CYCLOLINEAR COPOLYMERS
ON THE BASIS OF ALLYL(METH) ACRYLATES**

L.V.Medyakova, E.A.Ibadov, S.M.Mamedova

Radical copolymerization of allyl(meth)acrylates with maleic anhydride and styrene in the solution has been carried out. It has been established that macromolecules of synthesized copolymers have an alternating structure and contain unsaturated linear and cyclic links. A mechanism of chain growth reaction, including elementary reactions of radicals of linear and cyclic structure with free and complex-connected monomers, has been proposed.

Keywords: allyl(meth) acrylates, maleic anhydride, styrene, cyclolinear copolymer, mechanism.

Поступила в редакцию 09.04.2013.