

Yusifli F.Kh.*senior laboratory assistan of department
“Petrochemistry and chemical engineering”
Sumgait State University***Ramazanov G.A.***Doctor of Chemistry, professor of department
“Petrochemistry and chemical engineering”
Sumgait State University***Guliyev A.M.***Doctor of Chemistry, professor,
Corresponding member of Azerbaijan National Academy of Sciences,
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences*

COPOLYMERIZATION OF ALKYL- AND CYCLOALKYL-SUBSTITUTED METHYLENE DIOXOLANES WITH MALEIC ANHYDRIDE

Юсифли Фарида Халаддин кызы*диссертант, старший лаборант кафедры
«Нефти химии и химической технологии»,
Сумгаитский Государственный Университет***Рамазанов Гафар Абдулалли оглы***доктор химических наук, профессор кафедры
«Нефти химии и химической технологии»,
Сумгаитский Государственный Университет***Гулиев Абасгулу Мамед оглы***доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент Национальной Академии Наук Азербайджана,
Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана*

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИЛ- И ЦИКЛОАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛЕНДИОКСОЛАНОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Summary. The free radical copolymerization of alkyl- and cycloalkyl-substituted methylene dioxolanes with maleic anhydride in the presence of AIBN at 60°C in benzene solution has been carried out. The independence of composition of the obtained copolymers on composition of the initial mixture of comonomers has been established and the copolymerization constants and also the values of *Q-e* parameters for initial monomers have been calculated. The complex-formation between comonomers has been revealed by a method of PMR spectroscopy and the corresponding equilibrium constants have been determined. The dependence of the initial copolymerization rate on molar fraction of methylene dioxolane in the mixture of comonomers has been studied.

Аннотация. Осуществлена свободнорадикальная сополимеризация алкил- и циклоалкилзамещенных метилendioксоланов с малеиновым ангидридом в присутствии ДАК при 60°C в растворе бензола. Установлена независимость состава полученных сополимеров от состава исходной смеси сомономеров и вычислены константы сополимеризации, а также значения *Q-e* параметров для исходных мономеров. Методом ПМР-спектроскопии было выявлено комплексобразование между сомономерами и определены соответствующие константы равновесия. Изучена зависимость начальной скорости сополимеризации от мольной доли метилendioксолана в смеси сомономеров.

Key words: *methylene dioxolanes, free radical copolymerization, maleic anhydride, molecular complex*

Ключевые слова: *метилendioксоланы, свободнорадикальная сополимеризация, малеиновый ангидрид, молекулярный комплекс.*

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что малеиновый ангидрид (МА) является активным сомономером акцепторного типа в процессе совместной полимеризации его с различными донорными мономерами. В результате такой сополимеризации всегда образуются сополимеры эквимолярного состава и чередующиеся структуры. При этом показано, что процесс сополимеризации сопровождается образованием между сомономерами молекулярных комплексов

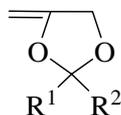
донорно-акцепторного типа [1-3]. Образование донорно-акцепторных комплексов наблюдалось при сополимеризации МА с различными кислородсодержащими виниловыми мономерами, в том числе метилendioксоланами [4]. В этих работах отмечается независимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров от продолжительности процесса и глубины превращения сомономеров. Другими словами особенностью процесса сополимеризации с МА

является образование молекулярных комплексов с участием электронных систем кратных связей сомономеров.

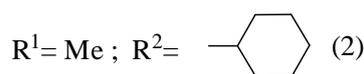
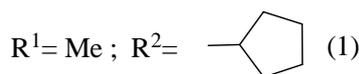
В данной работе представляются результаты совместной полимеризации алкил и циклоалкилзамещенных метилendioксолоанов с МА. Учитывая тот факт, что донорно-акцепторные комплексы оказывают существенное влияние на

процесс сополимеризации и они значительно усиливают полярный эффект в реакции, мы сочли необходимым подробно исследовать рассматриваемый процесс.

В качестве объекта исследования были выбраны алкил и циклоалкилзамещенные метилendioксолоаны общей формулы:



где:



Синтез этих соединений осуществлен нами в работе [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константа равновесия комплексообразования (K_p) нами определена по известным спектральным методом ПМР-спектроскопии.

ПМР-спектры снимались на спектрометре «Фурье» (частота 300 МГц) фирмы «Bruker» в растворе CCl_4 , внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, химические сдвиги сигналов приведены в шкале δ (м.д.). Чистоту синтезированных соединений определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД.

Сополимеризация мономеров 1-4 с малениновым ангидридом.

Сополимеризацию осуществляли в однокамерной ампуле с двумя отводами в условиях, исключающих попадание влаги в систему. Для этого вначале ампулу откачивали, а для удаления следов влаги и остаточного кислорода ампулу нагревали на горелке. Затем продували азотом и в противотоке азота из сосуда Шленка

заливали рассчитанное количество соответствующего МА и ДАК в бензоле (0,5 мас.% от массы суммы мономеров). Ампулу запаивали и оставляли в термостате при 60°C на заданный промежуток времени. По окончании полимеризации ампулу вскрывали, а содержимое выливали в абсолютный серный или в петролейный эфир. Выпавшие сополимеры очищали переосаждением. Полученные сополимеры высушивали в вакуум-шкафу при $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Состав полученных сополимеров вычисляли, исходя из данных о количестве ангидридных групп, определенных титрованием по методике, описанной в [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие факта совместной полимеризации алкил- и циклоалкилзамещенных метилendioксолоанов с МА проведенных в условиях свободнорадикального инициирования в присутствии ДАК при 60°C в массе соответствующих мономеров подтверждено данными спектрального и химического анализов.

Таблица 1.

Сополимеризация алкил и циклоалкилзамещенных метилendioксолоанов с малениновым ангидридом в массе (ДАК=0,2 масс.%, $t=60^\circ\text{C}$).

Метилendioксолоан	Содержание, моль.%		Продолжительность сополимеризации, мин	Конверсия, %	Скорость сополимеризации, %/мин	$[\eta]$ дл/г
	в исходной смеси, M_1	в сополимере, M_1				
2	80	53.2	7	12.6	1.8	0,46
	60	52.6	6	16.2	2.7	
	50	50.2	5	18.0	3.6	
	40	48.3	5	15.5	3.1	
	20	47.6	8	12.0	1.5	
4	80	53.6	8.8	12.0	1.9	0,36
	60	52.8	6.0	14.5	2.5	
	50	50.4	5.5	17.0	3.3	
	40	48.3	5.0	14.0	2.8	
	20	47.4	7.5	12.0	1.7	

Было установлено, что в условиях сополимеризации образования гомополимеров не наблюдается. При сополимеризации выбранных сомономеров с МА состав полученных сополимеров практически не зависит от соотношения исходных сомономеров и близок к эквимольному.

На основании найденных значений состава сополимера в зависимости от состава исходной смеси, мы вычислили константы сополимеризации для исходных мономеров и $Q-e$ -параметры характеризующие удельную активность исходных мономеров и полярность образующихся из них радикалов (таблица 2).

Таблица 2.

Константы сополимеризации (r_1 и r_2) и значение $Q-e$ параметров для алкил- и циклоалкилзамещенных метилendiоксоланов

Метилendiоксолан	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2 \cdot 10^3$	$-e_1^*$	$Q_1 \cdot 10^2$
1	0.032	0.017	0.5	0.50	0.039
2	0.036	0.019	0.6	0.47	0.038
3	0.028	0.014	0.3	0.60	0.025
4	0.040	0.013	0.5	0.50	0.040

* – для МА $e_2=2,25$; $Q_2=0,23$

Как следует из данных таблицы 2, найденные значения констант сополимеризации и $Q-e$ параметры позволяют сделать вывод о чередующейся структуре сомономерных звеньев в цепи макромолекулы сополимера.

С целью выявления характера образующихся комплексов был использован метод ПМР-спектроскопии. Наблюдаемый в ПМР-спектрах химический сдвиг протонов МА в растворе циклогексана составляет $\delta=6,70$ м.д. При добавлении к раствору МА в циклогексане мономеров **1-4** как донорных компонентов этот сигнал смещается в область сильного поля относительно сигнала протонов МА в нейтральном растворителе. Изменение химического сдвига

протонов МА с добавлением мономеров **1-4** объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса. Образование комплексов в упомянутых мономерных смесях находит свое отражение в характерных особенностях протекания процесса сополимеризации, где наблюдается окрашивание смеси в желтый цвет.

Для определения значений констант комплексообразования между сомономерами K_p применили уравнение Бенеш-Гильдербранда-Кетелаара [7]. Эксперименты проводили при избытке донорного мономера. Концентрацию метилendiоксоланов варьировали в интервале 0,5-2,11 моль/л, концентрация же МА составляла 0,025 моль/л.

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{K_p \cdot \Delta_k} \cdot \frac{1}{[D]} + \frac{1}{\Delta_k}$$

$\Delta=(\delta_{\text{набл.}}-\delta_{\text{исх.}})$	–	наблюдаемое изменение химсдвига протонов акцептора;
$[D], [A]$	–	концентрация донорного и акцепторного мономера;
$\delta_{\text{набл.}}-\delta_{\text{исх.}}$	–	химсдвиги протонов акцепторного мономера в нейтральном растворителе и в присутствии донорного мономера;
Δ_k	–	разность химсдвигов протонов акцепторного мономера в недиссоциированном комплексе и нейтральном растворителе;

На основании полученных данных строили график зависимости $1/\Delta$ от $1/[D]$ при условии $[D] \gg [A]$ и определяли значение K_p . Найденные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты ПМР-исследований при определении констант комплексообразования.

№	Шифр метилendiоксолана	$[D]$, моль/л	Δ , м.д.	$1/[D]$, л/моль	$1/\Delta$, м.д. ⁻¹	K_p , л/моль
1	2	0,25	4,0/60	4,0	15,0	0,24
2		0,5	7,5/60	2,0	8,0	
3		1,0	14/60	1,0	4,3	
4		1,9	19/60	0,53	3,2	
5	4	0,25	6,0/60	4,0	10,0	0,18
6		0,5	11,5/60	2,0	5,2	
7		1,0	21/60	1,0	2,8	
8		1,9	33/60	0,53	1,8	

Наблюдаемая прямолинейная зависимость Δ/D от Δ дает основание предполагать, что состав комплекса соответствует 1:1. Полученные значения K_p для исследуемых систем имеют величины в

интервале 0,36-0,46 л/моль, что характеризует образование в данных системах слабых молекулярных комплексов.

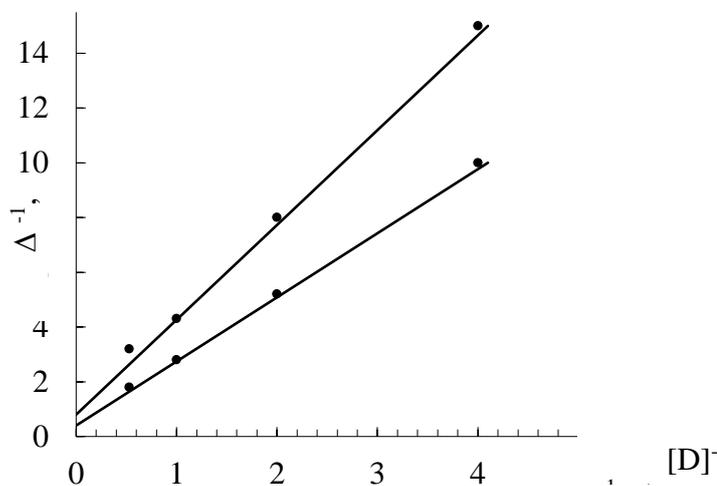


Рисунок 1. Зависимость изменения химсдвигов протонов МА от концентрации донорного мономера: 2 (а) и 4 (б).

Вообще-то, сополимеризация с участием МА в условиях донорного-акцепторного взаимодействия сомономеров дает возможность, во-первых: синтезировать, сополимеры, недоступные при обычной радикальной бинарной сополимеризацией виниловых мономеров; во-вторых: получить сополимеры, в макромолекулах которых сомомеры располагаются в строго чередующемся положении.

Следует подчеркнуть, что общая скорость сополимеризации в условиях наличие донорно-

акцепторного взаимодействия между сомономерами зависит от соотношения мономеров в исходной смеси и в большинстве случаев имеет максимальное значение только в случае использования смеси эквимольного состава, что указывает на преимущественное участие комплексов в процессе сополимеризации (рис.2). Действительно, как следует из данных таблицы 1, максимальная скорость сополимеризации достигается при эквимольном соотношении донорного и акцепторного мономеров.

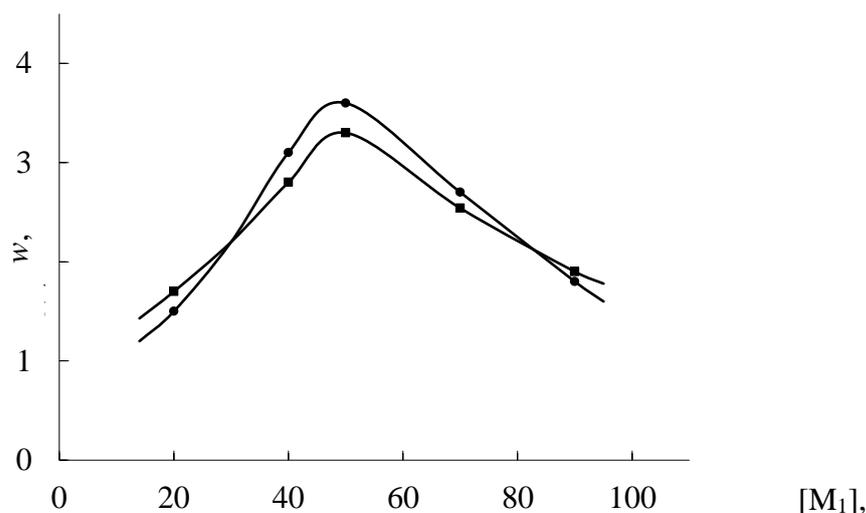


Рисунок 2. Зависимость скорости сополимеризации мономеров 2 (а) и 4 (б) с МА от содержания мономеров в исходной смеси.

Структура макромолекулярной цепи полученных сополимеров при низких конверсиях

(до 20%) изучена методом ИК-спектроскопии (рассмотрены изменения в области 1900-1600 см⁻¹). В спектрах сополимеров появляются полосы поглощения при 1730 см⁻¹, которые отнесены к карбонильной группе (-C=O), образовавшейся при раскрытии диоксоланового цикла. При этом обнаружено, что интенсивность полосы поглощения двойной связи метиленовой группы при 1640 см⁻¹, имеющейся в метилendioксолане, уменьшается во время сополимеризации. Это позволяет предположить, что во время сополимеризации в основную цепь полученных сополимеров входят звенья диоксоланового мономера как линейной структуры (раскрытые диоксолановые циклы), так и нераскрытые диоксолановые циклы.

Имеющиеся в ИК-спектрах полученных сополимеров полосы поглощения при 1775 см⁻¹ и 1840 см⁻¹, характерные карбонильной группе в ангидридных циклах, свидетельствуют о наличии в макромолекулах сополимера звеньев МА.

Для подтверждения сделанного вывода относительно структуры полученных сополимеров были сняты их ПМР-спектры. При рассмотрении ПМР-спектров полученных сополимеров легко можно заметить, что макромолекулы сополимеров содержат в цепи звенья метилendioксолана в раскрытой и нераскрытой формах. ПМР-спектры сополимеров не содержат сигналов при $\delta=4,25-4,40$ м.д., характерных для протонов метиленовой двойной связи, имеющейся в исходных мономерах. В то же время имеются мультиплетные сигналы в интервалах 2.2–3.1 м.д. и 3.4–4.2 м.д., характерные метиленовым протонам, находящимся у карбонильной группы и простой эфирной связи (в циклическом фрагменте) соответственно.

Таким образом данные ИК- и ПМР-спектров позволяют считать, что процесс сополимеризации протекает с промежуточным образованием донорно-акцепторных комплексов между сомономерами и имеют в структуре макромолекулярной цепи смешанные – циклические и линейные звенья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. / М.: Химия, 1973, 398 с.
2. Праведников А.Н., Новиков С.Н. О роли комплексов с переносом заряда в радикальной полимеризации. // Высокомолек. соед. 1971, т.13(А), № 6, с.1404-1413
3. Голубев В.Ш. Механизм чередующейся сополимеризации. // Высокомолек. Соед. 1994, т.36, № 2, с.298-319
4. Şahnəzərli R.Z., Alıyeva Ş.N., Ramazanov Q.Ə., Quliyev A.M. Vinil hemdixlortsiklopropil efirinin və onun tsiklik asetalın sintezi və malein anhidridi ilə birgəpolimerləşməsi. // Kimya problemləri. 2015, № 3, s.227-234
5. Farida Yusifli, Gafar Ramazanov and Abasgulu Guliyev. Synthesis and Free-Radical Thiilation (Addition of Thiophenols) of Unsaturated Cyclic Acetals. // J. Chem. Chem. Eng. 2019, v.13, N 2, p.76-81
6. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 415 с.
7. Руководство к практическим работам по химии полимеров. / Под ред. В.С.Иванова. Изд-во ЛГУ им. А.А.Жданова, Ленинград, 1982, с.7-17