

## ДИ(4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОКСИ)АЛКАНЫ В КАЧЕСТВЕ СШИВАЮЩИХ СОМОНОМЕРОВ В РЕАКЦИЯХ ТРЕХМЕРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СО СТИРОЛОМ

© А.М.Магеррамов, М.Р.Байрамов, М.Г.Аллахвердиева, М.А.Агаева, И.Г.Мамедов, М.А.Джавадов

Бакинский государственный университет, Азербайджан

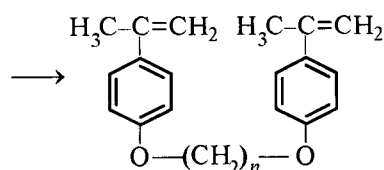
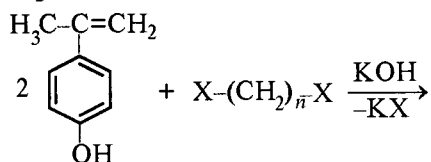
Поступило в Редакцию 19 мая 2006 г.

*Конденсацией 4-изопропенилфенола с симметричными дигалогеналканами в присутствии промотора KI синтезированы ди(4-изопропенилфенокси)алканы. Проведены реакции сополимеризации их со стиролом с получением трехмерных полимерных структур.*

Для целенаправленного конструирования структур сетчатых полимеров и придания им важных эксплуатационных свойств используются реакции сополимеризации различных мономеров с полифункциональными сомономерами [1]. Этим способом в последние годы были реализованы высокотехнологичные процессы, связанные с получением полимерных сорбентов, фоторезистных материалов для микроэлектроники, лазерной техники, композитов специального назначения, закрепленных металлокомплексных катализаторов и др. [2-6].

В одних случаях на практике требуются густосетчатые полимеры, в других – редкосетчатые [7]. Для придания им требуемых функциональных свойств в большинстве случаев осуществляют полимераналогичные превращения. В частности, в шитый трехмерный каркас сополимера стирола с дивинилбензолом вводят ионогенные группы, например  $\text{SO}_3\text{H}$ , путем осуществления реакции сульфирования. Однако следует отметить, что при получении таких шитых сополимеров нередко возникают трудности, связанные с высокой реакционной способностью сшивающего сомономера (дивинилбензола), экзотермичностью процесса и невозможностью регулирования частоты сетки конечных продуктов. Это отражается на неоднородности их состава и других важных физико-химических свойствах.

Ранее [8] было показано, что достаточно эффективными сшивающими сомономерами в реакции сополимеризации со стиролом могут быть полифункциональные мономеры – ди(4-изопропенилфенокси)алканы, полученные конденсацией 4-изопропенилфенола с симметричными дигалогеналканами в среде изопропанола в присутствии щелочного катализатора по схеме



где  $n=1-4$ ; X – Cl, Br, I.

Использованный в качестве исходного сырья 4-изопропенилфенол был получен крекингом бисфенола в присутствии щелочного катализатора по известной методике [9], дигалогеналканы – реактивные, применялись в свежеперегнанном виде.

Указанная реакция конденсации легко протекает при температуре  $80^\circ\text{C}$ , соотношении 4-изопропенилфенол:дигалогеналкан = (2-3):1 (мол.) в присутствии промотора KI. Выход целевых соединений, представляющих собой твердые вещества белого цвета, составляет от 42.5 до 91.0% в зависимости от природы взятого на реакцию дигалогеналкана.

Структуры полученных ди(4-изопропенилфенокси)алканов были подтверждены данными спектральных исследований. Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker (300 МГц), ИК спектры – на приборе Spekord 75-IR.

Цель настоящей работы – исследовать эти соединения в реакции свободно-радикальной трехмерной сополимеризации со стиролом в зависимости от различных факторов (температуры, соотношения мономеров, продолжительности реакции) и изучить некоторые функциональные свойства полученных шитых сополимеров.

### Экспериментальная часть

Для разработки условий получения трехмерных сополимеров с заданными физико-химическими свойствами на примере сополимеризации стирола с 1,4-ди(4-изопропенилфенокси)бутаном в присутствии

инициатора – трет.-бутилпербензоата (ТБПБ) было изучено влияние основных факторов на течение процесса сополимеризации, выход гель-фракции и степень набухания отвержденных трехмерных сополимеров. При проведении этих работ ставилась цель не только заменить дивинилбензол в реакции сополимеризации со стиролом, но и получить полимерные матрицы другой структуры. Разработке новых ионитов, обладающих улучшенными физико-химическими показателями, в последние годы уделяется большое внимание. Особенно это касается ионитов,

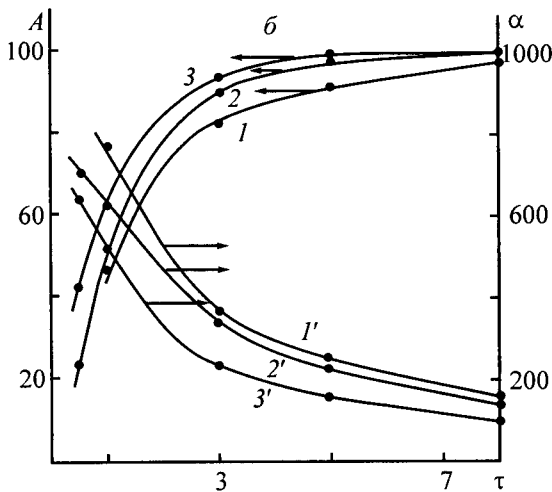
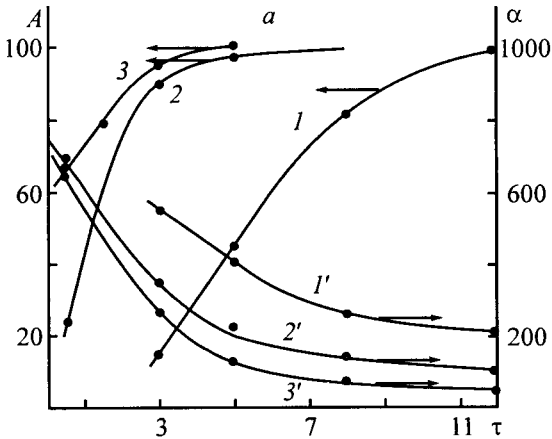


Рис. 1. Влияние температуры (а), количества 1,4-ди(4-изопропенилфенокси)бутана (б) и природы ди(4-изопропенилфенокси)алкана (в) на выход гель-фракции  $A$  (%) и степень набухания сшитого сополимера  $\alpha$  (%).  
 $\tau$  – время (ч).

а) Концентрация 1,4-ди(4-изопропенилфенокси)бутана 1 мол%.

Температура (°C): 1,1' – 80; 2,2' – 100; 3,3' – 140.

б, в) Температура 100°C.

б) Концентрация 1,4-ди(4-изопропенилфенокси)бутана (мол%): 1,1' – 0,5; 2,2' – 1; 3,3' – 2.

в) 1,1' – ди(4-изопропенилфенокси)метан; 2,2' – 1,2-ди(4-изопропенилфенокси)этан; 3,3' – 1,3-ди(4-изопропенилфенокси)пропан; 4,4' – 1,4-ди(4-изопропенилфенокси)бутан.

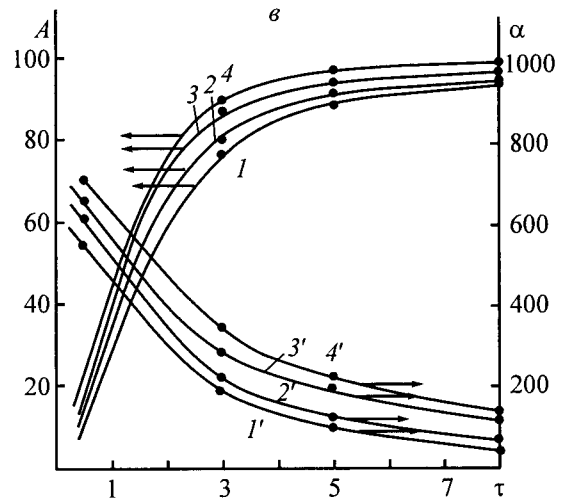


Рис. 1. (Продолжение).

в которых ионогенные группы доступны для ионов больших органических молекул и ионов металлов.

Сополимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах, в блоке. О скорости реакции судили по выходу гель-фракции и степени набухания сшитого сополимера в бензоле. Выход гель-фракции определяли методом экстрагирования растворимой части в кипящем бензоле в аппарате Сокслетта.

На рис. 1, а–в приведены результаты исследований влияния температуры, количества и природы сшивающего мономера на выход сшитых сополимеров и степень их набухания. Как видно из рис. 1, а (кривые 1–3), с увеличением температуры от 80 до 140°C скорость реакции растет, при температуре 100°C выход гель-фракции через 5 ч составляет около 97%. Выявлено, что повышение температуры от 100 до 140°C не оказывает существенного влияния на дальнейшее течение процесса. Из характера кривых 1'–3' видно, что с увеличением температуры реакции до 140°C степень набухания сополимеров закономерно падает. Сшитые сополимеры, полученные при относительно пониженных температурах, наоборот, характеризуются большей набухаемостью.

Таким образом, можно говорить о существенном влиянии температуры на образование сшитых структур с регулируемой частотой сетки, т.е. при повышенной температуре образуются сравнительно густосетчатые структуры, и наоборот, при пониженных температурах – редкосетчатые.

При выявленной оптимальной температуре (100°C) было изучено влияние количества сшивающего сомономера – 1,4-ди(4-изопропенилфенокси)бутана на выход гель-фракции и степень набухания (рис. 1, б). Установлено, что с увеличением количества указанного сомономера от 0,5 до 1 и 2 мол% наблюдается заметный рост скорости реакции, выход

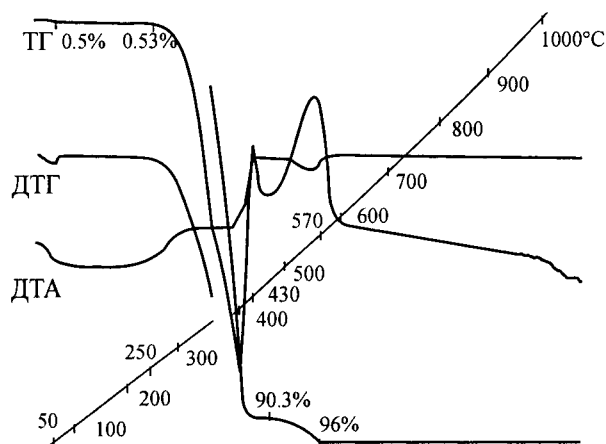


Рис. 2. Дериватограмма образца сшитого сополимера 1,4-ди(4-изопропенилфенокси)бутана со стиролом.

гель-фракции (через 3 ч) соответственно составляет 81,8, 90,3 и 93,5%. При увеличении продолжительности реакции до 8 ч выход сшитых сополимеров достигает 98–99%. Выявлено, что увеличение количества сшивающего мономера от 1 до 2 мол% приводит к некоторому снижению степени набухания сополимеров (кривые 1'–3').

Существенное влияние на выход гель-фракции и степень набухания сополимеров оказывает структура сшивающего мономера (рис. 1, в). Из характера кривых 1–3 видно, что с увеличением числа метиленовых групп в структуре сшивающего мономера от 1 до 4 заметно возрастает скорость сополимеризации. Степень набухания сшитых сополимеров, как и следовало ожидать, также увеличивается в этой последовательности (кривые 1'–3'), т.е. используя в реакции сополимеризации со стиролом сшивающий мономер определенной структуры, можно регулировать структуру полученного трехмерного сополимера, что должно оказывать определенное влияние на свойства сульфокатионитов на их основе.

С целью оценки термической стабильности полученных сшитых сополимеров были проведены дериватографические исследования. Эталонном служил  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость нагрева образца 5 град·мин<sup>-1</sup>. Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализов показали, что для всех сшитых сополимеров независимо от структуры сшивающего сомономера основные изменения практически наблюдаются в довольно узком интервале тем-

ператур (320–430°C). Максимальная потеря их массы в основном происходит при 430°C и составляет около 90%, полная же термоокислительная деструкция наблюдается при 430–600°C (рис. 2).

Полученные сшитые сополимеры были использованы в качестве матриц-каркасов для получения сульфокатионитов. Сульфогруппы вводили в их структуры обработкой 5%-ным олеумом при температуре 90°C в течение 3 ч по известной методике [10]. Эти сульфокатиониты имели объемную емкость 5,2–5,4 м-экв × г<sup>-1</sup>, что позволяет сделать вывод о возможности их практического использования.

## Выводы

Синтезированные ди(4-изопропенилфенокси)алканы могут служить сшивающими мономерами в реакции сополимеризации со стиролом с получением трехмерных сополимеров с регулируемой частотой сетки – матриц для синтеза сульфокатионитов различного назначения.

## Список литературы

- [1] Роцункин В.П., Курмаз С.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 247–274.
- [2] Пат. 6566036 США, МПК<sup>7</sup> G 03 C 1/73 (НПК 430/270.1). Химически усиливаемый фоторезист.
- [3] Пат. 6365321 США, МПК<sup>7</sup> G 03 F 7/004 (НПК 430/270.1). Смеси полимеров на основе гидроксистирола и их применение в химически усиливаемых позитивных фоторезистных композициях.
- [4] Пат. 6432608 США, МПК<sup>7</sup> G 03 F 7/004; C 08 F 220/12 (НПК 430/270.1). Фоторезистная композиция.
- [5] Пат. 6433118 США, МПК<sup>7</sup> C 08 F 220/10. Способ получения сополимеров и растворов на их основе.
- [6] Аскадский А.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 755–787.
- [7] Шаталов В.М. // Хим. пром-сть. 1992. № 7. С. 411–413.
- [8] Байрамов М.Р., Магеррамов А.М., Аллахвердиева М.Г. // Химия и хим. технология. Иваново: Изд-во. Иванов. гос. химико-технол. ун-та. 2005, Т. 48. Вып. 9. С. 138–139.
- [9] Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку: Изд-во БГУ, 2002. 286 с.
- [10] Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.