

УДК 541.64+678.744

Т.Г. ТЮРИНА, В.В. ЗАЙЦЕВА, А.В. БУЛАВИН, М.Р. ГАЙНУЛИНА

СИНТЕЗ И ЭТЕРИФИКАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

**Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк
Донецкий национальный технический университет**

Разработаны условия получения стиромалей с молекулярной массой менее 40000, определены константы скорости реакции их этерификации этиловым, *n*-бутиловым, *n*-гептиловым и *n*-нониловым спиртами без катализатора и в присутствии серной кислоты, показано влияние на величину константы длины алкильного радикала спирта и количества катализатора. Обнаружено, что полученные полимеры могут адсорбировать ионы никеля, причем этерифицированные образцы связывают Ni²⁺ примерно в три раза эффективнее исходного стиромалея.

Сополимеры стирола с малеиновым ангидридом (стиромали), содержат регулярно чередующиеся звенья обоих мономеров, а путем полимераналогичных превращений ангидридных звеньев, например, с использованием реакции этерификации [1–4], возможно получение продуктов с определенным распределением модифицированных групп по длине макромолекулы. Стиромали и их эфиры находят широкое применение, в частности для изготовления диспергаторов, лаков, пленочных покрытий [5,6], а также могут быть использованы в качестве матрицы для создания биологически

активных материалов [4,7] или связывания ионов металлов, например, Ca²⁺ [8]. В России разработана технология получения эфиров стиромалея для лакокрасочной промышленности в циклогексаноне [5]. Этот процесс протекает при 135⁰С и требует больших энергозатрат. Описано также проведение этерификации высокомолекулярных стиромалей (M_n ~ 1,3 · 10⁵) жирными спиртами в растворе ТГФ [3], толуоле (высшие спирты) [2] и без растворителя [1]. Однако не ясно, в каких условиях необходимо проводить процесс для получения этерифицированных стиромалей с относительно

низкой молекулярной массой.

Целью нашей работы было разработать условия получения стиромалей с молекулярной массой не выше 40000 и изучить кинетику их этерификации.

Для получения стиромалей нами был выбран процесс сополимеризации в диоксане, поскольку применение полярного растворителя позволяет снизить молекулярную массу этих сополимеров [9] и провести процесс без промежуточных стадий выделения и растворения полимера между собственно полимеризацией и этерификацией.

В работе был использован стирол, свежеперегранный в вакууме (20–30 мм рт.ст.); МА, перекристаллизованный из бензола, и в качестве инициатора — порофор без дополнительной очистки. Диоксан предварительно выдерживали над КОН и перегоняли. К раствору МА в диоксане добавляли стирол, регулятор роста цепи и продували инертным газом. К раствору мономеров при 80°C и перемешивании в течение 1 часа добавляли раствор порофора и продолжали проведение процесса в течение еще 2 час. Полученный стиромаль (~99 мас.% конверсии) выделяли высаждением в воду либо этерифицировали без выделения из растворителя.

При проведении этерификации из реакционной смеси через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора, сополимер высаждали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы. В конце процесса продукт этерификации выделяли осаждением из разбавленного диоксаном или ацетоном раствора в дистиллированную (обессоленную) воду, и экстрагировали остатки непрореагировавших спиртов из сырого сополимера пентаном.

Состав сополимера определяли методом потенциометрического титрования (иономер И-102) и объемным титрованием его раствора в ацетоне 0,05 М КОН в присутствии тимолового синего, причем в водном и ацетоновом растворе оттитровывалась только первая из двух карбоксильных групп звена МА в сополимере, что согласуется с данными литературы [10]. По результатам анализа рассчитывали кислотное число КЧ, степень превращения исходного стиромалея в полуэфир (α) и концентрацию кислотных групп [COOH] стиромалея в реакционной смеси.

Молекулярную массу сополимеров стирола с МА (M_n) определяли по величине характеристической вязкости $[\eta]$ (ацетон, 30°C), используя уравнение Марка-Хувинка с коэффициентами $K=8,69 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha=0,74$ [11].

Концентрацию никеля в водных растворах определяли спектрофотометрическим методом по взаимодействию сернокислой соли никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде [12]. Измерение оптической плотности проводили на приборе Specord UV-VIS при длине волны 490 нм.

В результате предварительного подбора условий реакции (критерий — вязкость реакционной массы) была выбрана концентрация по каждому из мономеров 1 моль/л и инициатора 2 мас.% относительно массы мономеров. Однако молекулярная масса полимера, полученного в таких условиях при конверсии свыше 90 мас.%, составила более 60000, что обусловило необходимость проведения серии опытов с применением регуляторов роста цепи — хлористого аммония и *n*-додецилмеркаптана. Введение добавки NH_4Cl проводили в количестве от 0,004 до 0,5 мас.% относительно массы мономеров. Определение средневязкостной молекулярной массы образцов сополимеров, полученных с различным количеством соли, показало, что вначале с увеличением ее концентрации молекулярная масса сополимера снижается до 18 тыс., а затем возрастает до 49 тыс. (таблица). Минимальная молекулярная масса стиромалея была получена при содержании в исходной реакционной смеси 0,1 мас.% NH_4Cl . Сополимер с молекулярной массой менее 40000 был получен также за счет введения 0,1–0,2 мас.% *n*-додецилмеркаптана (таблица).

Характеристическая вязкость $[\eta]$ и средневязкостная молекулярная масса M_n стиромалей, полученных при добавлении различных количеств добавок регуляторов роста цепи (353 К, $[St]=[MA]=1$ моль/л в диоксане, 150 мин)

Добавка NH_4Cl , мас.%	Конверсия, мас.%	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-4}$
–	92	0,50	12,0
0,004	88	0,31	6,3
0,020	83	0,20	3,5
0,100	87	0,12	1,8
0,150	97	0,21	3,7
0,500	99	0,26	4,9
0,200 ^{*)}	95	0,19	3,1

Примечание: *) — добавка *трет*-додецилмеркаптана

Исследование кинетики этерификации проводили в растворе диоксана (реакционная масса после сополимеризации без выделения полимера) с использованием образца стиромалея с $M_n \sim 37$ тыс. и нормальных спиртов с различной длиной алкила: этиловым, *n*-бутиловым, *n*-гептиловым и *n*-нониловым при температуре 100°C (этиловый спирт — при 80°C). При этом использовали 6-ти кратный избыток спирта для создания условий реакции псевдопервого порядка. Зависимости $\lg[COOH]$ от времени этерификации (полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых) прямолинейны, что подтверждает соответствие условий проведения этерификации кинетике реакций псевдопервого порядка (рис. 1) и позволяет определить величину константы k' по

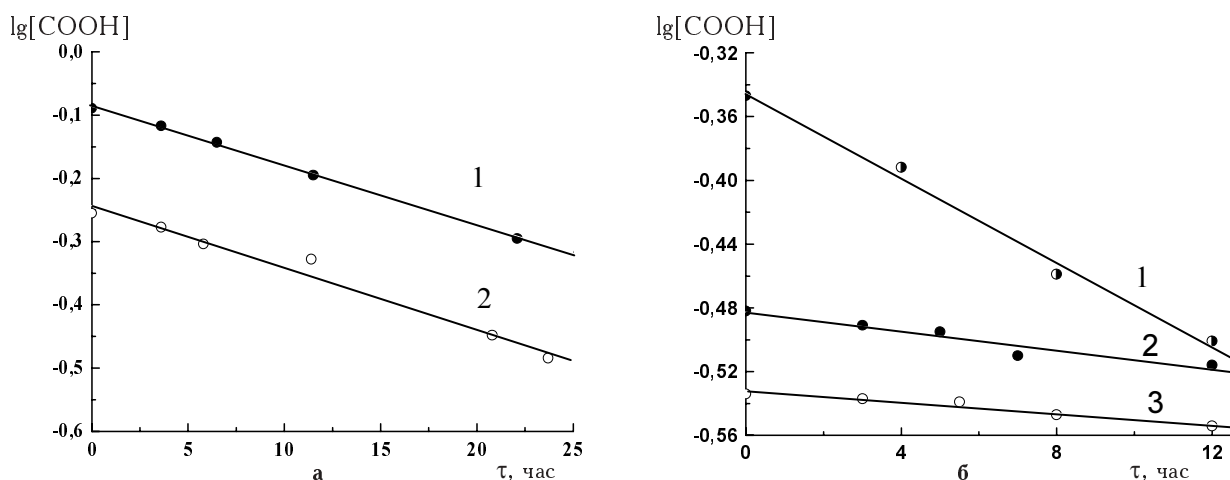


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых реакций этерификации стиромале: (а) этанолом (1) и *n*-бутанолом (2); (б) *n*-гептиловым (2) и *n*-нониловым (1, 3) спиртами без катализатора (2, 3) и с 1 мас. % H_2SO_4 (1)

тангенсу угла наклона зависимости $\lg[\text{COOH}]$ от времени этерификации, а также истинной константы скорости k в соответствии с формулой:

$$k = k' \times [\text{Сп}],$$

где $[\text{Сп}]$ — концентрация спирта в реакционной смеси.

Найденные нами константы скорости реакций этерификации составили: $k \cdot 10^6$, л/(моль с) 0,44 (80°C); 0,71; 0,49; 0,48 (все — 100°C) для этилового, *n*-бутилового, *n*-гептилового и *n*-нонилового спиртов, соответственно. Таким образом, при увеличении длины алкильного радикала спирта выше C_7 константа скорости меняется незначительно, т.е. реакционная способность указанных спиртов при этерификации стиромале одинакова. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [2,3], в которых исследовались реакции этерификации стиромале *n*-пропанолом, *n*-бутанолом и *n*-гексанолом, согласно которым степень этерификации, начиная с C_4 , постоянна в одинаковых условиях [3], а кинетика и термодинамика моноэтерификации стиромале *n*-октанолом и *n*-гексадеканолом, как было установлено в работе [2], не зависят от длины цепи алкила.

На примере *n*-гептилового и *n*-нонилового спиртов нами было изучено влияние количества катализатора (концентрированной серной кислоты) на скорость процесса этерификации стиромале. Величина констант скорости $k \cdot 10^6$, л/(моль с) $^{-1}$ составила 0,72 (0,75); 0,89 (0,92) и 1,03 (1,03) при этерификации *n*-гептиловым (*n*-нониловым) спиртом и добавках 0,5; 1,0 и 2,0 мас. % H_2SO_4 , соответственно. Таким образом, при введении в реакционную смесь 2 мас. % серной кислоты по сравнению с реакцией без катализатора величина k возрастает в 2 раза.

С учетом возможного использования для этерификации стиромале побочного продукта окисления твердых парафинов — смеси жирных

спиртов C_7 — C_9 нами был отработан метод осуществления данного процесса с использованием смеси *n*-гептилового и *n*-нонилового спиртов (1:1) и образцов стиромале, полученных по ранее разработанным условиям синтеза сополимера стирола с МА в растворе диоксана. К раствору стиромале в диоксане, нагретому до 80°C , при интенсивном перемешивании в течение 1 часа порциями добавляли смесь спиртов (20%-ный избыток по отношению к ангидридным группам) и концентрированную серную кислоту (4% от массы стиромале). Далее температуру поднимали и процесс вели при температуре кипения диоксана в течение 14 часов.

Полученные сополимеры: исходный стиромаль и продукты его этерификации были опробованы в качестве адсорбентов ионов Ni^{2+} . Для сравнения мы взяли также стиромаль с $M_n \sim 10^3$, полученный в бензоле, и сополимер α -метилстирола с МА. Все сополимеры перевели в водорастворимую Na-форму.

Испытание эффективности сополимеров при связывании ионов Ni^{2+} было проведено в сильно разбавленных растворах, близких по содержанию никеля к загрязненным этими ионами сточным водам. Спектрофотометрический анализ, результаты которого представлены на рис. 2, показал, что концентрация Ni^{2+} сразу же снижается при добавлении в раствор сополимеров. Эффективность сополимеров по связыванию ионов Ni^{2+} возрастает в ряду: стиромаль (M_n 37000) \leq стиромаль ($M_n \sim 10^5$) $<$ сополимер α -метилстирола с МА $<$ стиромаль, этерифицированный этанолом $<$ стиромаль, этерифицированный *n*-бутанолом.

На основании данных минимальной концентрации сополимеров, при которых происходит максимальное удаление ионов Ni^{2+} из исследуемых растворов можно рассчитать, что на 1 мг-экв Ni^{2+} приходится ~ 3 звена стиромале, содержащие 6 карбоксильных групп, и 1,5—2 звена этерифи-

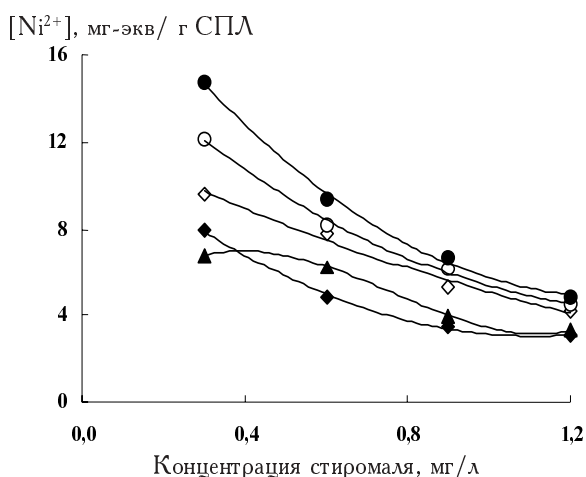


Рис. 2. Связывание ионов Ni^{2+} в растворе при введении сополимеров МА со стиролом (1, 2) и α -метилстиролом (3) и образцов стиромалея (1), этерифицированных этанолом (4) и *n*-бутанолом (5). Величина M_n $3,7 \cdot 10^4$ (1) и $\sim 10^5$ (2)

цированного сополимера, в каждом из которых имеется по 1 карбоксильной группе. Можно предположить, что наличие в макромолекуле сополимера алкильных остатков способствует образованию в разбавленных водных растворах стабилизированных гидрофобными взаимодействиями конформаций, в которых углеводородные остатки находятся в глубине клубка, а ионогенные группы — на его поверхности, что делает их более доступными. Интересно, что механизм взаимодействия ионов тяжелых металлов с гуматами объясняли [13], предполагая образование мицеллы с углеводородным ядром и ионизированной поверхностью, на которой происходит связывание Me^{2+} с карбоксильными группами макромолекулы гумата. Такая форма макромолекулы, видимо, является более выигрышной для взаимодействия с ионами никеля по сравнению с исходным стиромалем, для которого следует предполагать форму жесткого стержня с регулярно расположенными взаимоотталкивающимися группами $-COO^-Na^+$.

Таким образом, разработаны условия получения стиромалей молекулярной массой менее 40000, определены константы скорости реакции их этерификации этиловым, *n*-бутиловым, *n*-гептиловым и *n*-нониловым спиртами без катализатора и в присутствии от 0,5 до 2 мас. % серной кислоты. Показано, что при увеличении длины алкильного радикала спирта выше C_7 константа скорости остается практически неизменной, но возрастает в 2 раза при введении в реакционную смесь 2 мас. % серной кислоты. Найдено, что полученные полимеры могут быть использованы в качестве адсорбентов ионов никеля, причем эффективность связывания Ni^{2+} этерифицированными сополимерами стирола с малеиновым ангидридом примерно в 3 раза выше по сравнению с исходным стиромалем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arcus C L., Randall G.C.W. Reaction of macromolecules. Part III. Formation of *n*-alkyl hydrogen esters from styrene-maleic anhydride copolymer // J. Chem. Soc. — 1963. — P.1173-1175.
2. Hu G.H., Lindt J.T. Monoesterification of styrene-maleic anhydride copolymer with alcohols in ethyl benzene: Catalysis and kinetics // J. Polym Sci.: A Polymer Chem. — 1993. — Vol.31. — P.691-700.
3. Martinez F., Uribe E., Olea A.F. Copolymerization of maleic anhydride with styrene and α -olefins. Molecular and thermal characterizations // J. Macromol. Sci. Part A. — 2005. — Vol.42. — № 9. — P. 1063-1072.
4. Atici O.G., Akar A., Rahimian R. Modification of poly(maleic anhydride-co-styrene) with hydroxyl containing compounds // Turk. J. Chem. — 2001. — Vol.25. — P.259-266.
5. Падерин В.Я., Дюдькова Н.А., Виноградова Н.Л. Опытнo-промышленная выработка эфиров стиромалея для лакокрасочной промышленности // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1991. — № 6. — С.18-19.
6. Low molecular weight styrene and maleic anhydride copolymers for aqueous pigment dispersion // Pigm. and Resin Technol. — 1977. — Vol.6. — № 5. — P.7-11.
7. Mañlicska-Solich J. Maleic anhydride copolymers in clinical analysis // Chem. stosow. — 1990. — Vol.34. — № 1-2. — P.11-22.
8. Пат. 282461 ГДР, МКИ⁴ С 08 F 8/32. Verfahren zur Herstellung wäbrigeer Lösungen carboxyl und hydroxylgruppenenthaltender Copolymerer / H. Friedrich, D. Schermaul, M. Gaikowski, M. Rätzsch (ГДР); VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht". — № 3277960; Заявл. 20.04.89; Оpubл. 12.09.90. // РЖХим. 1991. 7 С 524 П.
9. Пат. 4200720 США, МКИ С 08 F 2/38. Process for the preparation of low molecular weight anhydride interpolymers / Evani Syamalaro, Raymond Russel J. (США); Dow Chemical Co. — № 9366534; Заявл. 24.08.78; Оpubл. 29.04.80 // Реф. журн. Сер. Химия. — 1981.
10. Демченко П.А., Бойко В.П., Танчук Ю.В. Метод раздельного титрования карбоксильных групп сополимера стирола и малеиновой кислоты // Высокомолек. соед. Сер. А. — 1971. — Т.13. — № 12. — С.2808-2809.
11. Нестеров А.Б. Справочник по физической химии полимеров: В 3 т. // Свойства растворов и смесей полимеров. — К.: Наук. думка, 1984. — Т.1. — 374 с.
12. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: В 2 т. / Л.А. Кульский, И.Т. Гороновский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. — К.: Наук. думка, 1980. — Т.1. — 848 с.
13. Ступникова Т.В., Дегота Н.Н., Зубкова Ю.Н. Использование взаимодействия гуматов с катионами тяжелых металлов при очистке промышленных сточных вод // Биол. науки. — 1991. — № 10. — С.118-124.

Поступила в редакцию 01.10.2007