

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-АЛЛИЛМАЛЕИМИДА

Л.В.Медякова, С.А.Рзаева, А.Ч.Аббасова, С.М.Мамедова

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана

Проведена и исследована радикально инициированная полимеризация N-аллилмалеимида в растворе, в результате которой синтезирован новый полифункциональный ненасыщенный полимер. Химическими и ИК-спектроскопическими методами анализа охарактеризовано участие винильной и аллильной кратных связей в реакции роста цепи и установлены состав и строение макромолекул. Изучены кинетические закономерности реакции полимеризации в кинетической и диффузионной областях.

Радикальная полимеризация N-замещенных малеимидов, содержащих алкильные, арильные или замещенные фенильные группы у атома азота, достаточно изучена [1-3] и используется для получения термостабильных, биологически активных, светочувствительных, электрически и оптически активных полимеров [4-6].

Менее исследованной является радикальная полимеризация бифункциональных N-замещенных малеимидов с винильной и аллильной кратными связями в молекуле [7,8], хотя она имеет значительный практический и теоретический интерес, включая механизм роста цепи и особенности состава и строения полимерных продуктов.

Цель работы заключалась в синтезе нового реакционноспособного полимера (поли-N-аллилмалеимида), изучении его состава и строения, кинетики реакции и областей практического использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-аллилмалеимид (N-АМИ) получен по известной методике [9] конденсацией малеинового ангидрида с аллиламином с последующей дегидратацией моноаллиламида малеиновой кислоты и его циклизацией под действием ледяного уксусного ангидрида. После вакуумной перегонки

получен целевой продукт: $T_{\text{кип.}} 72^\circ\text{C}/0.67$ кПа, $n_D^{20} 1.1705$, $d_4^{20} 1.4782$.

Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) очищали пересаживанием из раствора в хлороформе метанолом. Выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием и высушивали в слабом вакууме.

Полимеризацию N-АМИ проводили в гомогенной среде в стеклянных ампулах или дилатометрах в атмосфере азота в растворе МЭК (концентрация 40-50%) в присутствии ДАК (0.5%) при 65°C .

Поли-N-АМИ высаживали из раствора n-гексаном, многократно промывали серным эфиром и высушивали в вакуум-сушильном шкафу при 40°C до постоянной массы: $T_{\text{разм.}} 152^\circ\text{C}$, $[\eta]$ в тетрахлорэтаноле при 25°C 0.21 дл/г, непердельность 100 мол%.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1620 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в имидном цикле), 1750 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1400-1420 ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$), 3040 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$ в $\text{CH}_2 = \text{CH}-$), 945 и 985 ($\delta_{\text{C}-\text{H}}^{\text{впл.}}$ в $\text{CH}_2 = \text{CH}-$).

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в интервале частот $500-3200 \text{ cm}^{-1}$.

Непердельность поли-N-АМИ определена известными методиками [10, 11].

Кинетика полимеризации изучена методом дилатометрии. Концентрация полимера в реакционной зоне определена с использованием коэффициента контракции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

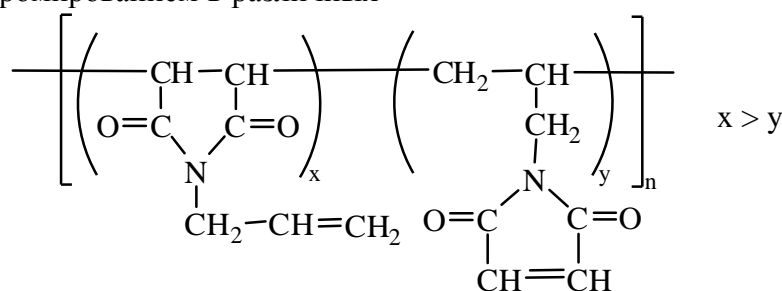
Состав и строение поли-N-АМИ были установлены по результатам ИК-спектроскопии и количественным определением кратных связей различного типа в боковых фрагментах макромолекулы.

При сравнении ИК-спектров N-АМИ и его полимера наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения 1620 см^{-1} , характеризующей валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ группы, сопряженной с карбонильной группой в имидном цикле, тогда как интенсивность полос, относящихся к деформационным и валентным колебаниям CH -группы в аллильном фрагменте, изменяется не столь значительно. Это позволяет предположить, что полимеризация N-АМИ протекает с участием двух видов кратных связей, но с преимущественным вкладом $\text{C}=\text{C}$ связей имидного цикла. Количественное содержание имидных и аллильных кратных связей в боковых цепях поли-N-АМИ было определено их бромированием в различных

условиях [10, 11]. При использовании бромид-броматного метода аллильная двойная связь бромировалась количественно. Общую непредельность, обусловленную содержанием аллильных и имидных $\text{C}=\text{C}$ связей, определяли в присутствии HgSO_4 в 10%-ном растворе H_2SO_4 . По разности между общей и "аллильной" непредельностью было найдено содержание имидных $\text{C}=\text{C}$ связей. Результаты определения непредельности поли-N-АМИ, синтезированного полимеризацией N-АМИ в растворах различной концентрации, представлены в таблице.

Найденные количественные характеристики подтверждают данные ИК-спектроскопии и свидетельствуют о возрастании участия аллильных $\text{C}=\text{C}$ связей в реакции роста цепи при увеличении концентрации раствора.

На основании полученных данных строение макромолекул поли-N-АМИ может быть представлено в общем виде:



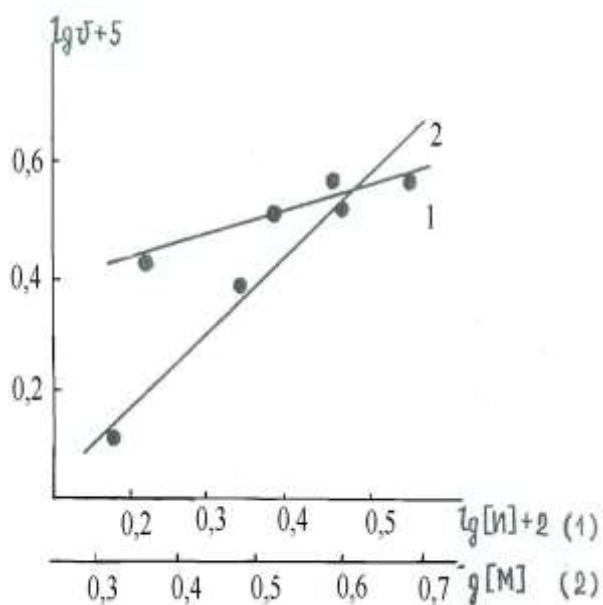
Определена скорость реакции полимеризации N-АМИ при низких выходах ($\leq 10\%$) в следующих условиях: при различных концентрациях инициатора, концентрациях мономера и температурах. Из соответствующих логарифмических зависимостей (рис. 1) определены порядки по инициатору и мономеру и составлено общее кинетическое уравнение: $V_{\text{пол}} = k[\text{И}]^{0.51} \cdot [\text{М}]^{1.40}$. Параметры этого уравнения характерны для реакций полимеризации с участием $\text{C}=\text{C}$ связей этиленового характера.

Эффективная энергия активации составила 108.2 кДж/моль .

Проведены кинетические исследования в интервале температур $60\text{--}80^\circ\text{C}$, $[\text{М}] = 2\text{ моль/л}$, $[\text{ДАК}] = 0.5\%$; при концентрациях $[\text{ДАК}] = 0.25\text{--}1.0\%$, $[\text{М}] = 2\text{ моль/л}$, 70°C

(рис. 2), в результате которых в районе 20%-ной конверсии зафиксированы точки гелеобразования и начало автоускорения реакции полимеризации N-АМИ.

Увеличение концентрации инициатора и температуры приводит к одинаковому результату: точки гелеобразования и начало автоускорения достигаются при более высоких выходах полимера. Это объяснимо с позиций взаимосвязи вязкости реакционной среды и константы скорости реакции обрыва цепи, которая уменьшается с ростом вязкости. Поскольку повышение концентрации инициатора и температуры приводит к уменьшению молекулярной массы полимера и соответственно вязкости раствора, автоускорение достигается при более высокой концентрации полимера в растворе.



Содержание имидных и аллильных кратных связей в поли-N-АМИ.

[N-АМИ], мол/л	Содержание кратных связей в поли-N-АМИ, мол.д.	
	$f_{C=C}$	
	имидные	аллильные
1.5	0.240	0.860
2.0	0.275	0.725
3.5	0.395	0.605

Рис. 1. Логарифмические зависимости скорости полимеризации N-АМИ от концентрации инициатора (1) и концентрации мономера (2).

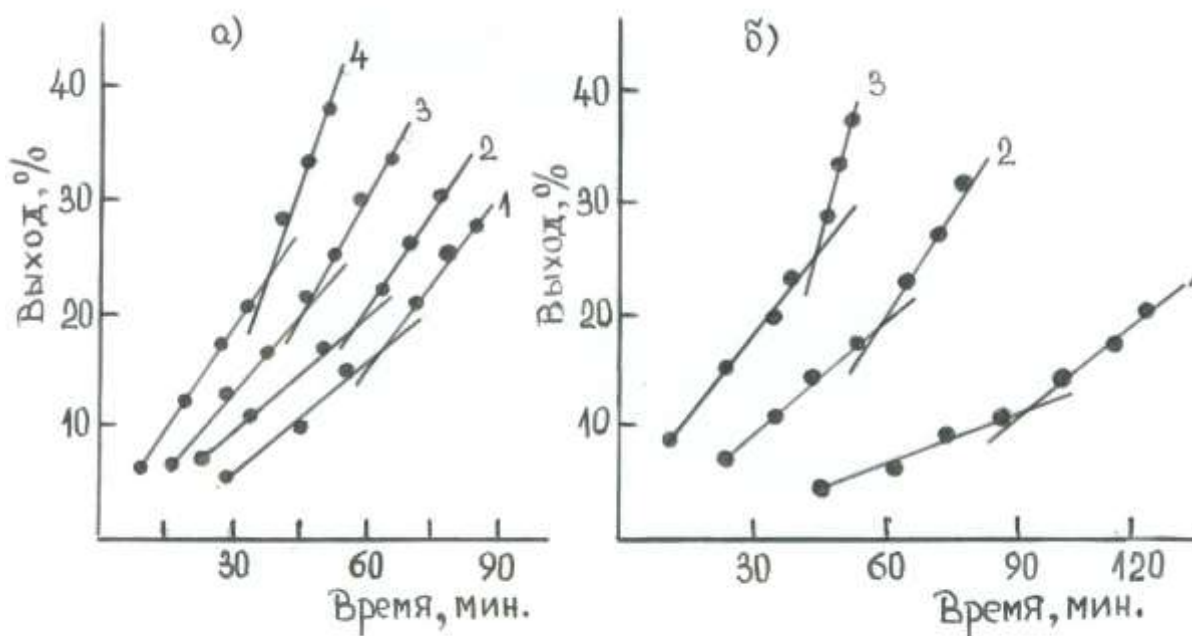


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации N-АМИ:
а) при [ДАК] = 0.25 (1), 0.50 (2), 0.75 (3) 1.0% (4), [N-АМИ] = 2.0 моль/л, 70°C.
б) при температурах 60 (1), 70 (2), 80°C (3), [N-АМИ] = 2.0 моль/л, [ДАК] = 0.5%.

Характерной особенностью радикальной полимеризации бифункциональных мономеров является циклизация звеньев мономера на стадии роста цепи. Ранее [12, 13] было установлено, что при гомо- и сополимеризации сложных алкилаллиловых эфиров малеиновой, фумаровой и цитраконовой кислот образуются макромолекулы, содержащие звенья линейного и циклического строения (γ - и δ -лактоны). Отсутствие циклических структурных звеньев в поли-N-АМИ, по-видимому, связано со стереохимической жесткостью молекулы N-АМИ и возможно с гелевым эффектом на довольно ранних стадиях реакции.

Благодаря способности к реакциям термо- и фотоструктурирования, поли-N-АМИ рекомендован для разработки термоактивных полимерных материалов и резистов негативного характера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Butz S., Baethge H., Schmidt-Naake G. // *Macromol. Chem. and Phys.* 2000. V. 201. N16. P. 2143.
2. Krishnan P.S., He C. // *J. Polym. Sci. A.* 2005. V. 43. N 12. P. 2483.
3. Florjanczyk Z., Kraviec W., Such K. // *J. Polym. Sci. A.* 1990. V. 28. N 2. P. 795.
4. Ruttel A. // *Polymery.* 2003. V. 48. N 10. P. 695.
5. Pu H., Qiao L. // *Macromol. Chem. and Phys.* 2005. V. 206. N 2. P. 263.
6. Liting Y., Liucheng Z., Guodong L. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 81. N10. P.2455.
7. Мамедова С.Г., Рзаев З.М., Медякова Л.В. и др. // *Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 29. № 9. С. 1922.
8. Urushido K., Koike K., Kitano H. et al. // *Кобунси ромбунсю.* 1990. v. 47. N 1. P. 79.
9. Иванов В.С., Смирнова В.К., Сидорова Т.И. и др. // *Методы получения химических реактивов и препаратов.* сб. УРЕА. 1967. № 15. С. 85.
10. Лосев И.П., Федотова О.Я. *Практикум по химии высокомолекулярных соединений.* М.: Госхимиздат. 1962. С. 84.
11. Ростовский Е.Н., Баринова А.Н. // *Высокомолек. соед.* 1959. №1. С. 1707.
12. Мамедова С.Г., Рзаева С.А., Медякова Л.В., Рзаев З.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 10. С. 2088.
13. Медякова Л.В., Рзаева С.А., Гараманов А.М. и др. // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки.* 2007. № 5(32). С. 44.

N-ALLILMALEİMİDİN RADİKAL POLİMERLƏŞMƏSİNİN TƏDQIQI

L.V.Medyakova, S.Ə.Rzayeva, A.Ç.Abbasova, S.M.Məmmədova

N-allilmaleimidin məhlulda radikal inisiator iştirakı ilə polimerləşməsi aparılmış və tədqiq olunmuş, nəticədə yeni polifunksional doymamış polimer sintez olunmuşdur. Kimyəvi və İQ-spektroskopik analiz metodları ilə vinil və allil ikiqat rabitələrinin zəncirin böyüməsi reaksiyasında iştirakı xarakterizə olunmuş və makromolekulların tərkibi və quruluşu müəyyən edilmişdir. Kinetik və diffuzion sahələrdə polimerləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir.

INVESTIGATION OF RADICAL POLYMERIZATION OF N-ALLYLMALEIMIDE

L.V.Medyakova, S.A.Rzaeva, A.Ch.Abbasova, S.M.Mamedova

The radically initiated polymerization of N-allylmaleimides in the solution has been carried out and investigated as a result of which new polyfunctional unsaturated polymer has been synthesized. A participation of vinyl and allyl multiple bonds in the reaction of chain growth has been accompanied by chemical and IR-spectroscopic methods of analysis, and the composition and structure of macromolecules have been established. The kinetic regularities of polymerization reaction in kinetic and diffusion fields have been studied.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 3. Логарифмические зависимости скорости полимеризации N-АМИ от концентрации инициатора (1) и концентрации мономера (2).

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации N-АМИ:

а) при $[ДАК] = 0.25$ (1), 0.50 (2), 0.75 (3) 1.0% (4), $[N-АМИ] = 2.0$ моль/л, $70^{\circ}C$.

б) при температурах 60 (1), 70 (2) $80^{\circ}C$ (3), $[N-АМИ] = 2.0$ моль/л, $[ДАК] = 0.5\%$.