

УДК 541.64:547.538.141

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С МАЛЕИНОВЫМ
АНГИДРИДОМ**

Зилев С. В., Царик Л. Я., Ратовский Г. В.,
Иванова Н. А., Чувашев Д. Д.

Исследована трехмерная радикальная сополимеризация *n*-дивинилбензола и малеинового ангидрида. Установлено, что сетчатая структура сополимеров формируется в процессе чередующейся сополимеризации.

Для успешного решения задачи синтеза ионообменных смол и сорбентов с заданным комплексом эксплуатационных характеристик в первую очередь необходима разработка методов синтеза сетчатых сополимеров с заранее заданной молекулярной структурой. В этом плане широкие перспективы открывает чередующаяся сополимеризация моно- и дивиниловых мономеров, один из которых, как правило, обладает электронодонорными, а другой электроакцепторными свойствами.

Цель настоящей работы — изучение особенностей сополимеризации дивинилбензола (ДВБ) и малеинового ангидрида (МА), а также возможностей использования этого процесса для целенаправленного синтеза сетчатых сополимеров с регулярным распределением звеньев дивинилового мономера в трехмерной молекулярной структуре.

ДВБ выделяли из медного комплекса производства НПО «Биохимреактив» перегонкой с паром, после чего экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт сушили над CaCl_2 , отгоняли эфир на водоструйном наносе; n_D^{25} 1,5850, т. пл. 304 К. МА очищали как в работе [1]; т. пл. 326 К, т. кип. 474 К. Стирол, ДАК и растворители очищали по известным методикам [2, 3]. Степень очистки растворителей и мономеров не менее 99 %. Комплексообразование МА и ДВБ изучали методом УФ-спектроскопии [4]. Сополимеризацию МА и ДВБ проводили в растворе уксусного ангидрида (УА). Ампулы с мономерами перед полимеризацией дегазировали в вакууме, заполняли аргоном и отпаивали. Растворимые сополимеры получали в присутствии передатчика цепи — CCl_4 (1 моль/л), суммарная концентрация мономеров 1 моль/л, концентрация ДАК 0,04 моль/л. Мольное соотношение МА : ДВБ в мономерной смеси изменяли от 3 : 1 до 1 : 3. Реакцию проводили при 333 К в течение 10–15 мин, после чего ампулы вскрывали и осаждали полимер в охлажденный до 263 К метанол. Осадок отделяли и промывали метанолом, затем переосаждали из диоксана, после чего полученный сополимер снова растворяли в диоксане и лиофилизировали. Золь-гель анализ продуктов сополимеризации МА и ДВБ проводили до гель-точки, в гель-точке и после гель-точки по методике [5]. Гель-точка определялась по потере текучести полимеризата. ИК-спектры сополимеров МА и ДВБ регистрировали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с КВг. Количество непрореагировавших двойных связей звеньев ДВБ в растворимых сополимерах определяли методом УФ-спектроскопии. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS», в качестве растворителя использовали диоксан. Поглощение винилароматических фрагментов структуры сополимера наблюдали в области $(41,5\text{--}37,5)\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Экстинцию принимали равной экстинции стирола [6]. Эффективные константы относительной активности мономеров определяли по данным элементного анализа и УФ-спектроскопии. Расчет проводили по методу Файнемана — Росса, при этом вместо концентрации дивинилового мономера учитывалась концентрация его двойных связей.

Особенностью сополимеризации ДВБ и МА является наличие межмономерного донорно-акцепторного взаимодействия, на которое указывают данные, полученные при исследовании растворов смесей МА и ДВБ в циклогексане методом УФ-спектроскопии. Комплексообразование обуславливает появление в УФ-спектрах смесей МА и ДВБ пологое плеча в области $(3,0\text{--}2,4)\cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Константа равновесия комплекса, определенная по результатам спектральных исследований, равна $0,356\pm 0,018 \text{ л/моль}$. Донорно-акцепторное взаимодействие вызывает склонность данной мономерной пары к чередующейся сополимеризации. В отличие от МА, ДВБ проявляет высокую активность в реакции гомополимеризации. Это обуславливает возможность протекания наряду с чередующейся сополимеризацией этих мономеров гомополимеризации ДВБ. Чтобы использовать



Рис. 1

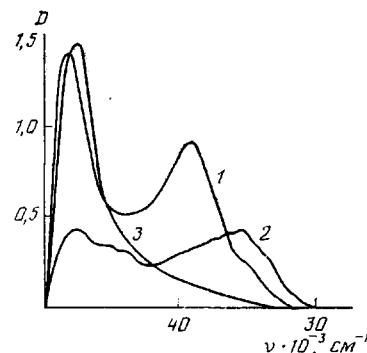


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектр растворимого сополимера ДВБ и МА

Рис. 2. УФ-спектры растворимого сополимера ДВБ и МА (1), ДВБ (2) и МА (3). Растворитель 1,4-диоксан

сополимеризацию ДВБ и МА для целенаправленного синтеза трехмерных чередующихся сополимеров, необходимо иметь сведения о возможности гомополимеризации ДВБ в данном процессе. С этой целью получены и исследованы растворимые сополимеры ДВБ и МА, определены эффективные константы относительной активности мономеров, а также проведен золь-гель анализ продуктов сополимеризации ДВБ и МА.

Спектральные исследования растворимых сополимеров показали, что в ИК-области спектров поглощения (рис. 1) наряду с характеристическими полосами, которые соответствуют колебаниям карбонильных фрагментов звеньев МА (1780 и 1850 см^{-1}) и *n*-замещенного бензольного кольца (850 см^{-1}), присутствует полоса поглощения двойных связей (1630 см^{-1}). В УФ-области спектра поглощения этих сополимеров имеется полоса в области $39\,000 \text{ см}^{-1}$, в то время как в спектре исходных мономеров эта полоса отсутствует (рис. 2). Результаты спектральных исследований указывают на наличие в структуре сополимеров МА и ДВБ, выделенных на начальной стадии сополимеризации, звеньев ДВБ с непрореагировавшей двойной связью. По результатам спектрального (рис. 2) и элементного анализов растворимых сополимеров МА и ДВБ, полученных в присутствии передатчика цепи, исследована зависимость состава сополимеров от состава реакционной смеси. Как видно из данных, представленных на рис. 3, увеличение содержания МА в реакционной среде приводит к уменьшению содержания в составе образующихся сополимеров звеньев ДВБ с непрореагировавшей двойной связью, одновременно возрастает содержание звеньев дивинилового мономера, обе двойные связи которого прореагировали. При сополимеризации МА и ДВБ в отсутствие передатчика цепи (рис. 4) содержание в реакционной смеси МА в количестве 66,6% обеспечивает интенсивное протекание процессов разветвления и последующего спшивания. При этом на самых ранних стадиях сополимеризации образование растворимых сополимеров (золя) не наблюдалось. При меньших содержаниях МА в реакционной среде (50; 33,3 мол.%) до гель-точки в полимеризате присутствует золь.

Изложенные данные указывают на то, что увеличение содержания дивинилового мономера в реакционной смеси не способствует протеканию процессов разветвления и спшивания образующихся сополимеров. Эти особенности исследованного процесса наряду с полученными значениями констант относительной активности мономеров ($r_{\text{MA}}=0,09\pm 0,01$ и $r_{\text{двойные связи ДВБ}}=0,01\pm 0,01$) свидетельствуют о том, что формирование сетчатой структуры не связано с гомополимеризацией дивинилового компонента полимеризата — ДВБ. Учитывая, что МА несклонен к гомополимеризации в изученных условиях, на основании изложенных результатов можно считать, что сетчатая структура МА и ДВБ формируется в результате трехмерной чередующейся сополимеризации. Отсутствие полимерной золь-фракции после гель-точки свидетельствует о том, что разви-

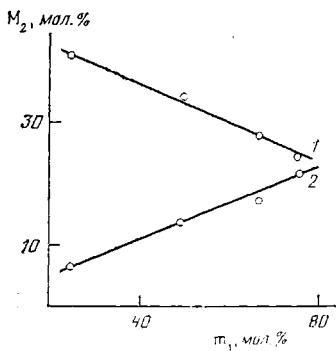


Рис. 3

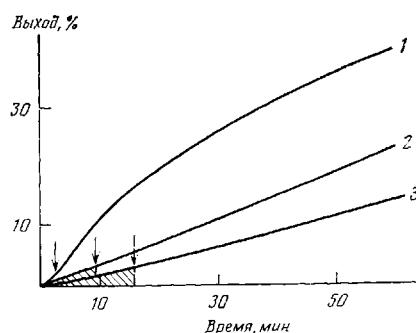


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость содержания звеньев ДВБ (M_2) в растворимых сополимерах от содержания МА (m_1) в реакционной смеси: 1 — звенья ДВБ, одна двойная связь которого не прореагировала; 2 — звенья с прореагировавшими двойными связями

Рис. 4. Результаты золь-гель анализа. $[ДАК]=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 333 К, растворитель — уксусный ангидрид, суммарная концентрация мономеров 5 моль/л, мольное соотношение ДВБ:МА в реакционной смеси 1:2 (1), 1:1 (2) и 2:1 (3). Стрелками указаны гель-точки, заштрихованы области золя

тие сополимеризации идет по пути разветвления и сшивания образовавшегося геля. Процесс сшивания геля приводит к тому, что концентрация растворителя и непрореагировавших мономеров в полимерной сетке превышает критическую: происходит разделение фаз в полимеризате, в результате чего прозрачный желтый гель мутнеет. Выделенный на предельных степенях превращения сополимер МА и ДВБ представляет собой сильно сшитый гетерогенный полимер, о чем свидетельствует его высокая емкость по растворителям (до 100 вес.%) и низкая степень объемного набухания (8–12 об.%).

Исследованный процесс был использован для синтеза макропористых сополимеров МА и ДВБ [7], в которых развитая удельная поверхность (до 100 м²/г) сочетается со значительным общим объемом пор (1,0–2,2 см³/г). Наличие ангидридных групп в структуре этих сополимеров обусловливает легкость превращения их в карбоксильные катиониты путем гидролиза в водной среде. Значение ионообменной емкости катионитов на основе сополимеров МА и ДВБ (10,6 мг-экв/г) приближается к теоретически ожидаемой величине (11,0 мг-экв/г), рассчитанной с учетом чередования пар карбоксильных групп со звеньями ДВБ, что подтверждает чередующееся строение сополимеров МА и ДВБ.

ЛИТЕРАТУРА

- Царик Л. Я., Манцивода Г. Г., Ратовский Г. В., Дмитриева Т. В., Калабина А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 601.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. М., 1958. 518 с.
- Лабораторная техника органической химии/Под ред. Кейла Б. М., 1966. 752 с.
- Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М., 1967. С. 101.
- Царик Л. Я., Анциферова Л. И., Калабина А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 416.
- Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., 1974. 260 с.
- Царик Л. Я., Зилев С. В., Наумов В. А., Калабина А. В. А. с. 1054363 СССР // Б. И. 1983. № 42.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
4.II.1986

COPOLYMERIZATION OF *p*-DIVINYL BENZENE WITH MALEIC ANHYDRIDE

Zilev S. V., Tsarik L. Ya., Ratovskii G. V.,
Ivanova N. A. Chuvashov D. D.

Summary

The three-dimensional radical copolymerization of *p*-divinyl benzene and maleic anhydride has been studied and its alternating character has been shown.