

УДК 541.64:547(39+538.141):546.26

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛИЗОФТАЛАТА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}^1$

© 2008 г. Р. Х. Юмагулова, С. И. Кузнецов, С. В. Колесов

Институт органической химии Уфимского научного центра

Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 30.07.2007 г.  
Принята в печать 26.02.2008 г.

Участие фуллерена в радикальной сополимеризации диаллилизофталата с метилметакрилатом или со стиролом приводит к изменению относительной активности мономеров вследствие взаимодействия  $C_{60}$  с аллильным радикалом с образованием “нового” более активного радикала. Это означает переход от деградационной к эффективной передаче цепи на аллильное соединение. Весьма существенно, что фуллерен  $C_{60}$  входит в состав макромолекул практически полностью при содержании диаллилизофталата в мономерной смеси до 10 мол. %.

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективность применения виниловых сополимеров, содержащих аллильные звенья, связана с их физическими и электрическими свойствами. Даже незначительные добавки аллилсодержащих соединений к виниловым мономерам заметно улучшают характеристики получаемых материалов [1]. Неожиданным, но очевидным стало установленное нами ранее взаимодействие малоактивных аллильных радикалов с фуллереном  $C_{60}$  [2–4]. Вследствие этого в случае гомополимеризации винилового мономера, содержащего боковую аллильную группу (аллилметакрилат), уменьшается степень сшивания макроцепей и соответственно увеличивается выход растворимого полимера, а также степень функционализации продуктов реакции фуллереном по сравнению с полимером, синтезированным из мономера только с винильной связью (ММА) [2]. Продукты полимеризации MMA с хлористым аллилом также отличаются более высоким содержанием ковалентно связанного фуллерена  $C_{60}$  по сравнению с виниловыми полимерами [3].

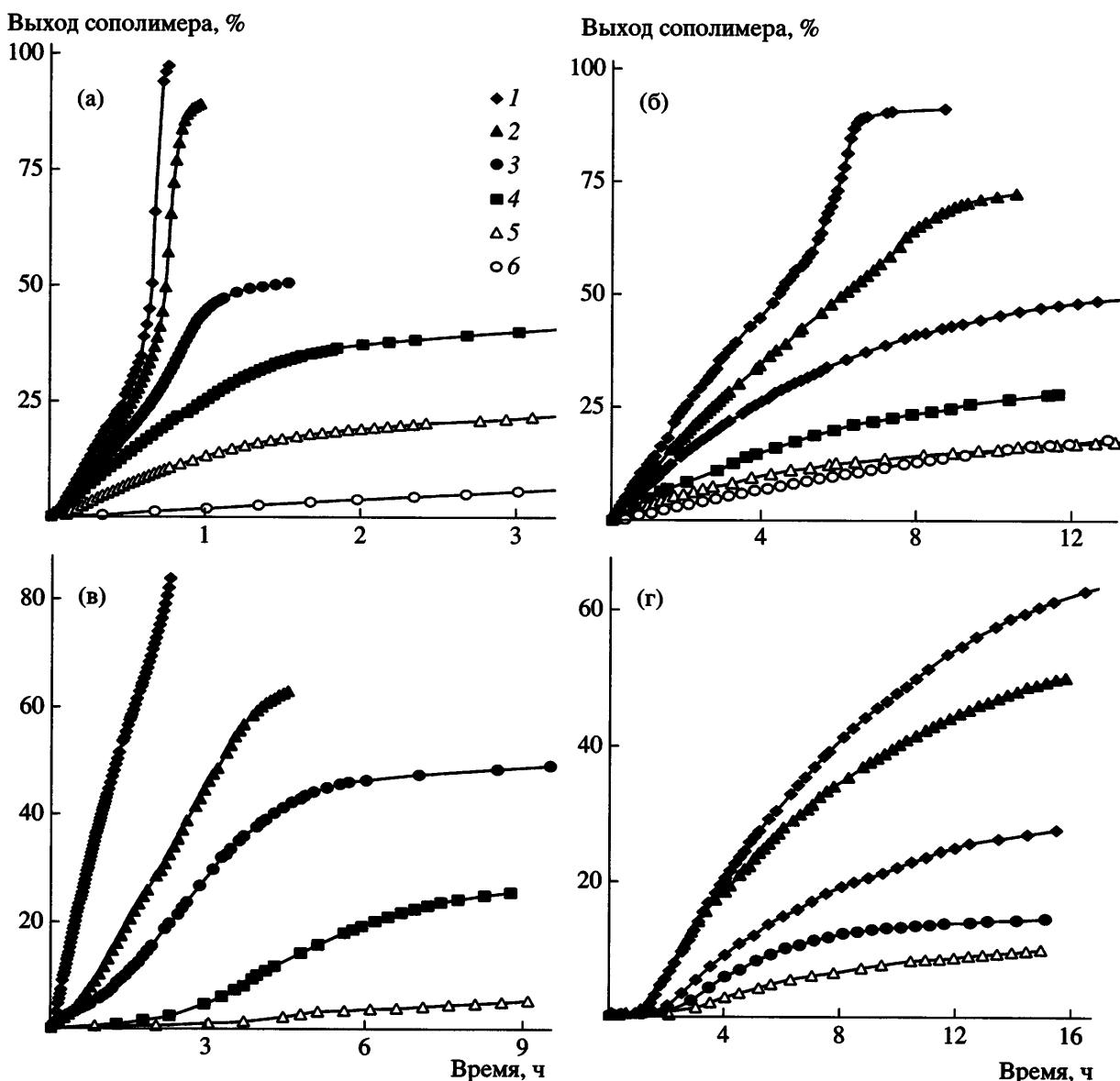
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00272-а).

E-mail: jmagulova@anrb.ru (Юмагулова Роза Хайбулловна).

В то же время процесс сополимеризации виниловых мономеров с рядом аллиловых соединений, например диаллиловыми эфирами фталевых и  $\alpha$ -алкилакриловых кислот, приводит к образованию полифункциональных соединений, содержащих двойные связи в боковой цепи, которые являются реакционным центром для дальнейших превращений. Представлялось целесообразным выявить наиболее приемлемые условия синтеза и анализа фуллеренсодержащих сополимеров MMA и стирола с диаллилизофталатом (ДАИФ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА и стирол освобождали от стабилизатора 8%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили  $CaCl_2$  и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракции с  $T_{кип} = 48^\circ C/70$  мм рт. ст. (ММА) и  $69^\circ C/50$  мм рт. ст. (стирол). ДАИФ дважды перегоняли в вакууме, использовали фракцию с  $T_{кип} = 167^\circ C/4$  мм рт. ст. Пероксид бензоила многократно перекристаллизовывали из метанола, сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы,  $T_{пл} = 108^\circ C$  (с разложением). Фиксированная концентрация инициатора во всех реакциях составляла  $2.0 \times 10^{-2}$  моль/л. Фуллерен  $C_{60}$  использовали в виде насыщенного раствора ( $[C_{60}] = 9.3 \times 10^{-3}$  моль/л) в *o*-дихлорбензоле.



**Рис. 1.** Изменение выхода сополимеров во времени при сополимеризации диаллилизофталата с метилмакрилатом (а, в) и стиролом (б, г) в отсутствие фуллерена C<sub>60</sub> (а, б) и в присутствии 2.25 × 10<sup>-3</sup> моль/л фуллерена C<sub>60</sub> (в, г). Содержание диаллилизофталата в исходной смеси 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5) и 100 мол. % (6).

Сополимеризацию проводили в массе при  $80 \pm 0.05^\circ\text{C}$ . Кинетику процесса изучали дилатометрическим методом [5].

Состав сополимеров ДАИФ и содержание фуллерена в них определяли методом УФ-спектроскопии растворов в хлороформе на приборе "Shimadzu UV VIS NIR 3100". Для количественного анализа использовали полосу с максимумом поглощения при 330 нм (фуллерен C<sub>60</sub>), 269 (стирол) и 290 нм (диаллилизофталат).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Крайне низкая реакционная способность аллиловых соединений в радикальной полимеризации в отличие от виниловых связана с высокой константой передачи цепи на мономер с образованием стабилизированного радикала аллильного типа. Поэтому повышение содержания ДАИФ в исходной смеси приводит к снижению скорости процесса как в отсутствие, так и в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> (рис. 1). Наблюдаемое различие в кинетических зависимостях сополимери-

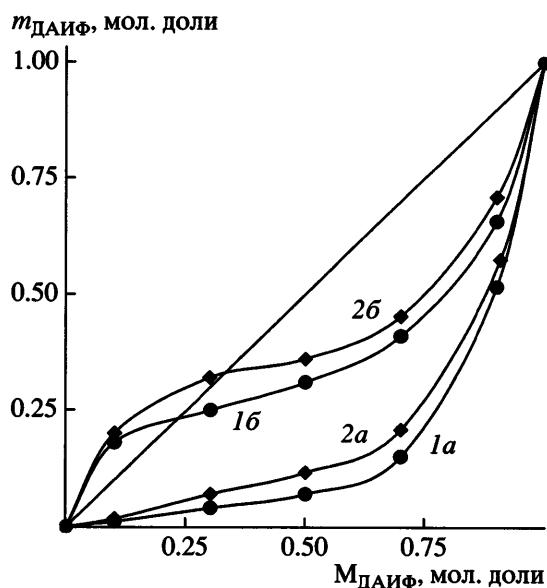


Рис. 2. Кривые состава сополимеров диаллил-изофталата с метилметакрилатом (1, 1') и стиролом (2, 2') в отсутствие (1, 2) и в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена  $C_{60}$  (1', 2').

зации MMA и стирола обусловлено разной природой исходных мономеров.

В сополимеризации с электроноакцепторным MMA в отсутствие фуллерена при небольших количествах ДАИФ (10 мол. %) начальная скорость сополимеризации практически совпадает со скоростью гомополимеризации MMA (рис. 1а, кривые 1 и 2). Однако общая скорость процесса и выход продуктов реакции резко понижается уже при содержании диаллилового соединения в реакционной смеси 30 мол. % (рис. 1а, кривые 3–5) вследствие повышения доли “аллильных присоединений”.

При сополимеризации ДАИФ с электронодонорным стиролом наблюдается плавное снижение скорости процесса с увеличением содержания диаллилового эфира в полимеризационной системе (рис. 1б, кривые 2–5).

В присутствии фуллерена влияние природы винилового соединения на протекание реакции становится еще более сильным. Общим для исследованных систем является ингибирующее влияние фуллерена на процесс полимеризации, что приводит к снижению скорости реакций (рис. 1в, г, кривые 2–5). В случае стирола появляется индукционный период до начала полиме-

ризации. По-видимому, замедляющее действие фуллерена на (со)полимеризацию MMA и его ингибирующее действие при полимеризации стирола можно объяснить отличием в константах скорости реакций ПММА- и ПС-макрорадикалов с самим фуллереном (при гомополимеризации виниловых мономеров) и продуктом взаимодействия  $C_{60}$  с аллильными радикалами (при сополимеризации виниловых и аллиловых соединений). Предположительно из фуллерена и аллильного радикала формируется “новый” радикал, способный более активно участвовать в дальнейших превращениях. Такая интерпретация не противоречит известным данным, например, об увеличении вероятности присоединения комплексно связанных аллильных радикалов к двойной связи мономера. Это означает переход от деградационной к эффективной передаче цепи на мономер. Как следствие, в продуктах сополимеризации повышается доля соединения с аллильной связью (рис. 2, кривые 1б и 2б).

Существенным кинетическим результатом участия фуллерена в сополимеризационном процессе является изменение констант сополимеризации (определен методом Файнмана–Росса):  $r_{\text{ДАИФ}} = 0.14 \pm 0.013$ ,  $r_{\text{ММА}} = 0.73 \pm 0.06$ ;  $r_{\text{ДАИФ}} = 0.21 \pm 0.013$ ,  $r_{\text{стирол}} = 1.94 \pm 0.21$ , в то время как в реакциях без  $C_{60}$ :  $r_{\text{ДАИФ}} = 0.09 \pm 0.01$ ,  $r_{\text{ММА}} = 9.79 \pm 0.20$ ;  $r_{\text{ДАИФ}} = 0.11 \pm 0.02$ ,  $r_{\text{стирол}} = 7.24 \pm 0.08$ . В литературе отсутствуют данные об относительной активности ДАИФ в реакциях с MMA и стиролом, но есть значения для диаллилового эфира фталевой кислоты (ДАФ):  $r_{\text{ДАФ}} = 0.11$ ,  $r_{\text{ММА}} = 17.5$ ;  $r_{\text{ДАФ}} = 0.105$ ,  $r_{\text{стирол}} = 23.8$  (при  $80^{\circ}\text{C}$ ) [6, 7]. Следует отметить, что в отсутствие фуллерена константы сополимеризации аллильных компонентов исследованных систем практически не отличаются. В то же время наблюдается существенное различие в относительной активности MMA и стирола при их взаимодействии с изомерными аллиловыми эфирами фталевых кислот. Вероятно, это обусловлено пространственным расположением сложноэфирных групп, поэтому в реакции с  $\alpha$ -эфиром из-за стерических препятствий винильные радикалы реагируют преимущественно со своим мономером.

Кроме того, при исследовании методом УФ-спектроскопии (вид электронных спектров показан на рис. 3) состава сополимеров разной степени превращения установлено, что в отсут-

ствие фуллерена с увеличением степени превращения мономерной смеси содержание звеньев ДАИФ в продуктах реакции повышается, что закономерно для сополимеризации аллиловых соединений, а в фуллеренсодержащих сополимерах понижается (таблица). Это можно объяснить тем, что с MMA и стиролом в первом случае реагируют аллильные радикалы, а во втором – в формировании полимерной цепи участвует продукт взаимодействия аллильных радикалов с фуллереном (“новый” радикал). Эти данные подтверждают показанное нами ранее вхождение фуллерена в состав сополимеров на начальных степенях превращения [3].

В то же время есть некоторые отличия в динамике формирования фуллеренсодержащих образцов ПММА и ПС. При сополимеризации со стиролом тенденция уменьшения содержания ДАИФ в продуктах реакции сохраняется при всех соотношениях мономеров. В сополимерах с MMA при эквимольном соотношении ДАИФ : MMA количество аллильного компонента практически не изменяется с возрастанием степени превращения мономерной смеси, а при большом избытке диаллилового эфира его концентрация в сополимерах увеличивается. Причиной этих особенно-

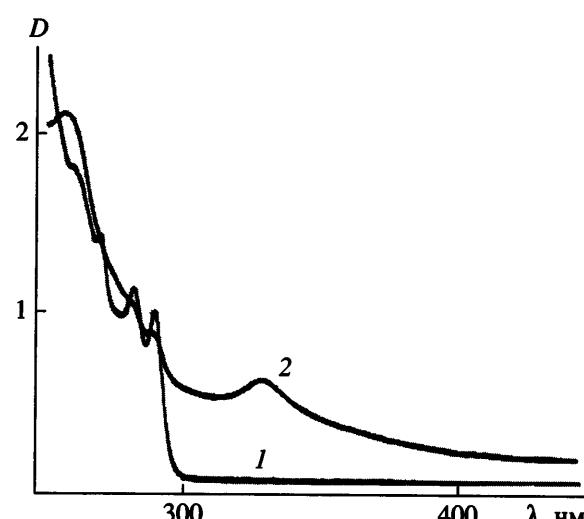


Рис. 3. Электронные спектры сополимеров диаллилизофталата (30 мол. % в исходной смеси) со стиролом, синтезированных при 80°C в отсутствие (1) и в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена  $C_{60}$  (2).

стей, по-видимому, является также различие в константах скорости реакций “нового” радикала с винильными радикалами.

Весьма существенно, что в любых фуллеренсодержащих полимеризационных системах формируются неоднородные по содержанию фулле-

#### Изменение содержания звеньев ДАИФ с увеличением выхода его сополимеров с MMA или со стиролом

Содержание ДАИФ в исходной смеси, мол. %	Сополимеры с MMA				Сополимеры со стиролом			
	выход*, %	содержание звеньев ДАИФ при сополимеризации, мол. %		мольное соотношение [ДАИФ] : $C_{60}$	выход*, %	содержание звеньев ДАИФ при сополимеризации, мол. %		мольное соотношение [ДАИФ] : $C_{60}$
		без $C_{60}$	с $C_{60}$			без $C_{60}$	с $C_{60}$	
10	5/5	0.011	0.18	36	10/10	0.016	0.17	98
	10/8	0.012	0.15	43	30/30	0.05	0.07	144
	15/10	0.013	0.12	54	70/50	0.07	0.05	191
30	5/5	0.03	0.30	101	10/10	0.07	0.32	103
	10/10	0.04	0.16	139	15/15	0.07	0.21	110
	25/25	0.04	0.12	152	50/30	0.09	0.08	208
50	5/5	0.07	0.20	148	5/5	0.09	0.23	122
	10/10	0.08	0.20	151	10/10	0.13	0.20	183
	25/20	0.10	0.20	167	15/15	0.14	0.15	362
70	5/5	0.15	0.41	264	5/5	0.07	0.40	106
	10/8	0.16	0.48	280	10/8	0.08	0.37	259
	20/10	0.16	0.62	302	15/10	0.15	0.31	341

\* В числителе – без  $C_{60}$ , в знаменателе – в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена  $C_{60}$ .

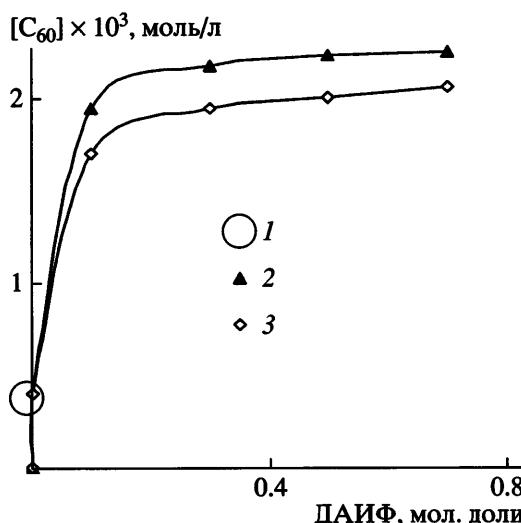


Рис. 4. Изменение содержания фуллерена C<sub>60</sub> в ПММА и ПС (1), а также в сополимерах ДАИФ с ММА (2) и стиролом (3).

рене продукты. При сопоставимых условиях процесса и при одинаковой конверсии в сополимерах ДАИФ содержание фуллерена почти на порядок выше, чем в гомополимерах, синтезированных в присутствии фуллерена (рис. 4). Причем введенный в мономерную смесь фуллерен входит в состав макромолекул практически полностью уже при незначительных добавках диаллилового эфира (до 10 мол. %).

Таким образом, установлена возможность эффективного использования диаллилового мономера в синтезе фуллеренсодержащих полимеров за счет преодоления деградационной передачи цепи на аллиловое соединение. Как следствие, изменяются константы сополимеризации, и в продуктах реакции повышается доля звеньев аллильного сомономера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. // Успехи химии. 1970. Т. 34. № 2. С. 276.
2. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2006. Т. 408. № 5. С. 625.
3. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Кузнецов С.И., Колесов С.И., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. 2007. Т. 50. № 6. С. 62.
4. Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 12. С. 2186.
5. Гладышев Г.П. Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата: АН КазССР, 1964.
6. Matsumoto Akira, Oiwa Masayoshi // Kogyo Kagaku Zasshi. Jpn. 1967. № 70 (3). P. 360.
7. Matsumoto Akira, Shoda, Shozo, Harada, Tsunega, Oiwa Masayoshi // Kogyo Kagaku Zasshi. Jpn. 1967. № 70 (6). P. 1007.

## Copolymerization of Diallyl Isophthalate with Methyl Methacrylate and Styrene in the Presence of C<sub>60</sub> Fullerene

R. Kh. Yumagulova, S. I. Kuznetsov, and S. V. Kolesov

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

e-mail: jmagulova@anrb.ru

**Abstract**—The involvement of fullerene in the radical copolymerization of diallyl isophthalate with methyl methacrylate or styrene results in a change in the relative activity of monomers owing to the interaction of C<sub>60</sub> with the allyl radical yielding a “new,” more active radical. This corresponds to the transition from degradative chain transfer to effective transfer to the allyl compound. It is of great importance that, at an amount of diallyl isophthalate in the monomer mixture of up to 10 mol %, C<sub>60</sub> fullerene is almost completely incorporated into macromolecules.