

УДК 541.64.535.5

СИНТЕЗ СООЛИГОМЕРОВ 9-АНТРАЦЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА

© 1997 г. Ю. П. Гетманчук, Н. Е. Загданская, И. Н. Ицковская, И. Д. Лазникова

Киевский университет им. Тараса Шевченко

252601 Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 21.12.95 г.

Принята в печать 22.07.96 г.

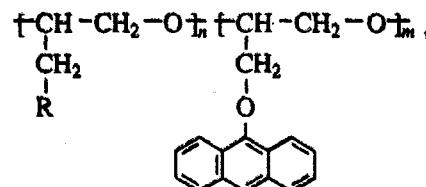
Путем катионной сополимеризации под действием эфирата трехфтористого бора получены статистические соолигомеры 9-антраценилглицидилового эфира с эпихлоргидрином и глицидилкарбазолом. Определены составы полученных соолигомеров и рассчитаны константы сополимеризации.

Известно [1], что при сополимеризации простых циклических эфиров как правило образуются статистические сополимеры. При сополимеризации, в которой принимают участие мономеры, сильно различающиеся по реакционной способности, в начальный момент происходит гомополимеризация более активного мономера, а затем полимеризуется менее активный мономер в присутствии другого гомополимера. В отсутствие реакции межцепного обмена такой процесс привел бы к образованию смеси гомополимеров, однако в системах, в которых имеет место достаточно интенсивный межцепной обмен, и в этом случае образуется статистический сополимер. Так происходит, например, при сополимеризации триоксана с триоксаланом, когда последний расходуется в течение индукционного периода полимеризации триоксана [2]. При полимеризации мономера в присутствии другого гомополимера наряду с полимеризацией протекает реакция передачи цепи на гомополимер. При этом в начале процесса образуется блок-сополимер, который в ходе межцепного обмена может также превращаться в статистический сополимер.

Некоторые полимеры на основе простых циклических эфиров могут быть использованы в качестве фототермопластиков. Фотопроводимостью, необходимой для фототермопластической записи изображения, обладают полимеры, содержащие в боковых цепях конденсированные многоядерные заместители – производные карбазола, антрацена, фенантрена и др. Однако такие полимеры слишком высокоплавки, поэтому для этих целей используются олигомеры с $M = (1-3) \times 10^3$ [3].

Гомоолигомеры 9-антраценилглицидилового эфира (АГЭ) [4] обладают хорошими фотоэлектрическими свойствами, являются мало эластичными при их нанесении на гибкую основу. Поэтому с целью создания эффективных фототермопластиков с нужными реологическими свойствами на-

ми был получен ряд статистических соолигомеров. В качестве сомономеров были использованы эпихлоргидрин (ЭХГ) и глицидилкарбазол (ГК). В результате их сополимеризации с АГЭ были синтезированы соолигомеры общей формулы



где $\text{R} = \text{Cl}$; 

Сополимеризацию проводили в толуоле при различных соотношениях мономеров, при постоянных температурных и временных режимах в присутствии эфирата трехфтористого бора. Полученные соолигомеры представляют собой низкоплавкие порошки, а при повышенном содержании ЭХГ – жидкые смолы. Все соолигомеры хорошо растворяются в органических растворителях, образуя из растворов прозрачные, эластичные пленки. Условия сополимеризации и свойства полученных соолигомеров приведены в таблице.

Как видно, ММ олигомеров АГЭ-ЭХГ оказалась выше, чем у полученного в аналогичных условиях гомоолигомера – олиго-9-антраценилглицидилового эфира (ОАГЭ), а температура размягчения значительно ниже. Это привело к увеличению гибкости пленок, что весьма важно для фототермопластической записи, так как эффективность регистрирующего слоя зависит не только от чувствительности его к свету, но также определяется и реологическими характеристиками олигомерной пленки.

На рис. 1 представлена зависимость состава соолигомеров от состава исходной смеси. Состав

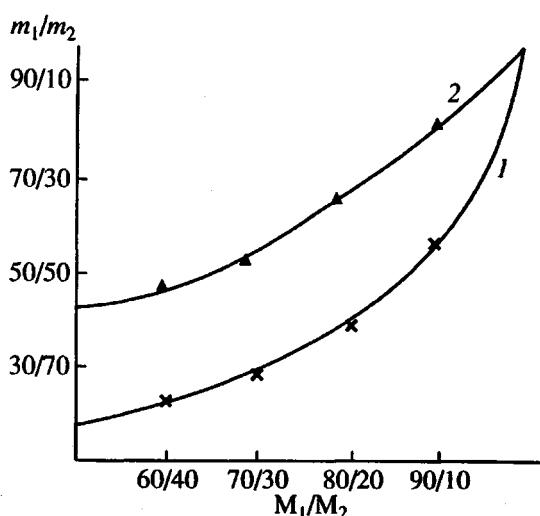


Рис. 1. Кривая состава соолигомеров АГЭ-ЭХГ (1) и АГЭ-ГК (2).

соолигомеров АГЭ-ГК определен по данным элементного анализа, состав соолигомеров АГЭ-ЭХГ – по данным элементного анализа и ПМР-спектроскопии. Видно, что соолигомеры обеих пар сомономеров обеднены АГЭ. Эти данные позволяют найти по методу Келлена-Тюдеша [5] константы сополимеризации при средних степенях превращения. Графический расчет констант приведен на рис. 2. Экстраполяцией $\xi \rightarrow 0$ и $\xi \rightarrow 1$ определены величины r_2/α и r_1 . Зная α для вы-

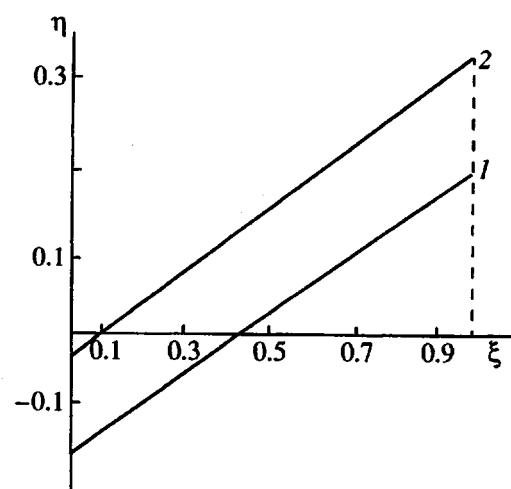


Рис. 2. Расчет констант сополимеризации по методу Келлена-Тюдеша: 1 – АГЭ-ЭХГ, 2 – АГЭ-ГК.

бранных пар сомономеров, получены следующие значения констант сополимеризации:

$$r_1 = 0.20; \quad r_2 = 2.26 \text{ для олигомера АГЭ-ГК}$$

$$r_1 = 0.34; \quad r_2 = 0.10 \text{ для олигомера АГЭ-ЭХГ}$$

Реакционная способность АГЭ, ГК и ЭХГ была рассчитана по скорости раскрытия эпоксидного кольца под действием соляной кислоты. На основании этих данных реакционная способность мономеров меняется в ряду ГК > ЭХГ > АГЭ.

Условия полимеризации и некоторые характеристики полученных соолигомеров (продолжительность процесса 10 ч, $T = 40^\circ\text{C}$)

Пары сомономеров и их мольное соотношение	Суммарная концентрация мономеров $c_m \times 10^3$	Концентрация инициатора $c_i \times 10^3$	Выход, %	$T_{\text{размягч}}, ^\circ\text{C}$	ММ	Содержание Cl, %		Содержание N, %	
						эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
АГЭ-ЭХГ									
5 : 1	6.28	3.14	45.4	64–76	1100	4.72	2.64		
3 : 1	6.43	3.21	50.3	58–70	1700	7.35	4.21		
1 : 1	8.28	4.14	67.5	52–62	1300	10.50	10.36		
1 : 2	9.86	4.86	52.1	45–55	900	11.90	8.61		
АГЭ-ГК									
1 : 1	6.60	3.30	79.9	95–115	910			5.10	2.96
2 : 1	5.50	2.80	96.1	105–112	960			4.38	2.34
3 : 1	4.70	2.30	90.2	93–103	850			4.22	1.73
4 : 1	4.10	2.00	88.2	98–102	950			3.95	1.11
9 : 1	3.60	1.80	73.3	80–90	850			2.51	0.56

Проведенные исследования показали пригодность всех полученных нами антраценсодержащих соолигомеров в качестве фототермопластических материалов. По своим основным параметрам (пороговой чувствительности, дифракционной эффективности, адгезии к различного вида основам) они не уступают, а в некоторых случаях и превосходят существующие в настоящее время карбазолсодержащие фототермопластические материалы.

В отличие от ОАГЭ, который в основном применяется в качестве светочувствительного слоя, нанесенного на жесткую (стеклянную) основу, полученные соолигомеры обладают хорошей адгезией к лавсановой (гибкой) основе и могут использоваться на носителях рулонного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer E., Gutweizer K., Hermann H. // *Kunststoffe*. 1964. B. 54. P. 410.
2. Ерусалимский Б.Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. М.: Наука, 1970. С. 288.
3. Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Лазникова И.Д., Старенская В.Н., Шолудченко Л.Н. // Тез. докл. междунар. конф. по электрографии "Электрография 91". М., 1991. Ч. II. С. 199.
4. Гетманчук Ю.П., Лазникова И.Д. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1993. Т. 38. № 1. С. 42.
5. Kellen T., Tudosh S. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1975. № 1. P. 1.

Synthesis of Cooligomers of 9-Anthracenyl Glycidyl Ether

Yu. P. Getmanchuk, N. E. Zagdanskaya, I. N. Itskovskaya, and I. D. Laznikova
Kiev State University, ul. Vladimirskaya 64, Kiev, 252601 Ukraine

Abstract—Statistical cooligomers of 9-anthracenyl glycidyl ether with epichlorohydrin and glycidyl carbazole were prepared by cationic copolymerization using boron trifluoride etherate. The compositions of the resulting cooligomers were determined and the reactivity ratios were calculated.