

УДК 541.64

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-АЛЛИЛМАЛЕИМИДА С АЛЛИЛБЕНЗОЛОМ****Л.В. Медякова, С.А. Рзаева, А.Ч.Аббасова,  
С.М. Мамедова, С.С.Гасанова, М.Ш.Султанова***Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана  
e-mail: ipoma@science.az*

*Проведена и исследована радикальная сополимеризация N-аллилmaleимида с аллилбензолом в растворе. Установлено, что рост цепи протекает по maleимидным кратным связям, а аллильные двойные связи N-аллилmaleимида участвуют в реакции обрыва цепи. Определены константы сополимеризации, вероятности образования чередующихся последовательностей и кинетические исследования, подтверждающие образование ненасыщенного сополимера чередующегося строения.*

*Ключевые слова:* радикальная сополимеризация, N-аллилmaleимид, аллилбензол

Известно, что сополимеры с maleимидными звеньями в цепи обладают многими ценными свойствами и исследования в этой области довольно многочисленны [1-4]. Однако, практически отсутствуют работы по радикальной сополимеризации бифункциональных мономеров этого класса [5], хотя они особенно перспективны в

электронной промышленности и литографии.

Цель работы – синтез нового реакционноспособного сополимера методом комплексо-радикальной сополимеризации бифункционального мономера N-аллилmaleимида (N-АМИ) с аллилбензолом (АБ) и выявление некоторых особенностей этой реакции.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

N-АМИ синтезировали по известной методике [6] ( $T_{\text{кип.}} 72^\circ\text{C}/0.67 \text{ кПа}$ ,  $n_D^{20} 1.4782$ ,  $d_4^{20} 1.1705$ ). Сополимеризацию с АБ ( $T_{\text{кип.}} 64^\circ\text{C}/2.93 \text{ кПа}$ ) проводили в среде диоксана в присутствии ПБ (0.2%) при  $70^\circ\text{C}$  и выделяли из растворов серным эфиром с последующей очисткой и сушкой (выход 61-65 мас.%). Сополимер, синтезированный из реакционной смеси состава [N-АМИ]/[АБ]=50:50 (мол.%), имел следующие характеристики:  $T_{\text{разл.}} 248^\circ\text{C}$ ,  $[\eta]$  в ТХЭ при  $20^\circ\text{C}$  0.55 дл/г, непердельность 49.2 мол.%. Основные полосы ИК-спектра,  $\text{см}^{-1}$ : 1700-1750 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1405-1415 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ),

3080 ( $\nu_{\text{=CH}}$  в  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 985 ( $\delta_{\text{=CH}}$   $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 1650 ( $\nu_{\text{C=C}}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 705 ( $\delta_{\text{CH}}^{\text{внт}}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2850 ( $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{сим}}$ ).

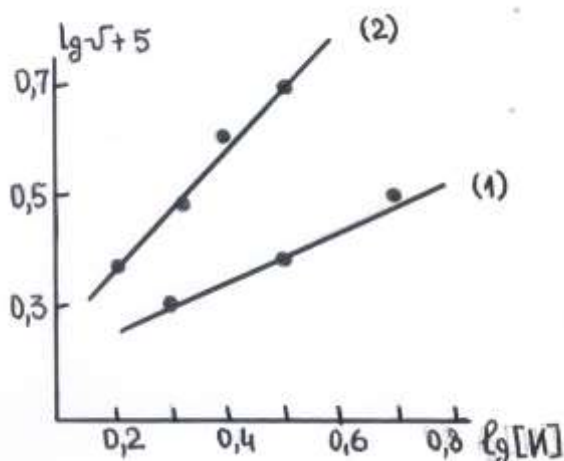
Из приведенных данных ИК-спектра сополимера N-АМИ-АБ видно, что полоса  $1620 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  группы maleимидного цикла, отсутствует, тогда как полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям  $=\text{CH}$  в аллильном фрагменте, изменяются незначительно по сравнению с N-АМИ. Непредельность сополимера аллильного характера и близка к 50 мол %.

Данные радикальной сополимеризации N-АМИ ( $M_1$ ) с АБ( $M_2$ ) в п-диоксане, инициатор ПБ (02%), 70°C.

N	Состав исходной реакционной смеси, мол%		[ $\eta$ ] в ТХЭ при 20°C, дл/г	Элементный анализ, %			Состав сополимера, мол %		$\frac{[m_1]}{[m_2]}$
	$[M_1]_0$	$[M_2]_0$		С	Н	N	$[m_1]$	$[m_2]$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	30	70	0.12	75.36	6.73	4.73	39.52	60.48	0.65
2.	40	60	0.27	75.28	6.71	5.48	49.95	50.05	0.98
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.	50	50	0.55	75.01	6.68	5.64	51.39	48.61	1.06
4.	60	40	0.39	74.81	6.65	5.75	52.45	47.55	1.10
5.	70	30	0.15	74.68	6.64	5.82	43.13	56.87	0.76

Из данных, приведенных в таблице, видно, что в зависимости от состава исходной реакционной смеси возможно образование чередующихся сополимеров (примеры 2-4) и продуктов, обогащенных звеньями АБ (примеры 1 и 5).

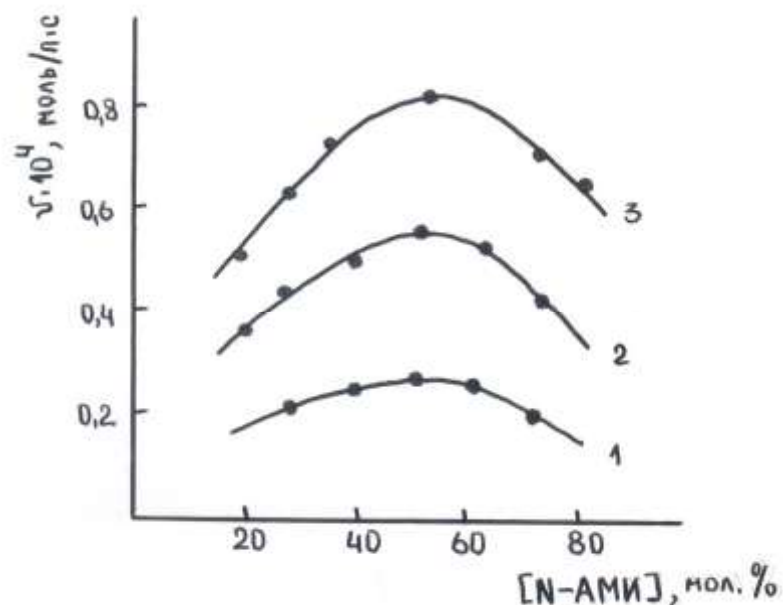
Значительное уменьшение характеристической вязкости и увеличение порядка по инициатору при обогащении смеси алильным мономером от  $m = 0.51$  до  $m = 0.85$  (рис.1) указывают на реализацию деградиционной передачи цепи на мономер или сополимер, характерной для алильных мономеров. При составах, близких к эквимольному, подавление этой реакции, по-видимому, происходит вследствие образования  $\pi$ - $\pi$  комплекса ( $K_p = 0.05$  л/моль), в котором отрыв атома водорода от  $CH_2$ -группы в  $\alpha$ -положении к двойной связи алильного фрагмента АБ затруднен.



Константы сополимеризации N-АМИ и АБ были определены обработкой экспериментальных данных (примеры 2-4) по уравнению Келена-Тьюдоша [7] и найдены из соответствующих графических зависимостей:  $r_1 = 0.68$ ,  $r_2 = 0.32$ ,  $r_1 \cdot r_2 = 2.1 \cdot 10^{-1}$ . Эти значения указывают на предпочтительную реализацию реакций перекрестного роста цепи при формировании макромолекул.

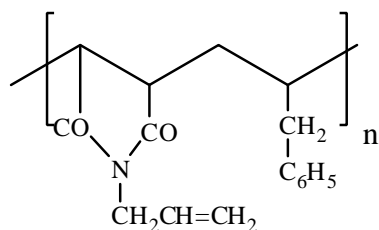
Вероятности образования чередующихся диадных ( $f_{12} = 0.957-0.979$ ,  $f_{21} = 0.936-0.957$ ) и триадных последовательностей ( $F_{121,212} = 0.888-0.913$ ) высоки, тогда как вероятности образования одноименных последовательностей ( $f_{11} = 0.021-0.046$ ,  $f_{22} = 0.043-0.092$ ) незначительны. Чередование звеньев сомономеров в сополимере N-АМИ и АБ при условии  $[N-АМИ]/[АБ] \approx 50:50$  (мол.%) подтверждено экстремальным характером кинетических кривых с  $v_{max}$  при эквимольном составе реакционной смеси (рис.2).

**Рис.1.** Логарифмические зависимости скорости сополимеризации N-АМИ с АБ от концентрации инициатора: [ПБ] = 0.2 (1) и 0.9% (2).



**Рис.2.** Зависимость начальной скорости сополимеризации N-АМИ с АБ от состава исходной реакционной смеси при суммарных концентрациях сомономеров  $[M]_{\text{сум}} = 1.25$  (1),  $1.50$  (2) и  $1.80$  (3) моль/л.

Совокупность полученных данных о составе и строении синтезированного сополимера позволяет представить его макромолекулы в следующем виде:



Таким образом, особенностью радикальной сополимеризации системы, включающей два аллильных мономера, является выявленная возможность получения высокомолекулярного ненасыщенного сополимера регулярного строения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Krishnan P.S., He C. // J. Polym.Sci. A. 2005. V. 45 N 12. P. 2483-2494.
2. Braun D., Elsasser H. // Macromol. Chem. and Phys. 2000. V. 201. N 16. P. 2103-2107.
3. Butz S., Baethge H., Schmidt-Naake G. // Macromol. Chem. And Phys. 2000. V. 201. N16. P. 2143-2148.
4. Florjanczyk Z., Krawiec W., Such K. // J. Polym. Sci. A. 1990. V. 28. N 2. P. 795-799.
5. Urushido K., Koike K., Kitaro H. et al. // Кобунси Ромбунсю. 1990. V. 47. N 1. P. 79-82.
6. Иванов В.С., Смирнова В.К., Сидорова Т.И. и др. / Методы получения химических реактивов и препаратов: Сб. УРЕА. 1967. N 15. С. 85.
7. Kelen T., Tüdoş F. / J. Macromol. Chem. A. 1975. V. 9. N 1. P. 1-27.

***N-ALLILMALEİMİDİN ALLİL BENZOLLA  
RADİKAL SOPOLİMERLƏŞMƏSİNİN BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ***

***L.V.Medyakova, S.Ə.Rzayeva, A.Ç.Abbasova,  
S.M.Məmmədova, S.S.Həsənova, M.Ş.Sultanova***

*N-allilmaleimidin (N-AMİ) allilbenzolla məhlulda radikal sopolimerləşməsi aparılmış və tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, zəncirin böyüməsi maleimid ikiqat rabitələri üzrə baş verir, N-AMİ-in allil ikiqat rabitələri isə zəncirin qırılması reaksiyasında iştirak edirlər. Doymamış növbəli quruluşa malik sopolimerlərin əmələgəlməsini təsdiq edən kinetik tədqiqatlar aparılmış, sopolimerləşmə sabitləri, növbələnən ardıcılıqların əmələgəlmə ehtimalları təyin edilmişdir.*

***Açar sözlər:*** radikal sopolimerləşmə, N-allilmaleimid, allilbenzol

***SOME PECULARITIES OF RADICAL COPOLYMERIZATION  
OF N-ALLYLMALEIMIDE WITH ALLYLBENZENE***

***L.V.Medyakova, S.A.Rzaeva, A.Ch.Abbasova,  
S.M.Mamedova, S.S.Gasanova, M.Sh.Sultanova***

*The radical copolymerization of N-allylmaleimide (N-Ami) with allylbenzene in the solution has been carried out and investigated. It has been established that a chain growth precedes on maleimide multiple bonds while allyl double bonds of N-Ami take part in the chain termination reaction. The copolymerization constants, probabilities of formation of alternating sequences and kinetic investigations confirming the formation of unsaturated copolymer of alternating structure have been determined.*

***Key words:*** radical copolymerization, N-allylmaleimide, allylbenzen