

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2003, том 45, № 10, с. 1756–1759

УДК 541.64:542.952

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β -НАФТИЛГЛИЦИДИЛОВОГО И ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРОВ

© 2003 г. Ю. П. Гетманчук, Е. В. Мокринская

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
01033 Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 25.12.2002 г.
Принята в печать 17.06.2003 г.

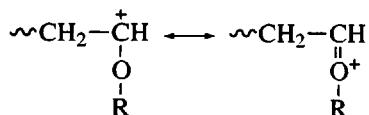
Катионной полимеризацией (эфират BF_3) получены соолигомеры ($M \sim 860$) β -нафтилглицидилового эфира с винилбутиловым эфиrom. Посредством ТСХ и избирательной экстракции доказано, что образуются соолигомеры, а не смесь гомоолигомеров. Голографическая чувствительность пленок полученных олигомеров находится в пределах $7\text{--}10 \text{ м}^2/\text{Дж}$.

При катионной полимеризации алкилзамещенных эпоксидов в силу многочисленных реакций ограничения роста цепи образуются лишь низкомолекулярные жидкые олигомеры, не нашедшие широкого применения [1, 2]. Этим объясняется почти полное отсутствие публикаций по данной проблеме за последнее десятилетие. В то же время такие олигомеры, содержащие в цепи многоядерные ароматические заместители, оказались эффективными материалами для записи голограмм [3, 4]. В частности, было показано, что полученные катионной полимеризацией олигомеры нафтилглицидиловых эфиров являются фотопроводниками, на пленках которых может быть осуществлена фототермопластическая запись информации [5–7]. Гомоолигомер β -нафтилглицидилового эфира (ОНГЭ) сравнительно плохо растворим в малополярных растворителях, в частности в толуоле, из растворов в котором традиционно поливают пленки фоточувствительных композиций. В связи с этим для фототермопластической записи информации используют его соолигомеры с другими эпоксидными мономерами (бутилглицидиловым эфиrom, антраценилглицидиловыми эфирами, глицидилфлуореном и т.д.).

Катионная сополимеризация эпоксидных мономеров с виниловыми не описана. Это в первую

E-mail: svg@macro.chem.univ.kiev.ua (Мокринская Елена Викторовна).

очередь связано со значительно большей основностью эпоксидного атома кислорода по сравнению со связью $\text{C}=\text{C}$ и высокой стабильностью оксониевых активных центров в отличие от карбкатионов. Среди виниловых мономеров наиболее активными в катионной полимеризации являются простые виниловые эфиры благодаря особой устойчивости активного центра за счет делокализации положительного заряда:



Поскольку такой активный центр можно считать “частично оксониевым”, мы решили осуществить сополимеризацию винилбутилового эфира (ВБЭ) с β -нафтилглицидиловым эфиrom (β -НГЭ). В присутствии I_2 (традиционного инициатора катионной полимеризации виниловых эфиров) сополимеризация не прошла, и образовался только гомоолигомер ВБЭ. Соолигомер β -НГЭ с ВБЭ удалось получить лишь в присутствии эфирата трехфтористого бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К 10 г (0.1 моля) свежеперегнанного ВБЭ ($T_{\text{кип}} = 94.2^\circ\text{C}$) в 100 мл толуола добавляли раствор 0.28 г (0.02 моля) эфирата BF_3 в 20 мл толуола.

ла и затем 20 г (0.1 моля) перекристаллизованного из этанола β -НГЭ ($T_{пл} = 64^{\circ}\text{C}$). После смешения компонентов раствор нагревали при 80°C в течение 10 ч. Процесс осуществляли в атмосфере сухого азота. Соолигомер (ОСПЛ-1) в виде желто-оранжевой вязкой массы высаживали в метанол. Выход 94%. После вторичного переосаждения соолигомер был почти бесцветным и образовывал из раствора толуола прозрачные пленки. $T_{размягч} = 35\text{--}40^{\circ}\text{C}$. ММ, определенная криоскопически, составляла 860. В таких же условиях были получены гомоолигомеры β -НГЭ и ВБЭ (ОНГЭ и ОВБЭ), а также соолигомер ВБЭ с 4-бром- α -нафтилглицидиловым эфирем (ОСПЛ-2) и его теролигомер с β -НГЭ и глицидилкарбазолом (ОСПЛ-3).

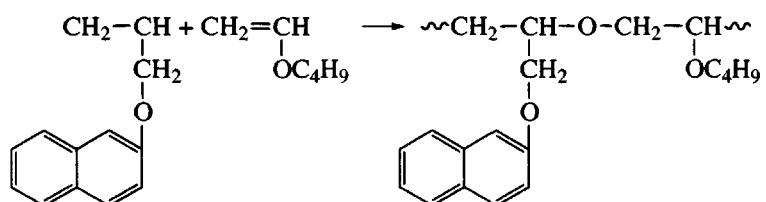
Для восходящей ТСХ (в закрытой камере) использовали стандартные пластиинки "Silufol" (Че-

хия) на алюминиевой фольге с закрепленным слоем силикагеля, содержащим люминофор. Элюенты – хлороформ и бензол. Детектирование пятен проводили под ртутной лампой. Рассчитанные R_f составляли: в хлороформе – 0.30 (ОНГЭ), 0.49 (ОСПЛ-1) и 0.87 (ОВБЭ); в бензоле – 0.31 (ОНГЭ), 0.08 (ОВБЭ) и 0.27 (ОСПЛ-1).

Селективную экстракцию ОСПЛ-1 осуществляли кипячением небольших количеств соолигомера в гептане и ацетоне с последующим контролем вытяжек методом ТСХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сополимеризации предположительно должны образовываться звенья следующего строения



Для доказательства образования соолигомера, а не смеси гомоолигомеров мы использовали метод ТСХ. Хроматограммы представлены на рис. 1.

Как видно из приведенных хроматограмм, и в хлороформе, и в бензоле происходит разделение смеси гомоолигомеров. Соолигомер в обоих случаях проявляется в виде одного пятна.

Полученный соолигомер хорошо растворяется в толуоле и образует прозрачную, равномерную пленку в отличие от гомоолигомера ОНГЭ, который обычно выпадает в осадок уже в процессе полимеризации мономера. Из такого раствора не удается получить прозрачные пленки.

Для подтверждения прохождения реакции сополимеризации также был использован метод селективной экстракции [8]. ОВБЭ растворим в гептане, но не растворяется в ацетоне; ОНГЭ растворим в ацетоне, но не растворяется в гептане. Гептановая вытяжка не содержала ОВБЭ, ацетоновая – ОНГЭ.

Согласно правилу Красусского, в нейтральной среде или в присутствии оснований замещенные эпоксиды раскрываются с разрывом связи С–О у β -углеродного атома. В присутствии протонных кислот и кислот Льюиса, как показали дальнейшие исследования, происходит преимущественно

α -разрыв, при котором лимитирующей стадией является промежуточное превращение иона оксония в карбкатион. Это связано с тем, что вторичный карбкатион стабильнее первичного. В первом случае процесс проходит по механизму S_N2 , во втором – по S_N1 . Правило Красусского удобно проиллюстрировать реакциями присоединения спирта $R'\text{OH}$ к замещенному эпоксиду согласно схеме

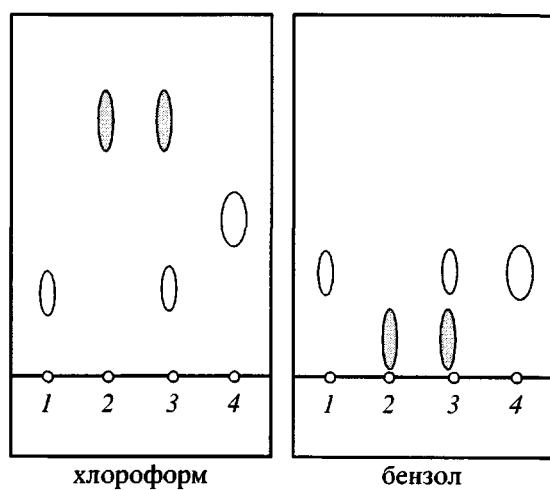
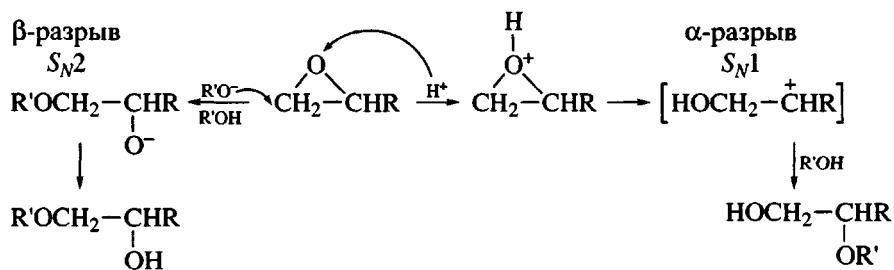
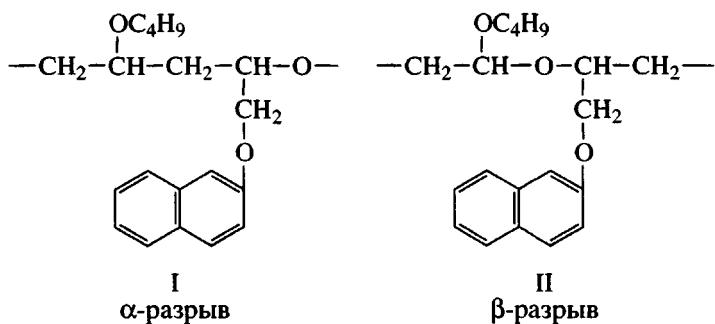


Рис. 1. Тонкослойные хроматограммы ОНГЭ (1), ОВБЭ (2), смеси ОНГЭ и ОВБЭ (3), ОСПЛ-1 (4).



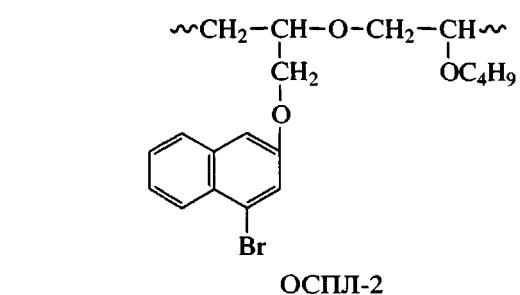
Таким образом, при анионной полимеризации эпоксидов возможен только α -разрыв, а при катионной преимущественно β -разрыв, но не исключен

и α -процесс. Если в приведенной выше схеме вместо спирта подставить ВБЭ, то окажутся возможными два варианта соединения мономерных звеньев:



Структура II имеет ацетальный фрагмент и в кислой среде легко гидролизуется с разрывом цепи; при этом образуется бутанол. Проведенный гидролиз не привел к заметному уменьшению ММ сополимера, и были обнаружены лишь следы бутанола, что свидетельствует о преимущественном содержании в олигомерной цепи звеньев структуры I.

Также (в аналогичных условиях) был получен соолигомер 4-Br- α -НГЭ и ВБЭ (ОСПЛ-2):



Интересно, что в отличие от глицидиловых эфиров 9-глицидилкарбазол в бинарную сополимеризацию с винилбутиловым эфиrom не вступает.

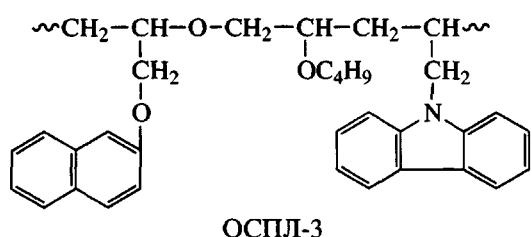
Свойства соолигомеров β -нафтилглицидиловых эфиров с винилбутиловым эфиrom

Сополимер	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход, %	Температура размягчения, °C	$S_{\Delta\eta}^* = 1\% \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{Дж}}$	ДЭ**, %
ОСПЛ-1	80	8	94	30–40	—	—
ОСПЛ-2	80	10	78	50–70	7–8	3–4
ОСПЛ-3	80	10	82	62–80	до 10	5–7

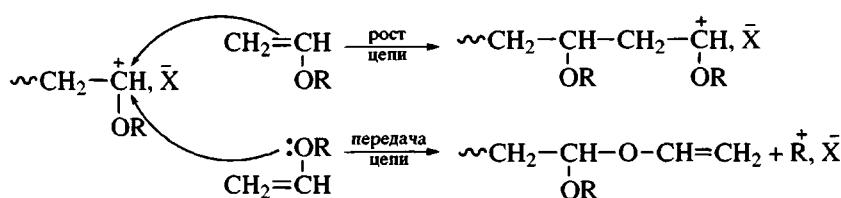
* Голографическая чувствительность; ее определяли по результатам реальной голографической записи картины интерференции двух плоских волновых фронтов излучения Не-Не-лазера ($\lambda = 633$ нм) при контрасте интерференционной картины $\eta \sim 1\%$.

** Дифракционная эффективность записи определена по отношению интенсивности света, дифрагированного голограммой в первый порядок, к общей интенсивности падающего на голограмму света.

ет, но способен образовывать теролигомер в присутствии β -НГЭ (ОСПЛ-3):



Известно, что алкилвиниловые эфиры при катионной полимеризации образуют только жидкие олигомеры. Это связано с конкуренцией, возникающей между π -электронами двойной связи и p -электронами атома кислорода, при нуклеофильной атаке активного центра. Последний процесс происходит с обрывом материальной цепи



Благодаря этому введение звеньев ВБЭ в олигомерную цепь вызывает сильный пластифицирующий эффект. Поэтому все полученные нами соолигомеры являются низкоразмягчающимися, растворимыми в большинстве органических растворителей веществами, которые образуют прозрачные пленки из толуольных растворов. Именно низкоплавкость в сочетании с фотопроводимостью являются обязательными условиями для фототермопластической записи информации.

Некоторые свойства полученных соолигомеров приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
2. Гриневич А.Г., Коровина В.С. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 3. С. 353.
3. Гетманчук Ю.П., Лазникова И.Д. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1993. Т. 38. № 1. С. 42.
4. Гетманчук Ю.П., Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Студзинский С.Л., Сыромятников В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1347.
5. Mokrynskaya E.V., Getmarchuk Yu.P., Sokolov N.I., Poperenko L.V // Functional Mater. 2000. V. 7. № 3. P. 492.
6. Мокринская Е.В., Гетманчук Ю.П. // Доповіді національної академії наук. 2001. № 3. С. 145.
7. Mokrynskaya E.V., Getmarchuk Y.P., Starenkaya V.N., Sholudchenko L.I. // Functional Mater. 2001. V. 7. № 3. P. 571.
8. Цереза Б. Блок- и привитые сополимеры. М.: Мир, 1964.

Copolymerization of β -Naphthyl Glycidyl and Vinyl Butyl Ethers

Yu. P. Getmarchuk and E. V. Mokrinskaya

*Shevchenko National University,
ul. Vladimirska 64, Kiev, 01033 Ukraine*

Abstract—Cooligomers ($M \sim 860$) of β -naphthyl glycidyl ether and vinyl butyl ether were synthesized by cationic polymerization in the presence of BF_3 etherate. Using thin-layer chromatography and selective extraction, the formation of cooligomers rather than a mixture of homooligomers was established. It was shown that the holographic sensitivity of the oligomer films varies from 7 to $10 \text{ m}^2/\text{J}$.