

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврентьев В. В., Науменко В. Ю., Садов Б. Д. Динамический метод исследования поверхностных слоев полимеров.— В кн.: Химическая технология. Каучук и резина. Ярославль: Ярославский политехн. ин-т, 1975, с. 45.
2. Горшков М. М., Лаврентьев В. В., Науменко В. Ю., Садов Б. Д. Исследование релаксационных процессов в переходных слоях.— В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1976, с. 36.
3. Евстигнеева Е. В., Малоцук Ю. С., Маркина Г. В. Исследование влияния различных факторов на аутогезию тройных блок-сополимеров.— Каучук и резина, 1978, № 4, с. 10.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.XI.1979

УДК 541.64:547.571

СОПОЛИМЕРЫ АЛЛИЛОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Коршак В. В., Штильман М. И., Брудзь С. П.,
Тарасов В. Н.

Полимеры, содержащие альдегидные группы, находят применение в качестве полимерных реагентов и носителей различных соединений [1]; для этих целей широко используют полимеры ненасыщенных алифатических альдегидов [2]. Однако при этом для получения линейных продуктов и исключения побочных реакций в процесс получения требуемых полимеров обычно включают стадии синтеза диалкилацеталей исходных альдегидов, их (со)полимеризацию и последующий гидролиз. Описано использование по этим же причинам бисульфитных производных альдегидов [3–5]. С другой стороны, использование ненасыщенных ароматических альдегидов позволяет получать их полимеры непосредственной сополимеризацией с сохранением альдегидной группы [6–8].

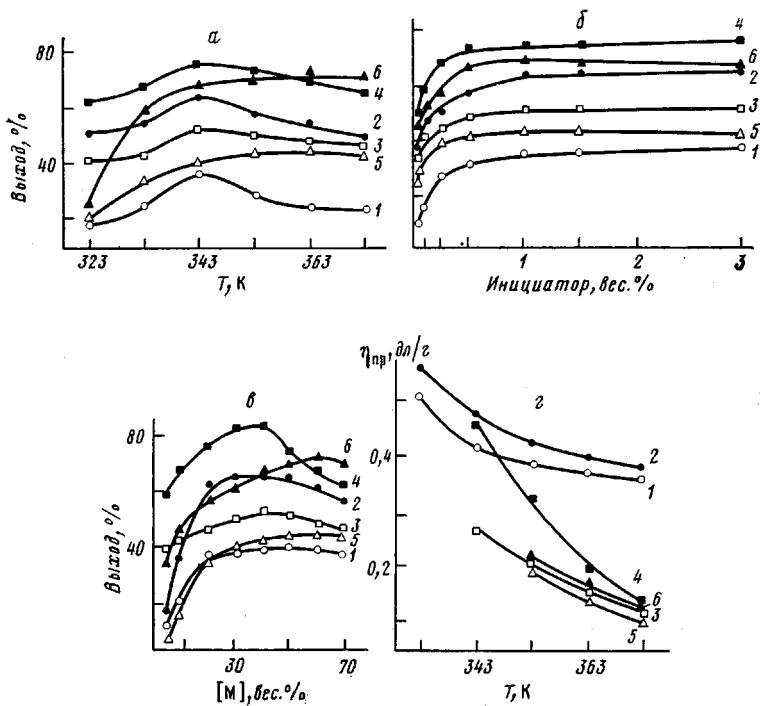
В настоящей работе описан синтез сополимеров *n*- и *o*-аллилоксибензальдегидов с 2-оксиэтилметакрилатом и акриламидом. Использование таких исходных мономеров дало возможность синтезировать гидрофильные сополимеры, содержащие достаточно удаленную от цепи альдегидную группу.

n-Аллилоксибензальдегид (I) и *o*-аллилоксибензальдегид (II) получали в соответствии с работой [9]; они имели т. кип. соответственно 381 К/267 Па и 402 К/1333 Па (лит. данные 379–379,5 К/267 Па и 403 К/1333 Па [9]). Другие исходные вещества очищали перегонкой или кристаллизацией. Для контроля их чистоты использовали ГЖХ.

Сополимеры получали в присутствии азодиизобутиронитрила в среде сухого диоксана ампульным методом в атмосфере инертного газа (argon). Выпавшие полимеры освобождали от непрореагировавших мономеров и растворителя отмыvkой водой, ацетоном и экстракцией диэтиловым эфиром. Состав получаемых бесцветных продуктов определяли элементным анализом (сополимеры акриламида) и методом оксимирования.

Как и следовало ожидать, выход сополимеров с увеличением доли аллильного мономера уменьшается. В то же время содержание в сополимере звеньев аллильного мономера несколько увеличивается (табл. 1).

В дальнейшем зависимости выхода, состава и приведенной вязкости сополимеров были исследованы при двух составах исходной смеси мономеров, содержащей 30 и 50 мол. % альдегидсодержащего сомономера. Вяз-



кость определяли в ДМФ (0,5 г/дл), а для сополимеров акриламида — в муравьиной кислоте.

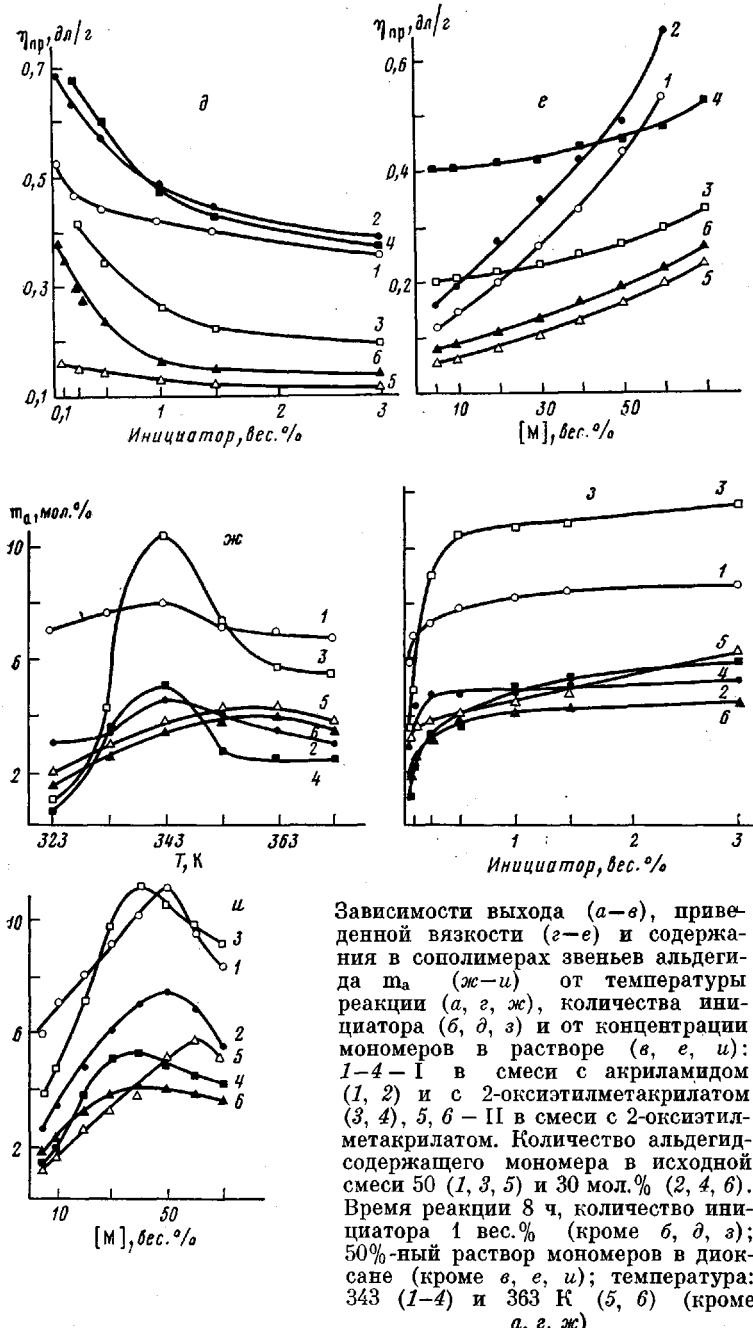
На рисунке *a*, *г*, *ж* показаны зависимости выхода, приведенной вязкости и содержания в сополимерах звеньев альдегида от температуры реакции. В то время как повышение температуры понижает приведенную вязкость сополимеров, что может быть объяснено более интенсивным разложением инициатора, зависимости от температуры выхода и содержания звеньев альдегида имеют экстремальный характер. При этом по-

Таблица 1

Зависимость выхода и состава сополимеров от количества аллильного мономера в исходной смеси

(Время реакции 4 ч; 1 вес. % инициатора; 343 К концентрация мономеров в растворителе 50 вес. %)

Аллильный мономер (M_2)	Мономер (M_1)	Содержание M_2 в исходной смеси, мол. %	Выход сополимера, вес. %	m_2 , мол. %
I	Акриламид	10	92,0	1,39
		20	82,9	2,60
		30	72,0	4,35
		40	60,1	6,19
		50	50,0	10,17
I	2-оксиэтилметакрилат	10	89,9	1,83
		20	79,6	3,18
		30	65,7	4,80
		40	51,1	7,61
		50	37,0	9,62
II	2-оксиэтилметакрилат	10	85,8	2,85
		20	76,9	3,37
		30	67,5	3,59
		40	53,9	3,60
		50	40,9	3,93



Зависимости выхода (*a*–*c*), приведенной вязкости (*д*–*е*) и содержания в сополимерах звеньев альдегида π_a (*ж*–*и*) от температуры реакции (*a*, *д*, *ж*), количества инициатора (*б*, *д*, *з*) и от концентрации мономеров в растворе (*е*, *е*, *и*): 1–4 – I в смеси с акриламидом (1, 2) и с 2-оксиэтилметакрилатом (3, 4), 5, 6 – II в смеси с 2-оксиэтилметакрилатом. Количество альдегид-содержащего мономера в исходной смеси 50 (1, 3, 5) и 30 мол. % (2, 4, 6). Время реакции 8 ч, количество инициатора 1 вес. % (кроме *б*, *д*, *з*); 50%-ный раствор мономеров в диоксане (кроме *е*, *е*, *и*); температура: 343 (1–4) и 363 К (5, 6) (кроме *а*, *д*, *ж*)

ложение максимума для *o*-аллилоксибензальдегида смещено в область более высоких температур, а сополимер с этим альдегидом имеет более низкие значения приведенной вязкости.

Появление при повышении температуры большего числа радикалов, инициирующих полимеризацию, возможно, является причиной повышения содержания в сополимерах звеньев альдегидов. При дальнейшем повышении температуры в большей мере начинает сказываться роль побочных процессов, в частности, передачи цепи на растворитель.

Как и следовало ожидать, при низких количествах инициатора наблюдается образование сополимеров наиболее высокой вязкости, но с низкими выходами (рис. б, д, з). Как и в предыдущем случае, увеличение количе-

Таблица 2
Константы сополимеризации *n*- и *o*-аллилоксибензальдегидов (M_1)
с акриламидом и 2-оксиэтилметакрилатом

Мономеры	r_1	r_2	Q_1	e_1	Параметр блочно-стисти * <hr/>	Дисперсия композиционного распределения
I + акриламид	$0,074 \pm 0,015$	$10,69 \pm 0,01$	0,059	0,82	$\frac{16,07}{7,66}$	0,089
I + 2-оксиэтилметакрилат	$0,038 \pm 0,007$	$18,78 \pm 0,08$	0,049	0,78	$\frac{9,61}{4,36}$	0,046
II + 2-оксиэтилметакрилат	$0,030 \pm 0,002$	$26,76 \pm 0,04$	0,033	0,68	$\frac{6,95}{3,10}$	0,034

* В числителе — для содержания альдегида в исходной смеси мономеров 50, в знаменателе — 30 мол. %.

Таблица 3
Некоторые свойства сополимеров *n*- и *o*-аллилоксибензальдегидов

Сополимер	Содержание звеньев альдегида, мол. %	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г	Т. разм-мягч.	Параметр растворимости * (МДж/м ³) ^{1/2}	Набухаемость в воде, вес. %
I + акриламид	11,4	0,42	333	$>24,8$ (III группа)	—
	7,6	0,48	356		—
I + 2-оксиэтилметакрилат	10,7	0,27	359	$22,1-26,4$ (II группа)	13
	4,8	0,46	377		45
II + 2-оксиэтилметакрилат	6,2	0,14	309	$22,1-26,4$ (II группа)	46
	4,4	0,20	335		63

* В растворителях со средней (II) и сильной (III) способностью к образованию водородной связи [10].

ства инициирующих центров приводит к возрастанию в сополимерах количества звеньев альдегидсодержащих мономеров. Повышение количества инициатора выше 1 вес. % не оказывает существенного влияния на выход и состав сополимеров.

Заметно влияет на процесс полимеризации и концентрация мономеров в растворе (рисунок, *a*, *e*, *u*). При возрастании концентрации мономеров наблюдали возрастание выхода и вязкости сополимеров. В то же время зависимость содержания в сополимерах альдегидсодержащих звеньев име-

ет экстремальный характер с максимумом при 40–50 вес.% мономера в реакционной смеси.

С увеличением продолжительности процесса сополимеризации (от 3 до 8 ч) наблюдали постепенное повышение выхода и вязкости сополимеров. В первые периоды реакции возрастает в сополимерах и содержание звеньев альдегидов. По прошествии 8 ч существенного увеличения выхода и мольной доли альдегидсодержащих звеньев не наблюдали.

Для всех исследованных пар сомономеров были определены константы сополимеризации по методу Файнемана – Росса с последующей обработкой по методу наименьших квадратов, а также были найдены параметры Q и e (схема Алфрея – Прайса) для *n*- и *o*-аллилоксибензальдегидов (табл. 2).

В табл. 2 даны также параметры блочности по Харвуду для сополимеров, полученных при содержании в исходной смеси 50 и 30 мол.% альдегида, и дисперсии композиционного распределения ($\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n}{n}$), определен-

ные через значения соответствующих переходных вероятностей. Следует отметить, что некоторая разница в значениях Q и e *n*-аллилоксибензальдегида, найденных для сополимеров с акриламидом и 2-оксиэтилметакрилатом, обусловлена полуколичественным характером значений, получаемых по схеме Алфрея – Прайса.

В табл. 3 приведены температуры размягчения, определенные по термомеханическим кривым, снятым на консистометре, параметры растворимости по группам растворителей, а также степень набухания в воде.

Следует отметить, что полученные сополимеры не растворяются в растворителях I группы (со слабой способностью к образованию водородных связей) и растворяются в растворителях II (со средней) и III группы (с сильной способностью к образованию водородных связей) с указанными в табл. 3 значениями параметра растворимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штильман М. И. Реакции в системе белок – полимерный носитель, используемые при иммобилизации ферментов.– Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 11, с. 2061.
2. Панарин Е. Ф., Гаврилова И. И., Немтеров В. В. Синтез и свойства сополимеров винилпирролидона с диэтилапетатом акролеина.– Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 66.
3. Пат. 3847743 (США), 1974.
4. Пат. 7310856 (Нидерланды), 1975.
5. Пат. 3730841 (США), 1973.
6. Brown E., Joyeau R. Enzymes Immobilisees. 6. Preparation et de Glucose Oxydase Immobilisees sur les Vanacryls.— Makromolek. chem., 1974, v. 175, s. 1961.
7. Brown E., Racois A. Enzymes Immobilisees — IV. Les Vanacryls et leur Emploi dans la Preparation de Nouveaux Derives Insolubles de la Trypsine.— Tetrahedron, 1974, v. 30, № 5, p. 675.
8. Brown E., Racois A. Emploi des Vanacryls dans la Preparation. De Nouveaux Derives de l'urease Insolubles dans l'eau.— Tetrahedron Letters., 1972, v. 50, p. 5077.
9. Harlan L. G., Jacobson R. R. A kinetic Study of the ortho-Claisen Rearrangement.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 13, 3277.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1043.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
14.V.1980