

СТАТЬИ

УДК 543.544:544.6

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ  
И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СООЛИГОМЕРОВ  
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С  $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ  
И (МЕТ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

**Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М., Бекташи С.А.,  
Манафов М.А., Алханов П.Ш., Джафаров В.Д.**

*Институт полимерных материалов Министерства науки и образования  
Азербайджанской Республики, Sumgait, e-mail: nazimbektash@gmail.com*

Работа посвящена фотоэлектрохимическому синтезу и эксклюзионно-хроматографическому исследованию молекулярно-массового распределения и функциональной характеристики бинарных и тройных соолигомеров малеинового ангидрида с  $\alpha$ -олефинами  $C_6$  и  $C_7$  и (мет)акриловой кислотой, в зависимости от условий электролиза. По результатам хроматографических анализов установлено, что во всех случаях продукты реакции сополимеризации обладают бимодальностью. Первая модальность фиксируемой в низкомолекулярной области хроматограммы соответствует тримеру, количество которого снижается с ростом плотности тока от  $i = 0,1$  до  $i = 0,3$  А/см<sup>2</sup>, а вторая модальность соответствует высокомолекулярной фракции с содержанием 80–90%. Также с повышением плотности тока в реакционной системе наблюдается спад молекулярных масс соолигомеров. Наибольший спад фиксируется в значениях  $M_w$  и  $M_n$  высокомолекулярных фракций в пределах 4050–3625 и 2850–2500. Отмечается, что в случае тройных соолигомеров увеличение плотности тока приводит к образованию низкомолекулярных фракций до 18%, что связано с усилением деструкции макроцепи при высоких плотностях тока с отщеплением тримеров, приводящих к понижению молекулярных масс соолигомеров. Определены среднечисленные функциональности  $f_n$  по группам -COOH и число соответствующих кислотных фрагментов в соолигомерных макромолекулах, меняющихся в интервале 6–10. Показано, что среднечисленные функциональности  $f_n$  по двойным связям колеблющихся на одинаковом уровне (0,15–0,2) указывает на то, что небольшая часть соолигомера состоит из чередующихся макромолекул с концевыми  $-(R)C=CH_2$  группами, образующихся в результате выброса протона. Состав и структура соолигомеров установлены методами ИК-спектроскопии и элементным анализом.

**Ключевые слова:** молекулярно-массовое распределение, соолигомер, эксклюзионная жидкостная хроматография, фотоэлектрохимия, малеиновый ангидрид,  $\alpha$ -олефины, (мет)акриловая кислота

**OF BINARY AND TRIPLE PHOTOELECTROCHEMICAL SYNTHESIS  
AND MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION COOLIGOMERS  
OF MALEIC ANHYDRIDE WITH  $\alpha$ -OLEFINS AND (MET)ACRYLIC ACID**

**Bektashi N.R., Kuliev E.M., Bektashi S.A.,  
Manafov M.A., Alkhanov P.Sh., Dzhafarov V.D.**

*Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education  
of the Republic of Azerbaijan, Sumgait, e-mail: nazimbektash@gmail.com*

The work has been devoted to the photoelectrochemical synthesis and investigation of size exclusion chromatographic of molecular-weight distribution and functional characteristics of binary and ternary cooligomers of maleic anhydride with  $C_6$  and  $C_7$   $\alpha$ -olefins and (meth)acrylic acid, depending on the electrolysis conditions. It has been established according to the results of chromatographic analyses that in all cases, the copolymerization reaction products have bimodality. The first modality of the chromatogram fixed in the low-molecular field corresponds to the trimer, the amount of which decreases with increasing current density from  $i = 0.1$  to  $i = 0.3$  A/cm<sup>2</sup>, and the second modality corresponds to the high-molecular fraction with a content of 80–90%. It is also shown that an increase in the current density in the reaction system also leads to a decrease in the molecular weights of cooligomers. The greatest decrease is fixed in  $M_w$  and  $M_n$  values of high-molecular fractions in the ranges of 4050–3625 and 2850–2500. It is noted that in the case of ternary cooligomers, an increase in current density leads to the formation of low-molecular fractions up to 18%, which is connected with reinforcement of the macrochain destruction at high current densities with the detachment of trimers, leading to a decrease in the molecular weights of cooligomers. The average-number functionalities  $f_n$  on -COOH groups and the number of corresponding acid fragments in cooligomeric macromolecules, varying in the range of 6–10, have been determined. It is shown that the average-number functionalities  $f_n$  on double bonds vibrating at the same level (0.15–0.2) indicate that a small part of the cooligomer consists of alternating macromolecules with terminal  $-(R)C=CH_2$  groups formed as a result of proton ejection. The composition and structure of the cooligomers have been established by IR spectroscopy and elemental analysis.

**Keywords:** molecular-weight distribution, cooligomer, exclusion liquid chromatography, photo-electrochemistry, maleic anhydride,  $\alpha$ -olefins, (met)acrylic acid

Синтез реакционноспособных олигомеров и получение на их основе полимерных материалов с высокими эксплуатационными свойствами – одна из актуальнейших задач современной полимерной химии. В синтезе таких олигомеров широко используется сополимеризация функциональных мономеров. Наличие функциональных групп в составе этих олигомеров позволяет путем соответствующих полимераналогичных превращений получать полимерные материалы с регулируемыми свойствами.

В этой связи представляют интерес низкомолекулярные сополимеры малеинового ангидрида с  $\alpha$ -олефинами и акриловыми кислотами. Однако следует отметить, что получить эти сополимеры с относительно низкой молекулярной массой [1–3], т.е. олигомеры, по классической реакции радикальной полимеризации с участием инициаторов затруднительно. В решении этого вопроса успешно пользуются методом электролиза. Так, исследования показывают, что, изменяя различные факторы, присутствующие этому методу, такие как плотность и сила тока, величина электрического заряда, можно получать олигомеры с различными параметрами молекулярно-массового распределения.

При этом не менее интересные результаты можно получить в условиях фотоэлектрохимической иницированной полимеризации, освещая реакционную систему лампами различной мощности. Следует добавить, что наиболее важным аспектом электрохимического метода является сбор целевого продукта непосредственно на электродах, минуя несколько дополнительных стадий в процессе синтеза [4, 5].

Работа посвящена фотоэлектрохимическому (ФЭХ) синтезу и исследованию бинарных и тройных соолигомеров радикальной полимеризации малеинового ангидрида с  $\alpha$ -олефинами  $C_6$  и  $C_7$  и (мет)акриловой кислотой (АК, МАК).

#### *Экспериментальная часть*

Соолигомеризация МА с  $\alpha$ -олефинами и акриловыми кислотами осуществлена методом электролиза в водном растворе хлористого натрия при облучении реакционной зоны видимым светом с использованием лампы накаливания различной мощностью 150, 300 и 500 Вт [4]. Процесс соолигомеризации осуществляли при температуре 40–50°C и продолжительности реакции от 8 до 10 ч в различных плотностях тока ( $i = 0,1–0,3$  А/см<sup>2</sup>).

Строение полученных соолигомеров, представляющих собой порошки белого

или сероватого цвета, определено методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре фирмы Perkin Elmer. ММ и параметры ММР синтезированных продуктов были определены методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) по методике [6].

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

Как известно, физико-химические свойства полимера, образующегося на поверхности электрода в результате электрохимически иницированной полимеризации, очень зависят от его ММ. Поскольку иницирование полимеризации происходит за счет активных центров, образующихся в результате электродной реакции, имеется возможность регулирования ММ полимера путем изменения условий электролиза, например плотности тока, количества пропущенного электричества, а в случае ФЭХ – иницирования от освещенности и т.д. [4].

Исследование радикальной полимеризации  $\alpha$ -олефинов  $C_6$  и  $C_7$  с МА и АК(МАК) при ФЭХ иницировании, показало, что выход и ММ полученных при этом бинарных и тройных соолигомеров существенно зависят от условий электролиза. Так, изучение влияния мощности лампы, количества электрического заряда и плотности тока на указанные свойства соолигомеров показало, что рост их значений приводит к увеличению выхода образующихся продуктов от 25–30 до 60–65% (рис. 1, кривые 1, 2 и 3). Причем, как следует из рисунка, повышение выхода происходит линейно, что свидетельствует об упорядоченности протекания процесса в условиях ФЭХ иницирования.

Результаты эксклюзионно-хроматографических исследований, представленные в таблице, показали, что соолигомеры, полученные ФЭХ иницированной полимеризацией, состоят из двух фракций. Как следует из данных таблицы, двойные (образцы 1–4) и тройные соолигомеры (образцы 5–7), синтезированные в одинаковых условиях, по параметрам ММР близки. Так, суммарные ММ соолигомеров МА с гексеном(гептенем)-1 и акриловой кислотой находятся в пределах 1639–1805( $M_w$ ) и 2640–3040 ( $M_w$ ). При переходе в тройную систему в суммарных значениях ММ существенного изменения не происходит. Заметное изменение наблюдается в значениях  $M_w$  и  $M_n$  высокомолекулярных фракций в составе соолигомеров, достигающих 4050 и 2850 соответственно (образец 5).

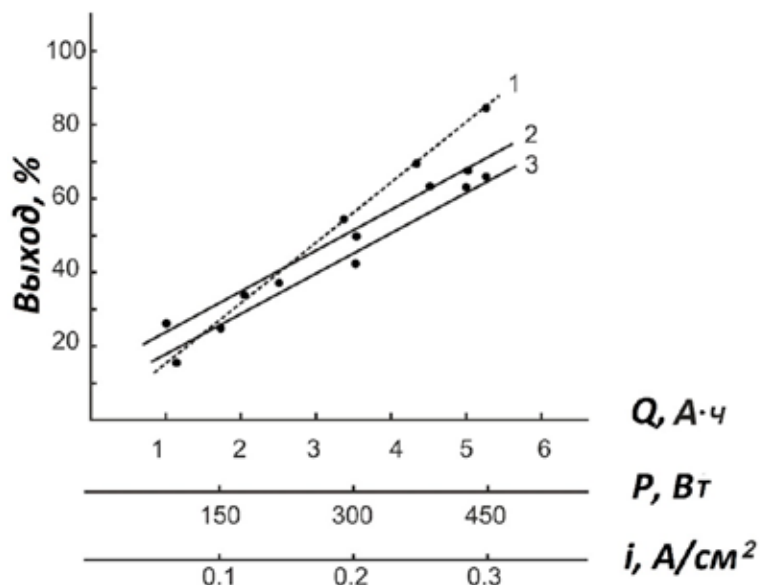


Рис. 1. Влияние количества электрического заряда (кривая 1), плотности тока ( $i = 0,1; 0,2$  и  $0,3 \text{ A/cm}^2$ ) (кривая 2) и мощности лампы ( $P = 150, 300$  и  $350 \text{ Вт}$ ) (кривая 3) на выход соолигомеров

ММР соолигомеров малеинового ангидрида с гексеном-(гептенем)-1 и акриловыми кислотами, синтезированных ФЭХ методом

№	Образец	Фракция, %	ММР			
			$M_w$	$M_n$	$M_w / M_n$	$M_p^*$
1	МА-Гс-1	7,50	560	550	1,02	2750
		92,5	2810	1980	1,45	
		Суммарная	2640	1639	1,61	
2	МА-Гп-1	6,85	566	550	1,03	2985
		93,15	2972	2050	1,45	
		Суммарная	2807	1730	1,62	
3	МА-АК	8,20	560	550	1,02	3160
		91,8	3045	2100	1,45	
		Суммарная	2840	1697	1,67	
4	МА-МАК	7,25	555	550	1,01	3160
		92,75	3234	2200	1,47	
		Суммарная	3040	1805	1,68	
5	МА-Гс-АК	7,75	685	640	1,07	3950
		92,25	4050	2850	1,42	
		Суммарная	3790	2250	1,68	
6	МА-Гс-АК	12,5	680	650	1,05	3680
		87,5	3698	2680	1,38	
		Суммарная	3320	1923	1,72	
7	МА-Гс-АК	18,5	675	620	1,09	3500
		81,5	3625	2500	1,45	
		Суммарная	3080	1600	1,92	

Примечание: соотношение компонентов 1:1 (образцы 1–4) и 1:2:1 (образец 5).  $M_p^*$  – ММ, соответствующие максимумам пиков. Условие: плотность тока  $i = 0,1 \text{ A/cm}^2$  (образцы 1–5),  $i = 0,2$  и  $i = 0,3 \text{ A/cm}^2$  (образцы 6 и 7 соответственно), мощность лампы  $P = 500 \text{ Вт}$ , количество пропущенного тока  $Q = 5 \text{ A} \cdot \text{час}$ ,  $T = 40\text{--}45^\circ\text{C}$ .

Кроме того, установлено, что с повышением плотности тока в реакционной системе наблюдается спад суммарных ММ –  $M_w$  в пределах 3790–3080, а  $M_n$  – 2250–1600. Наибольший спад ММ фиксируется в значениях  $M_w$  и  $M_n$  высокомолекулярных фракций в составе сополимеров в пределах 4050–3625 и 2850–2500 соответственно (образцы 5–7). Любопытно отметить, что в случае тройных сополимеров при увеличении плотности тока количество низкомолекулярных фракций повышается от 8 до 18% (образец 7). Это, несомненно, связано с усилением деструкции макроцепи при высоких плотностях тока с отщеплением тримеров, что приводит к понижению суммарных ММ сополимеров. Наблюдаемое явление характерно для электрохимических процессов и неоднократно зафиксировано в наших предыдущих исследованиях. Из полученных данных видно, что во всех случаях синтезированные сополимеры характеризуются сравнительно высокой степенью полидисперсности, колеблющейся в интервале 1,61–1,92. Как было отмечено, это связано с ростом в их составе количества низкомолекулярных тримеров при высоких плотностях тока, приводящих к повышению полидисперсности исследуемых сополимеров.

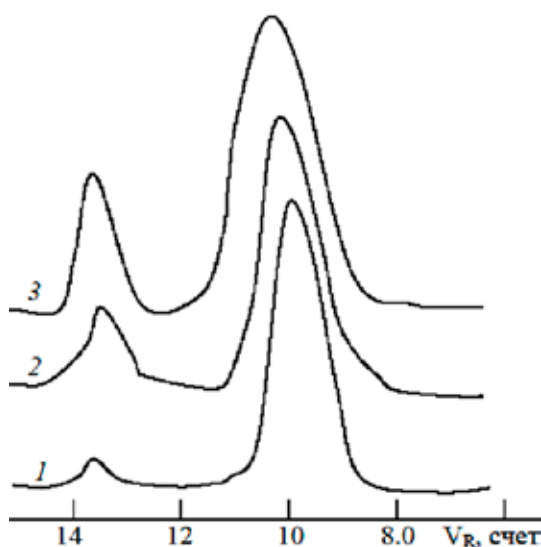


Рис. 2. ММП тройных сополимеров малеинового ангидрида с гексен-1 и акриловой кислотой, в зависимости от плотности тока. Кривые 1, 2 и 3 ( $i = 0,1; 0,2$  и  $0,3$  А/см<sup>2</sup> соответственно)

Условия хроматографирования:

Колонки размером  $3,3 \times 150$  мм, адсорбент: Separon-SGX с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. Элюент-ДМФА, скорость потока 0,3 мл/мин.

Детектор – рефрактометрический.

$T = 20\text{--}25$  °С.  $V_R = (\text{сч} \cdot 0,13 \text{ мл})$

Влияние плотности тока на ММП можно проследить также по характеру эксклюзионных хроматограмм соответствующих продуктов. Как следует из хроматограммы, представленной на рис. 2, во всех случаях продукты реакции сополимеризации обладают бимодальностью (кривые 1–3). Первая модальность на их хроматограмме, фиксируемой при  $V_R = 13,5$ , соответствует тримеру, количество которого снижается с ростом плотности тока от  $i = 0,1$  до  $i = 0,3$  А/см<sup>2</sup> (таблица). А вторая модальность, соответствующая высокомолекулярной фракции, смещается в сторону высоких значений  $V_R$ , от 10 до 10,25 и соответственно уменьшается ее ММ, а также содержание от 92 до 81%. Интересно отметить, что ММ сополимеров в точках максимума ( $V_{Rmax}$ ) ближе к значениям  $M_w$  и уменьшается в пределах  $M_w = 3950\text{--}3500$ . Таким образом, бимодальность кривых, безусловно, связана с возникновением в акте инициирования двух активных центров, способствующих образованию в составе реакционных продуктов двух фракций с разными содержаниями.

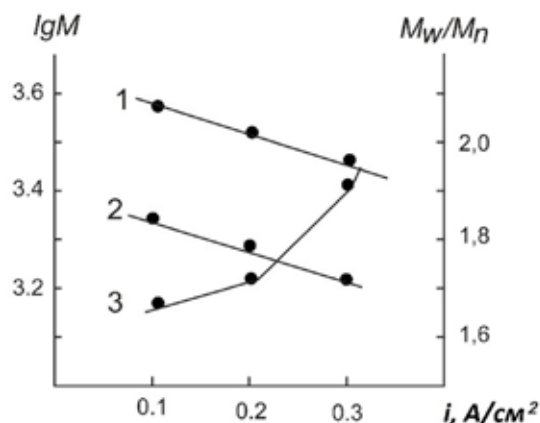


Рис. 3. Зависимость параметров ММП сополимеров от плотности тока. Кривые 1–3:  $M_w$ ,  $M_n$  и  $M_w/M_n$  соответственно

На рис. 3 представлены кривые зависимости параметров ММП от плотности тока. Как следует из рисунка, кривые зависимости плотности тока от  $M_w$  и  $M_n$  сополимеров (кривые 1 и 2) носят линейный характер и меняются параллельно, что свидетельствует, как было отмечено выше, об упорядоченности протекания процесса сополимеризации в подобранных условиях электролиза. Повышение плотности тока приводит также к заметному росту величин степени полидисперсности сополимеров (кривая 3).

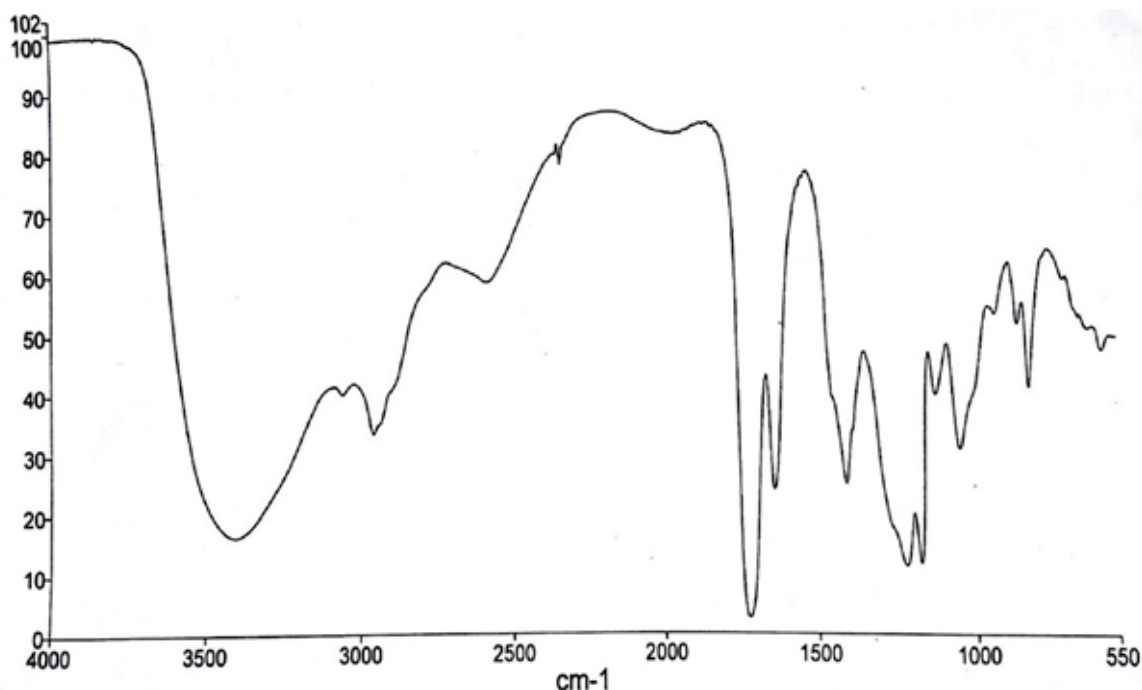
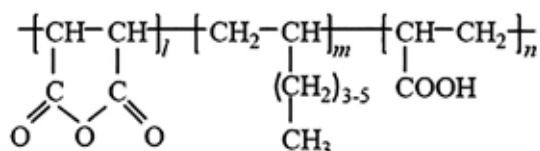


Рис. 4. ИК-спектр МА-Гс-АК

По кислотному числу сополимеров, полученных в присутствии АК(МАК), установлены среднечисленные функциональности  $f_n$  по группам  $-\text{COOH}$  и число соответствующих кислотных фрагментов в сополимерных макромолекулах, в соответствии с их ММ, меняющихся в интервале 6–10.

Среднечисленные функциональности  $f_n$  по двойным связям колеблющихся на одинаковом уровне (0,15–0,2) указывает на то, что небольшая часть сополимера состоит из чередующихся макромолекул с концевыми  $-(\text{R})\text{C}=\text{CH}_2$  группами, образующимися в результате выброса протона.

По известным теоретическим представлениям структурную формулу синтезированных сополимеров можно описать в следующем виде:



Указанная структура сополимеров подтверждена методом ИК-спектроскопии (рис. 4). На примере МА-Гс-АК анализа показали, что структуры исследуемых сополимеров практически одинаковы. Некоторое усиление фиксируется, как и следовало ожидать, в значениях интенсивности пиков в области 740–720  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют маятниковым

колебаниям группы  $(\text{CH}_2)_n$  соответствующих  $\alpha$ -олефинов. Интенсивная полоса поглощения, фиксируемая при 1465 и 1440  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствует о наложении колебаний метильных и метиленовых групп. Наличие полос поглощения в области 1720 и 1215  $\text{cm}^{-1}$  характерно для карбонильных групп в ангидридных фрагментах (C–O–C). Широкая полоса при 3500–3100  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям OH карбоксильной группы ( $\nu_{\text{OH}}$ ). СН пики при 2945  $\text{cm}^{-1}$  принадлежат асимметричным и симметричным колебаниям метильной группы ( $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}$ ). Полоса поглощения, проявляемая в области 1645  $\text{cm}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям C = C связи ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ).

### Заключение

В результате проводимых исследований при ФЭХ инициированной полимеризации МА с  $\alpha$ -олефинами  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_7$  и метакриловой кислотой получены бинарные и тройные сополимеры с ММ меняющихся в широком диапазоне от 550 до 4000 с различными параметрами ММР, а также функциональностью. Показано, что путем изменения условий электролиза можно получать сополимерные продукты с регулируемым составом и различными параметрами ММР с преобладанием того или иного компонента в макромолекуле, создающей возможность получения полимерных композитов заданными свойствами.

Следует отметить, что синтезированные соолигомеры можно рекомендовать для использования в качестве эффективных модификаторов с целью получения полимерных композиционных материалов на основе ПЭВД и минеральных наполнителей.

#### Список литературы

1. Нифантьев И.Э., Виноградов А.А., Бондаренко Г.Н., Корчагина С.А., Шляхтин А.В., Рознятовски В.А., Ивченко П.В. Сополимеры малеинового ангидрида и метиленаляканов // Высокомолекулярные соединения. 2018. Б. Т. 60, № 4. С. 319–331.
2. Абдрашитов Я.М., Семенова Л.Г., Шаповалов В.Д., Курганов И.В., Курганова В.В., Шаповалова Е.В., Шергенг Н.А., Мудрик Т.П. Получение низкомолекулярного сополимера малеинового ангидрида со стиролом в гомогенном растворителе // Международный журнал экспериментального образования. 2015. № 9. С. 106–110.
3. Крюк Т.В., Шевчук Н.О., Тюрина Т.Г., Кобзев С.П. Изучение процесса сополимеризации малеинового ангидрида с винилацетатом // Вестник Новгородского государственного университета. 2017. № 5 (103). С. 71–77.
4. Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М., Джафаров В.А., Аскеров О.В., Ищенко Н.Я., Асланова Э.А., Нуруллаева Д.Р. Эксклюзионная хроматография фурановых смол синтезированных электро(фото)химическим методом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 1. С. 86–95.
5. Торсуев Д.М., Коноплева А.А., Барабанов В.П., Вяселева Г.Я. Основные стадии формирования полимерных покрытий на электроде // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. Вып. 8. С. 144–148.
6. Бекташи Н.Р., Мустафаев А.М., Гусейнов И.А., Мустафаев С.Г., Джафаров В.Д. Хроматографическое исследование закономерностей синтеза галогенсодержащих ненасыщенных полиэфиров // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 7. С. 1211–1216.