

УДК 541.54:547.462

СОПОЛИМЕРЫ 3-(2-ВИНИЛОКСИЭТОКСИ)ПРОПИЛЕН-1,2-КАРБОНАТА И Н-ФЕНИЛМАЛЕИМИДА¹

© 2004 г. Ф. Э. Калинина*, Л. Д. Раднаева**, Д. М. Могионов*, В. А. Васнев***,
Н. А. Недоля****, Б. А. Трофимов****

*Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

**Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

***Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

****Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 29.10.2003 г.

Принята в печать 29.12.2003 г.

Радикальной сополимеризацией получены сополимеры 3-(2-венилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбоната и N-фенилмалеимида, которые могут быть использованы в качестве преполимеров для синтеза неозицианатных полиуретанов. Определены константы относительной активности мономеров. Методом ЯМР исследовано строение сополимеров и показано, что полимерная цепь состоит из чередующихся мономерных звеньев, а N-фенилмалеимид присутствует частично в *цикло*-сукцинимидной форме.

В настоящее время производство полиуретанов и различных материалов на их основе достигло значительных масштабов. Однако традиционный метод получения полиуретанов не свободен от таких недостатков, как использование токсичных изоцианатов, образование пор в изделиях, низкая гидролитическая и химическая стабильность. Одним из путей решения данной проблемы является синтез полиуретанов без применения изоцианатов, в частности по реакции циклокарабонатов с аминами [1, 2].

Ранее были получены чередующиеся сополимеры N-фенилмалеимида (**ФМИ**) и винилглицидилового эфира этиленгликоля (**ВГЭ**) [3], производным которого является 3-(2-венилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбонат (**ВОПК**). Цель настоящей работы –

получение новых сополимеров регулярного строения, содержащих циклокарабонатные и имидные циклы и способных к превращению в полиуретаны путем последующей реакции циклокарабонатных групп с аминами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный ФМИ синтезировали и очищали по методике [4]. ВОПК, полученный на опытном производстве Иркутского института химии СО РАН, использовали без дополнительной очистки. Мономер имел $n_D = 1.4620$ (20°C), что соответствует литературным данным [5].

ДАК перекристаллизовывали из этанола ($T_{пл} = 102^{\circ}\text{C}$), органические растворители очищали по общепринятым методикам [6].

Синтез сополимеров проводили в среде МЭК в присутствии ДАК при $75 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Осадителем слу-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технической программы "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" (код проекта 203.02.07.051).

E-mail: fkal@binm.baikal.net (Калинина Федосья Эрдэмовна).

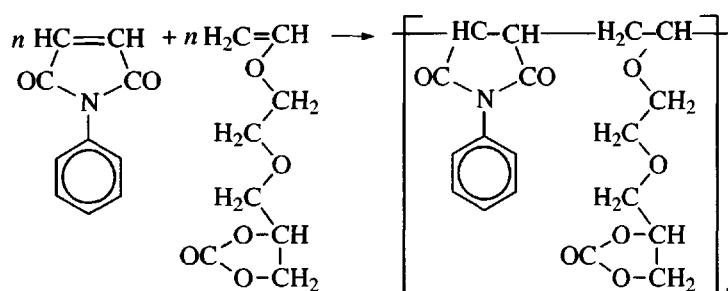
жил изопропанол. Выделенные сополимеры сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Bruker DRX500" с использованием в качестве растворителя ацетона- d_6 при концентрации сополимера 25 мас. %. ИК-спектры сополимеров регистрировали на спектрофотометре "Specord

IR-75" в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с КВГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеры ВОПК и ФМИ образуются по реакции



Полученные сополимеры хорошо растворимы в ДМФА, ДМАА, МЭК, ацетоне, ТГФ, диоксане, хлороформе и имеют приведенную вязкость 0.15 дL/g (ДМФА, 25°C).

Строение сополимеров ВОПК–ФМИ изучали с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Согласно данным ИК-спектроскопии, в сополимерах присутствуют циклокарбонатная группа (интенсивная полоса поглощения при 1830 cm^{-1}), карбонильные группы (1730, 1770 cm^{-1}), третичный атом азота имидного цикла (1040 cm^{-1}), монозамещенное бензольное кольцо (700, 750, 1500, 1595 cm^{-1}). В карбонильной области ИК-спектров сополимеров ВОПК–ФМИ, как и в случае сополимеров ВГЭ, наблюдается коротковолновый сдвиг, обусловленный отсутствием сопряжения карбонильной группы с двойной связью.

Состав сополимеров определяли по содержанию азота. Как видно из рис. 1, состав сополимеров близок к эквимольному, а выход уменьшается с увеличением доли ВОПК в исходной смеси с максимумом при двукратном избытке последнего.

Константы относительной активности ВОПК и ФМИ определяли согласно модели концевого звена для бинарной радикальной сополимеризации по методу Файнемана–Росса [7] и расширенному методу Келена–Тюдеша [8]. Вычисленные значения констант приведены ниже: $r_1 = 0 \pm 0.01$, $r_2 = 0.42 \pm 0.32$ (метод Файнемана–Росса), $r_1 = 0.01$, $r_2 = 0.77 \pm 0.18$ (расширенный метод Келена–Тюдеша). Значение произведения $r_1 r_2 = 0.0077$ для

системы ВОПК–ФМИ свидетельствует о протекании чередующейся сополимеризации, причем макрорадикал, оканчивающийся звеном ВОПК, присоединяется преимущественно к мономеру ФМИ.

Для расчета констант относительной активности с учетом влияния предпоследнего мономерного звена был использован метод Барсонна–Фенна [9], который предполагает, что в полимерной цепи не образуются последовательности, состоящие из звеньев ВОПК. Графическим методом были получены следующие значения констант относительной активности: $r_2 = 2.50 \pm 0.03$, $r'_2 =$

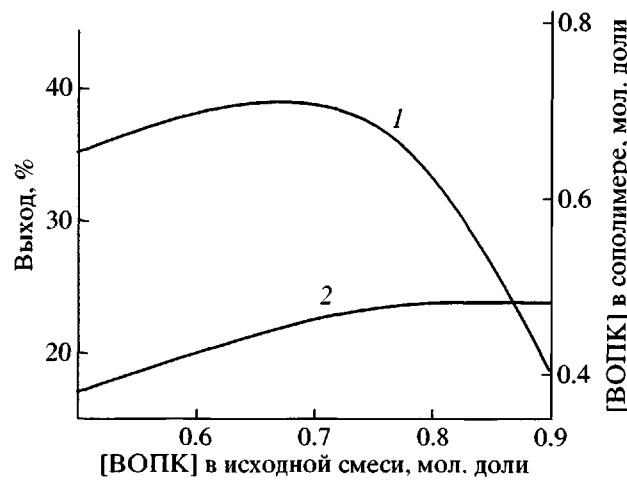


Рис. 1. Зависимости выхода (1) и состава (2) сополимеров ВОПК–ФМИ от состава исходной мономерной смеси.

Средняя длина последовательностей сомономерных звеньев в сополимерах ВОПК (M_1) и ФМИ (M_2) в рамках моделей концевого (I) и предпоследнего (II) звена

Состав сополимеров, мол. доли		Соотношение мольного содержания мономеров M_1 и M_2 в исходной смеси	Средняя длина последовательностей, \bar{l}_1			
			I		II	
M_1	M_2		M_1	M_2	M_1	M_2
0.38	0.62	1	1	1	1	2
0.45	0.55	2	1	1	1	1
0.48	0.52	4	1	1	1	1
0.48	0.52	9	1	1	1	1

= 0.22 ± 0.03. Соотношение r_2/r'_2 показывает, что ВОПК проявляет на порядок большую реакционную способность по отношению к радикалу $\sim\text{ВОПК-ФМИ}$, чем к $\sim\text{ФМИ-ФМИ}$, что может являться причиной чередования мономерных звеньев.

На основании рассчитанных констант сополимеризации были получены данные о микроструктуре сополимеров ВГЭ, ВОПК и имидов согласно моделям концевого и предпоследнего звена [10]. Значения средней длины последовательностей представлены в таблице. Обнаружено, что звенья ВОПК и ФМИ присутствуют в виде единичных фрагментов. Параметры микроструктуры, рассчитанные на основании уточненных констант сополимеризации, отличаются от вычисленных

согласно концевой модели только в случае эквимольного состава исходной смеси.

Из зависимости состава сополимера от содержания мономеров в исходной смеси (рис. 2) видно, что наилучшим образом состав сополимеров описывается методом Барсона–Фенна. Таким образом, можно сделать вывод о существовании эффекта предпоследнего звена при радикальной сополимеризации ВОПК и ФМИ.

В спектрах ЯМР ^{13}C обнаружены изменения хим. сдвигов, характерные для сополимеров, полученных при соотношении сомономеров в исходной смеси 1:1 и 1:9 (рис. 3).

Анализ карбонильной области спектра показал, что, как и в случае сополимеров ВГЭ–ФМИ, проявляются три сигнала, интегральные интенсивности которых зависят от состава исходной мономерной смеси. Ранее выполненные нами отнесения для сополимеров ВГЭ–ФМИ [3] позволяют сделать вывод, что в случае избытка ВОПК значительная часть сукцинимидных звеньев находится в цис-конформации.

Сигналы со значением хим. сдвига 38.0 и 40.4 принадлежат к цис- и транс-конформациям сукцинимидного цикла соответственно. Интегральная интенсивность сигнала метинового атома углерода цис-сукцинимидного цикла в сополимере, полученном при избытке ВОПК, почти равна интенсивности сигнала, соответствующего транс-конформации. В случае эквимольного состава исходной смеси сигналы частично перекрываются, а интенсивность сигнала транс-конформации значительно выше, чем цис-конформации. Углеродный атом метиленовой группы полимерной

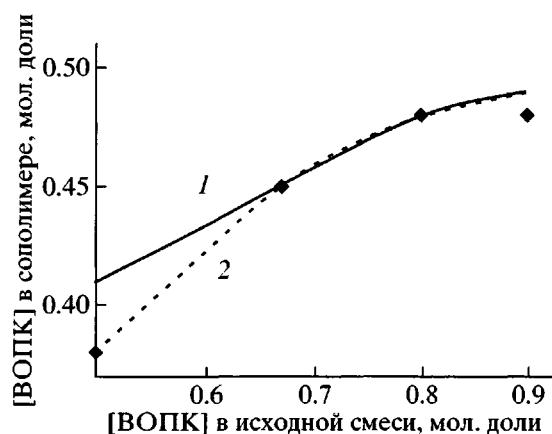


Рис. 2. Зависимость состава сополимера ВОПК–ФМИ от состава исходной смеси. Точки – эксперимент, кривые – расчет по модели концевого (1) и предпоследнего (2) звена.

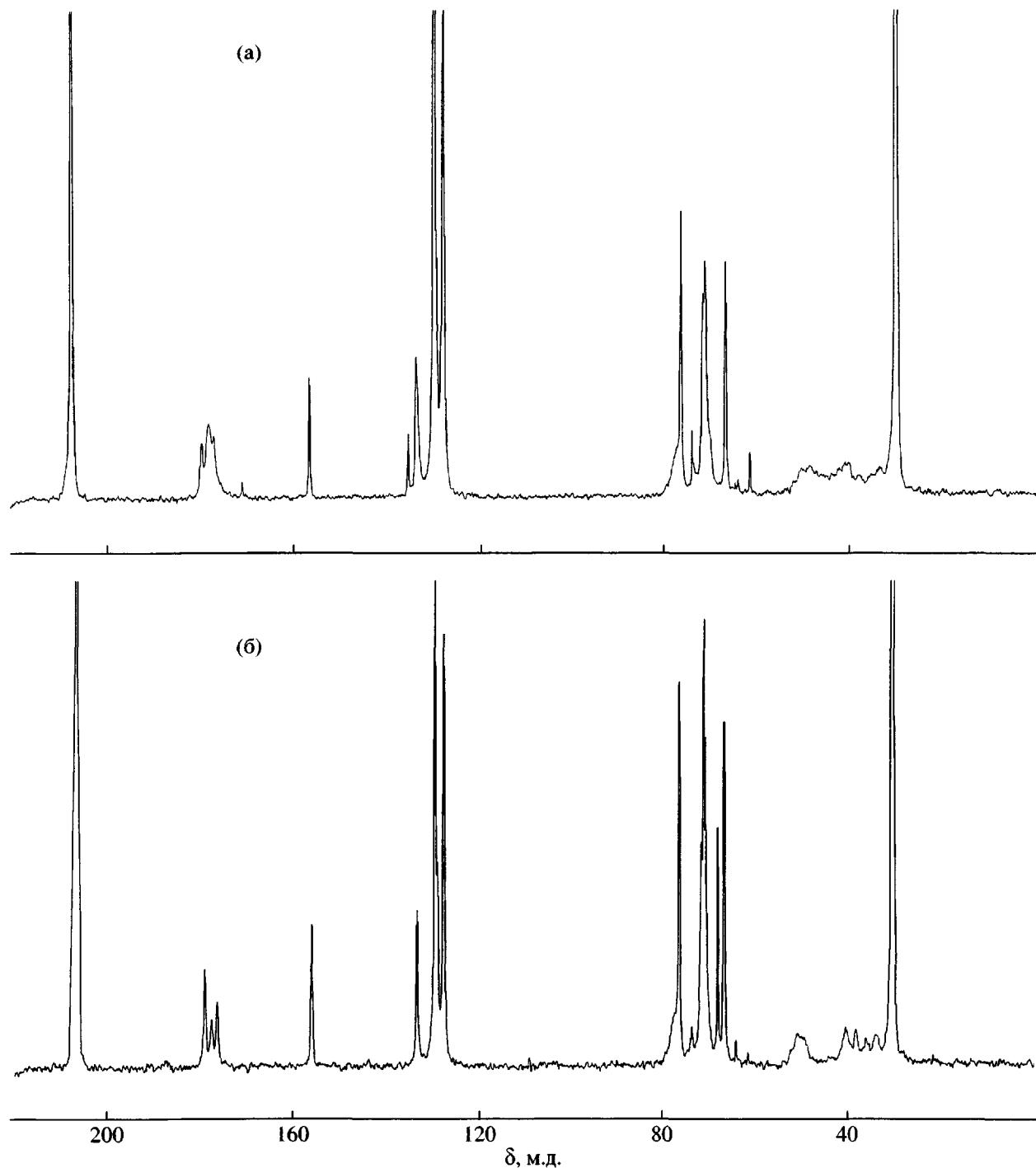


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C сополимера ВОПК–ФМИ в ацетоне- d_6 при соотношении мономеров 1:1 (а) и 9:1 (б).

цепи проявляется при значениях $\delta = 33.7$ и 35.9 м.д. Указанные значения δ соответствуют чередующейся триаде АБА [11]. Наличие повторяющихся звеньев ВОПК или полucherедующихся триад АББ, ААБ не обнаружено. Следовательно,

при избытке ВОПК полимерная цепь состоит из правильно чередующихся мономерных звеньев.

Присутствие в сополимерах ВГЭ–ФМИ и ВОПК–ФМИ термодинамически менее выгодных *cis*-сукцинимидных звеньев может служить

доказательством участия в реакции сополимеризации донорно-акцепторного комплекса между мономерами, причем вклад комплекса в процесс сополимеризации уменьшается с увеличением содержания ФМИ в исходной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеев В.В., Светлаков Н.В., Гарипов Р.М., Сысоев В.А., Гильманов Р.Р., Гафиатуллин Н.Г. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1985. № 5. С. 27.
2. Figovsky O. // Pat. 6.120.905 USA. 2000.
3. Калинина Ф.Э., Могнолов Д.М., Раднаева Л.Д., Васнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 401.
4. Кава М.П., Дина А.А., Мут К., Митчелл М.Дж. Синтез органических препаратов. Сб. 4. М.: Мир, 1964.
5. Недоля Н.А., Татарова Т.Ф., Вяльых Е.П., Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 8. С. 1623.
6. Титце Л., Айхер Т. Препартивная органическая химия. М.: Мир, 1999.
7. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. M. 5. P. 259.
8. Kelen T., Tüdös F., Turcsányi B. // J. Polym. Sci. A. 1977. V. 15. P. 3047.
9. Barson C.A. Fenn D.R. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. P. 833.
10. Pyun Ch.W. // J. Polym. Sci. A-2. 1970. V. 8. P. 1111.
11. Hao X., Fujimori K., Tucker D.J., Henry P.C. // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. P. 1145.

Copolymers of 3-(2-Vinyloxyethoxy)propylene-1,2-carbonate and N-Phenylmaleimide

F. E. Kalinina*, L. D. Radnaeva**, D. M. Mognonov*, V. A. Vasnev***,
N. A. Nedolya****, and B. A. Trofimov****

* Baikal Institute of Natural Sciences, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Sakh'yanovoi 6, Ulan-Ude, 670047 Buryat Republic, Russia

**Buryat State University,
ul. Smolina 24a, Ulan-Ude, 670000 Buryat Republic, Russia

*** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

****Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

Abstract—Copolymers of 3-(2-vinyloxyethoxy)propylene-1,2-carbonate and N-phenylmaleimide were prepared by free-radical copolymerization. These copolymers can be used as prepolymers for the synthesis of nonisocyanate-based polyurethanes. Reactivity ratios of the monomers were determined. The structure of the copolymers was studied by NMR spectroscopy. It was shown that the polymer chain consists of alternating monomer units and that N-phenylmaleimide partially occurs in the *cis*-succinimide form.

Сдано в набор 20.02.2004 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 22.0

Тираж 312 экз.

Подписано к печати 30.04.2004 г.

Усл. кр.-отт. 7.0 тыс.

Зак. 8337

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Уч.-изд. л. 21.9

Бум. л. 11.0

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6