

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 33

1991

№ 11

УДК 541.64:547.538

© 1991 г. О. Н. Новиков, Л. Я. Царик, В. Н. Коломийчук,
Л. Н. Рохин

СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ N-ФЕНИЛМАЛЕИМИДА С *n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

Проведено исследование микроструктуры сополимеров N-фенилмалеимида с *n*-ДВБ, синтезированных на начальных степенях превращения в присутствии телогена. Расчет констант сополимеризации в системах *n*-ДВБ – N-фенилмалеимид и стирол – N-фенилмалеимид свидетельствует об образовании в первом случае более регулярных чередующихся сополимеров. Получены сетчатые сополимеры стирола, N-фенилмалеимида и *n*-ДВБ пористой морфологии, а также карбоксильные катиониты на их основе.

Ранее [1] было предложено регулировать распределение звеньев спивающего мономера в сополимере в ходе чередующейся сополимеризации. Способность к радикальной чередующейся сополимеризации промышленных мономеров *n*-ДВБ и N-фенилмалеимида (ФИМ) не изучена. Свойства карбоксильных катионитов на основе сополимеров *n*-ДВБ и ФИМ могут представлять интерес, поскольку они должны отличаться от известных регулярным распределением звеньев с парой карбоксильных групп и звеньев спивающего мономера.

Цель данной работы – исследование процесса сополимеризации ФИМ и *n*-ДВБ и синтез на их основе сетчатых сополимеров.

Из технического ДВБ выделяли *n*-изомер с чистотой не менее 99,9 мас.% [2]. ФИМ с чистотой не менее 99 мас.% синтезировали по методу [3]. Радикальной сополимеризацией на начальных степенях превращения в вакууме (0,1 Па) получали сополимер. Для предотвращения спивания реакционную массу после синтеза охлаждали и бромировали при температуре 283 К в растворе диоксана при перемешивании в темноте в течение 24 ч, бромированный сополимер осаждали из диоксана в этанол, дважды переосаждали и высушивали в вакууме до постоянного веса. Спектры ЯМР записывали в импульсном режиме на приборе «Вгикер-2008Y» с рабочей частотой для ПМР 200,1 кГц, для ЯМР ^{13}C 50 МГц. Спектры получали после 3000–4000 прохождений с шумовой связкой от протонов, включаемой на время релаксационной задержки в 2,5 с. Регистрировали спектры с 0,02 моль/л триацетилакетоната хрома, внутренний стандарт тетраметилсилан. Относительная ошибка интегрирования $\leq 5\%$. Сетчатые сополимеры в виде сферических частиц 30 ± 20 мкм получали сuspензионной радикальной сополимеризацией [4]. Удельную поверхность измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота [5]. Удельный объем пор определяли пикнометрически [5]. Константы сополимеризации рассчитывали на основе данных по выходу сополимера и его кумулятивного состава, при уровне значимости ошибки в статистической обработке 0,95 (по методу Лен-Фенкуо и Чах-Юнгчена [7]).

Для оценки комплексообразования между сомономерами были сняты ПМР-спектры мономерной смеси, содержащей некоторый избыток *n*-ДВБ

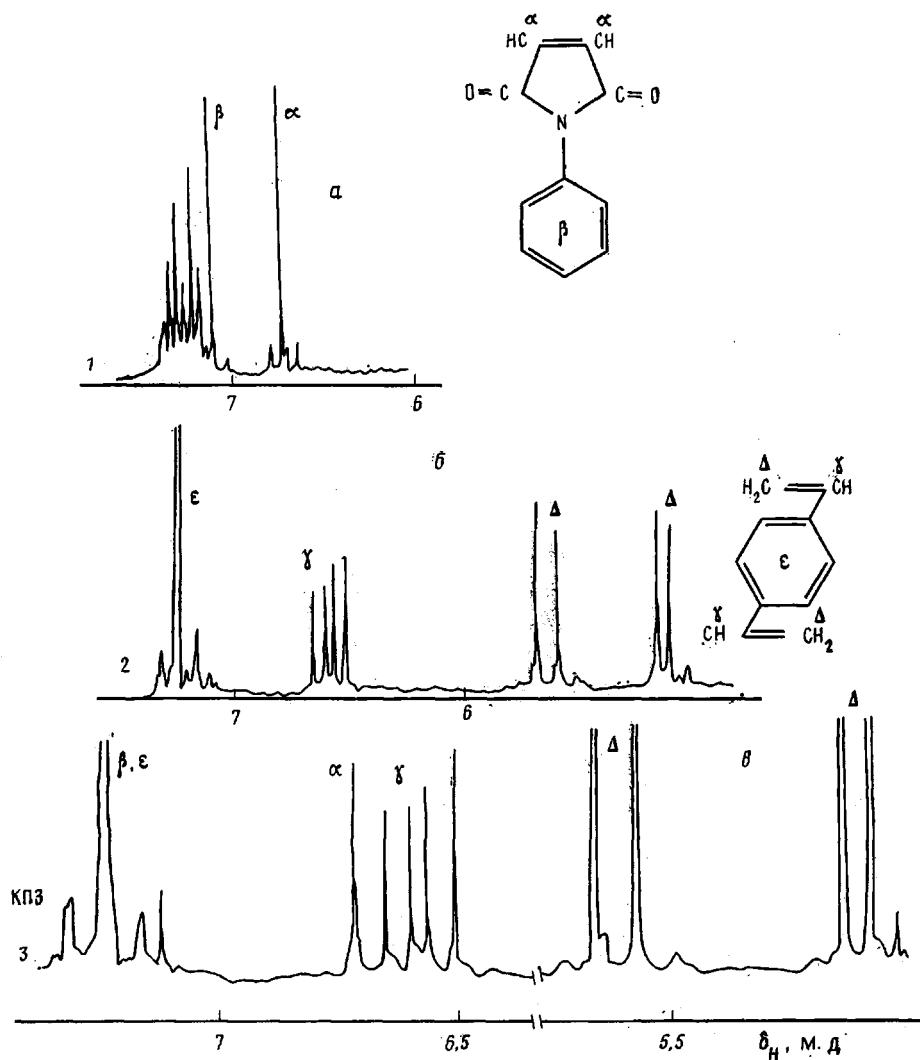


Рис. 1. ПМР-спектры ФИМ (а), *n*-ДВБ (б) и их смеси (в)

к эквимольному соотношению между мономерами (рис. 1). По данным ПМР-спектра, формируется комплекс с переносом заряда эквимольного состава, так как в спектре нет сигналов, которые можно отнести к протонам фенильных колец ФИМ (7,2–7,4 м. д.), наблюдаются сигналы комплекса с переносом заряда, смещенные по отношению к положению сигналов мономеров.

С целью исследования микроструктуры методом ЯМР получены растворимые сополимеры при различных соотношениях сомономеров (табл. 1). В спектре ЯМР ^{13}C (рис. 2) имеются сигналы в области 170–180 м. д., отнесенные к карбонильным группам звеньев ФИМ, сигналы 125–135 м. д., фенильных ядер ФИМ и *n*-ДВБ. Сигналы при 30–50 м. д. связаны с углеродами насыщенных групп в основной цепи и бромированных винильных групп в звеньях *n*-ДВБ. Область спектра от 135 до 150 м. д. отнесена к сигналам триад, в частности к сигналам углеродов фенильного кольца в звеньях ФИМ, смещенных за счет взаимодействия с соседними звеньями. Сигнал при 134 м. д. относится к чередующимся триадам *n*-ДВБ – ФИМ – *n*-ДВБ; интенсивность сигналов других триад пренебрежимо мала. Положение, а также соотношение интенсивностей сигналов в

Таблица 1

Радикальная сополимеризация ФИМ и *n*-ДВБ
 (Общая концентрация мономеров 1 моль/л в диоксане,
 телоген – четыреххлористый углерод – 1 моль/л, ДАК 0,04 моль/л; 333 К)

Образец, №	<i>n</i> -ДВБ в смеси, мол. %	Выход сополимера, мол. %	Азот в сополимере, мол. %	<i>n</i> -ДВБ в сополимере (по данным НМР), мол. %	Двойные связи в сополимере (по данным НМР), мол. % от <i>n</i> -ДВБ	Средняя скорость реакции, ммоль/л·мин	Время потери текучести, ч
1	0	6	7,40	0	0	0,1	—
2	5	2,7	4,63	50	94	0,3	3,00
3	10	4,2	5,03	45	97	0,5	1,30
4	40	1,5	4,61	50	98	3,0	0,40
5	50	2,5	4,64	50	96	4,8	0,42
6	75	1,8	4,75	50	95	2,8	0,60
7	95	3,5	2,90	66	73	1,5	2,50
8	100	5,00	0,00	100	65	1,4	3,50

спектрах почти не зависят от соотношения сомономеров в исходной смеси. Отсутствие третьего сигнала карбонильного углерода при 176–177 м. д., относящегося к блокам ФИМ, показывает, что гомополимеризация ФИМ не происходит. Таким образом, анализ спектров ЯМР ^{13}C свидетельствует о наличии в сополимерах ФИМ – *n*-ДВБ чередования звеньев сомономеров. Для сравнения был проведен синтез сополимеров ФИМ – стирол без телогена. В спектрах ЯМР ^{13}C этих сополимеров присутствуют сигналы, относящиеся к триадам: сигнал чередующихся триад при 137,7 м. д., слабые сигналы других триад при 136 и 141 м. д. Присутствие последних показывает, что при наличии тенденции к чередованию микроструктуру этих сополимеров нельзя рассматривать, как регулярно чередующуюся. В тройной системе стирол – *n*-ДВБ – ФИМ должны соче-

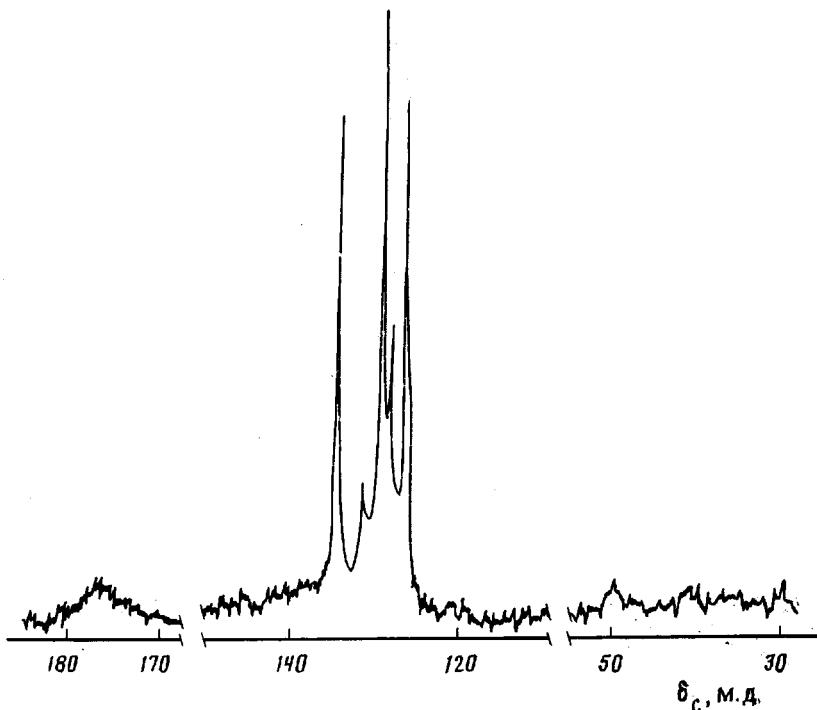
Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера 5 (табл. 1)

Таблица 2

Синтез сетчатых сополимеров стирол – ФИМ – *n*-ДВБ
 (Эквимольное соотношение, 1 мас. % ДАК от массы мономерной смеси,
 соотношение дисперсной фазы к дисперсионной среде 1 : 5,
 стабилизатор – 1 мас. % крахмала от массы дисперсионной среды [4])

Образец, №	<i>n</i> -ДВБ в сме- си, мол.% от суммы мономеров	Бензиловый спирт в сме- си, об.% от суммы моно- меров	Азот в сополимере, мас.%	Удельная поверхность сополимера, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Коэффициент набухания в ацетоне
9	10	120	5,07	0	0	2,4
10	15	120	5,23	145	0,77	1,5
11	20	120	5,47	118	0,79	1,45
12	25	120	4,48	179	0,74	1,5
13	34	150	4,82	21	0,82	1,5

таться особенности микроструктуры сополимеров стирол – ФИМ и *n*-ДВБ – ФИМ.

По данным элементного анализа установлен эквимольный состав сополимеров в широком интервале соотношений *n*-ДВБ и ФИМ. Содержание «подвешенных» двойных связей в сополимерах рассчитано по данным спектров ПМР из интенсивностей сигналов 3,6 и 5,2 м. д., относящихся к бромированным винильным группам. При избытке *n*-ДВБ в мономерной смеси >80 мол. % сополимер обогащается звенями *n*-ДВБ и его микроструктура отличается от чередующейся. Поскольку все подвешенные двойные связи остаются в сополимере, при расчете констант сополимеризации использовали известное интегральное уравнение состава сополимера. В результате расчета констант сополимеризации в системе *n*-ДВБ – ФИМ по данным табл. 1 были получены значения констант относительной активности *n*-ДВБ и ФИМ, равные соответственно $0 \pm 0,01$ и $0,03 \pm 0,01$. Значение коэффициента корреляции 1,00 подтверждает правомерность применения выбранного метода расчета [7]. Сопоставление с константами сополимеризации стирола и ФИМ, значения которых составляют соответственно $0,30 \pm 0,10$ и $0,10 \pm 0,10$, показывает менее выраженную тенденцию к чередованию для сополимера стирола. Этот факт объяснен электронодонорными свойствами и большей реакционной способностью двойной связи *n*-ДВБ в сравнении со стиролом.

Гравиметрическое определение скорости реакции показало, что для реакции *n*-ДВБ с ФИМ характерен кинетический эффект при соотношении, близком к эквимольному (табл. 1). Зависимость времени потери текучести полимеризата от состава мономерной смеси показывает, что в области составов 40–70 мол. % *n*-ДВБ время гелеобразования меняется мало (табл. 1), что может свидетельствовать о формировании однотипных сетчатых структур. Гелеобразование при гомополимеризации *n*-ДВБ идет медленнее, чем при чередующейся полимеризации, что подтверждает формирование сетки именно в результате сополимеризации.

Звенья *n*-ДВБ равномерно распределены по цепи сополимера и система ФИМ – *n*-ДВБ представляется интересной с точки зрения создания сорбентов с однородным распределением сорбционных центров в структуре сетки. Чередующаяся супензионная сополимеризация *n*-ДВБ – ФИМ – стирол, растворенных в бензиловом спирте, была использована для получения сетчатых гранульных сополимеров. Состав их близок к составу мономерной смеси (табл. 2). Исследование спектра набухания сополимеров стехиометрического состава (33 мол. % *n*-ДВБ) в таких агентах набухания, как бензиловый спирт, октанол, бензол, толуол, ДМФА, диоксан, ацетон, ацетонитрил, показало более высокое значение параметра Гильдебрандта указанного сополимера (24 ± 1 МДж^{0,5}/моль^{1,5}) по сравнению с сополимером стирол – *n*-ДВБ ($18,6 \pm 0,8$ МДж^{0,5}/моль^{1,5}). Это обстоятель-

ство иллюстрирует более полярную природу сополимеров с имидными звеньями и сольватирующий характер бензилового спирта как растворителя. При увеличении доли *n*-ДВБ в тройной системе от 10 до 33 мол. % (табл. 2) набухаемость в ацетоне сначала резко понижается, а с увеличением содержания *n*-ДВБ выше 15 мол. % практически не изменяется. Заметная пористость сополимера возникает только при содержании *n*-ДВБ > 15 мол. %, достигая значения объема пор 0,79 см³/г, при удельной поверхности 179 м²/г. Формирование пор, возможно, идет по механизму γ -синерезиса.

Гидролизом сополимеров получены карбоксильные катиониты с поларным расположением карбоксильных групп, имеющие обменную способность 240 мг/г по белковому препарату «Дрожжелитин», а также по хрому (III) 40 мг/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Царик Л. Я. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев: Киев. гос. ун-т, 1989. 38 с.
2. Новиков О. Н., Котов В. Г., Лемзяков В. П. А. с 1348330 СССР // Б. И. 1987. № 40. С. 322.
3. Физер Л., Физер М. Синтезы органических препаратов. Т. 12. Л., 1982. С. 115.
4. Новиков О. Н., Царик Л. Я. А. с. 1392076 СССР // Б. И. 1988. № 16. С. 14.
5. Плаченов Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. Л., 1988. С. 41.
6. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Ч. 1. М., 1985. С. 84.
7. Len-Feng Kuo, Chun-Yung Chen // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. P. 1117.

Иркутский государственный
университет

Поступила в редакцию
03.01.91

УДК 541(127+64+14):542.952

© 1991 г. В. В. Иванов, Б. Р. Смирнов

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ОПТИЧЕСКИ ПЛОТНЫХ СЛОЯХ В ОТСУТСТВИЕ МАССОПЕРЕНОСА

На основании решения уравнений для фотораспада инициатора установлено, что фотополимеризация в оптически плотных слоях проходит послойно в результате движения узкого фронта в существенно различающихся предельных слоях, когда слой после прохождения фронта становится прозрачным и когда его оптическая плотность не изменяется. Полученные результаты могут значительно облегчить интерпретацию получаемых с помощью ЭВМ.

В фотохимии полимеризационных процессов простые условия, соответствующие приближению оптически тонкого слоя или реактора идеального смешения, практически никогда не выполняются и, таким образом, математический аппарат, соответствующий этим приближениям, неприменим. До сих пор в литературе имелось лишь феноменологическое описание процессов фотополимеризации, не содержащее сколь-нибудь строгой физической модели [1]. В работе [2] были сопоставлены два характерных предельных случая мономолекулярного фотораспада инициатора в условиях, когда массопереносом можно пренебречь. Кинетика фотополимеризации в этих условиях является предметом настоящей статьи.

Уравнения, описывающие изменение интенсивности облучения $I(x, t)$ и концентрации инициатора $c(x, t)$ в слое толщиной L на расстоянии x от облучаемой поверхности, имеют вид

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -\epsilon c I - \epsilon^* I \quad (4)$$