

6. Кириш И. А. Изучение воздействия ультразвуковых колебаний на свойства и структуру вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата Кириш И.А., Помогова Д.А., Согрина Д.А. Пластические массы, 2012.-№10.-С.62-64.
7. Кириш И. А. Изучение свойств вторичных полимеров полипропилена и полиэтилентерефталата и их смеси. Кириш И.А., Помогова Д.А., Согрина Д.А. Packaging, 2012.-№2(31).
8. Kirsh I.A. Biodecomposed polymeric compositions on the basis of agriculture's waste. I.A.Kirsh, D.A.Pomogova, D.A.Sogrina.Characterization of polymers and composites. - Institute for engineering of polymer materials and dyes, Poland, 2013, p. 263-271
9. Kirsh I.A. Properties' research of secondary polymeric materials on the basis of polypropylene and polyethyleneterephthalat got under the influence of ultrasonic oscillations on polymeric melt. I.A. Kirsh, D.A. Pomogova, D.A.Sogrina. Characterization of polymers and composites. - Institute for engineering of polymer materials and dyes, Poland, 2013, p. 273-282
10. Kirsh I.A., D.A. Pomogova, and D.A. Sogrina. Some Aspects of Bio-Decomposed Polymers and Agriculture's Waste \\\ Chemistry and Physics of Modern Materials. Processing, Production and Application: 235
11. Kirsh I.A., D.A. Pomogova, and D.A. Sogrina Some Aspects of Secondary Polymeric Materials on the Basis of Polypropylene and Polyethyleneterephthalat. \\\ Chemistry and Physics of Modern Materials. Processing,Production and Application: 245
12. Кириш И.А Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке И.А Кириш, В.В Ананьев, Т.И. Чалых, Д.А. Помогова, Д.А. Согрина Пластические массы, 2014.-№11-12.
13. Кириш И.А Влияние ультразвука на термомеханические свойства полимеров различной химической природы и смесей из несовместимых полимеров Кириш И.А., Чалых Т.И., Чалых А.Е., Алиев А.Д. , Помогова Д.А. Вестник КНТУ, 2015.- т.18, вып.17.
14. Kirsh I.A. Journal of Characterization and Development of Novel Materials (JCDNM) "Modification of Polymers and Mixtures of Incompatible Polymers by Exposure of Their Melts to Ultrasound" and authored by I.A. Kirsh, T.I. Chalykh and D.A. Pomogova Volume 8 Issue 1, 2016 Q1.
15. Кириш И.А. Исследование воздействия ультразвуковых колебаний на структуру и свойства смесей полиолефинов Д.А. Помогова, И.А. Кириш; Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докладов. - М.: К64 РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.

УДК 564.42.01

Исследование сополимеризации дивинилбензола с четвертичным аллиловым мономером

Г. УСМАНОВА, М. АРИФЖАНОВА, М. АЮПОВА

Ташкентский государственный технический университет, Узбекистан
bjd1962@mail.ru

Исследована реакция сополимеризации дивинилбензола и мономерной четвертичной фосфониевой соли. Выявлены основные кинетические закономерности и механизм сополимеризации. Показано, что результатом повышения термостабильности сополимера является, по-видимому, участие функционально-активных групп аллилового мономера в реакциях внутри- и межмолекулярного сшивания.

Ключевые слова: сополимер, мономер, дивинилбензол, термостойкость, потеря массы, структура.

The copolymerization of divinylbenzene and the monomeric quaternary phosphonium salt was studied. The main kinetic regularities and the mechanism of copolymerization are revealed. It is shown that the result of the increase in the thermostability of the copolymer is apparently the participation of the functional-active groups of the allyl monomer in the reactions of intra- and intermolecular cross-linking.

Keywords: copolymer, monomer, divinylbenzene, heat resistance, mass loss, structure.

Низкая скорость полимеризации аллиловых мономеров по радикальному механизму и невысокая молекулярная масса образующихся при этом полимерных продуктов являются причинами малого распространения этих мономеров в качестве исходного сырья для производства синтетических полимерных материалов [1]. В связи с этим особое внимание уделяют сополимеризации аллиловых соединений с различными сомономерами, т.к. введение звеньев аллильных мономеров в макромолекулы известных полимеров позволяет получить модифицированные полимерные материалы с заданными физико-механическими свойствами. Однако аллиловые мономеры, вследствие своего строения, также проявляют слабую тенденцию к сополимеризации, т.к. реакция передачи цепи на аллильные соединения обычно является "вырожденной" передачей. Отрыв аллильного водорода растущей полимерной цепью приводит к ее обрыву и образованию

на мономере нового радикала, который стабилизирован вследствие резонанса с соседней двойной связью. Поэтому новый радикал с трудом присоединяет следующую молекулу мономера, образуя менее стабильный радикал.

Известны многочисленные сополимеры дивинилбензола (ДВБ) с мономерами того или иного типа, полученные в различных условиях. Но сведения о сополимеризации ДВБ с азот- и фосфорсодержащими производными аллиловых мономеров в доступной нам литературе отсутствуют.

Исследование сополимеризации ДВБ с мономерами аллилового ряда позволяет выявить некоторые закономерности реакции сополимеризации и получить сополимеры, обладающие комплексом ценных свойств. При введении аллилфосфониевых групп макромолекула – сополимера приобретает такие специфические свойства, как термостойкость, повышенную огнестойкость, антимикробность.

В связи с указанным мы синтезировали сополимеры ДВБ с мономерной четвертичной фосфониевой соли (АТФФХ), полученной на основе взаимодействия трифенилфосфина с аллилхлоридом, и изучали некоторые их свойства. Мономерную четвертичную фосфониевую соль синтезировали по методике, описанной в работе [2].

В одной серии опытов процесс проводили при малых степенях превращения для определения констант сополимеризации, в другой – сополимеризацию осуществляли до глубоких превращений с целью выделения и характеристики продуктов.

Реакцию проводили в растворе диметилформамида (ДМФ) в присутствии динитрила-азобисизомаляной кислоты в запаянных ампулах при 343 К. Сополимеры переосаждали из ДМФ в ацетон, промывали этанолом и эфиром, высушивали при 298 К в вакууме. Индивидуальность и химическое строение сополимера идентифицировали ИК-, ПМР- и УФ спектроскопией, элементарным анализом и по физико-химическим константам.

Так, в ИК-спектрах сополимеров АТФФХ с ДВБ и в спектрах исходных мономеров наблюдается, что сополимеризация протекает за счет CH_2CH -группы АТФФХ и ДВБ. Сополимеризация не затрагивает четвертичной фосфониевой группы (валентные колебания ароматических колец связанных с фосфором в области 1005 см^{-1} и 1450 см^{-1} , сохраняются неизменными как в исходной смеси, так и в сополимерах). То же самое можно сказать о сохранении поглощения в области 1120^{-1} , предположительно относящийся к колебаниям группы $-\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2$.

В ПМР-спектре сополимера АТФФХ с ДВБ присутствуют сигналы протонов ароматических колец трифенилфосфина в виде мультиплета, сдвинутого в слабое поле (7,80 м.д.), типа P^+-Ph . При исследовании ПМР-спектров полученных сополимеров в отличие от спектра ПМР исходных мономеров наблюдается уширенный сигнал протонов в области 3,20–2,40 м.д., свидетельствующий об образовании сополимеров за счет разрыва $\text{C}=\text{C}$ -связей в мономерях.

Установлено, что данные по содержанию хлора в сополимере, определенные методом элементного анализа, совпадают с результатами определения хлор-иона потенциометрическим титрованием с 0,1н. раствором.

С целью определения влияния состава исходной смеси мономеров на состав сополимеров, сополимеризацию проводили при различных соотношениях сомономеров (табл. 1). Состав сополимеров определяли по содержанию ионов хлора, найденного потенциометрическим титрованием. Построение графической зависимости (рис. 4) состава сополимеров от исходной смеси мономеров отмечает отсутствие азеотропного состояния, что связано со значительно большей активностью ДВБ по сравнению с АТФФХ. Это подтвердилось и при расчете констант сополимеризации, проведенном методом линеаризации с использованием симметричных уравнений [3].

Для этого были получены сополимеры до относительно глубоких степеней превращения, которые подвергали тщательной очистке для отделения от непрореагировавших мономеров. Применяя к ним метод наименьших квадратов, были рассчитаны и среднеквадратичные ошибки определения констант сополимеризации.

Вычисленные значения констант сополимеризации для системы АТФФХ: ДВБ равны, соответственно, $r_1 = 0,55$ и $r_2 = 5,68$.

Установлено, что на ранних стадиях сополимеризации АТФФХ с ДВБ реакция протекает с участием одной кратной связи диена, а вторая винильная группа не участвует и остается "повешенной" в сополимере.

Такое допущение правомерно только для очень низких степеней превращения, так как после вступления одной из кратных связей ДВБ в сополимеризацию реакционная способность второй винильной группы изменяется.

Для начальной стадии сополимеризации, предшествующей гелеобразованию, когда в реакцию вступает только одна кратная связь диена, определена относительная активность АТФФХ и ДВБ.

Установлено, что при этом также имеет место интрамолекулярная циклизация и сополимер сохраняет растворимость, хотя в нем содержится значительное количество звеньев ДВБ.

Были сделаны попытки определить суммарную активность в реакции сополимеризации со стиролом обеих кратных связей ДВБ. При этом система рассматривается как трехкомпонентная и принимается, что винильные группы ДВБ взаимосвязаны и одинаковы по реакционной способности. Полученные результаты подтверждают, что суммарная активность для ДВБ значительно выше, чем для АТФФХ. Поэтому трудно допустить образование сополимера с равномерным распределением химических узлов.

Вычисленные значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что макрорадикалы, оканчивающиеся звеньями ДВБ и АТФФХ, предпочтительнее взаимодействуют с ДВБ, чья константа сополимеризации намного выше относительной активности АТФФХ в системах. Значение вероятностей всех возможных типов взаимного расположения звеньев в сополимере позволяет целенаправленно вести последующие химические превращения сополимеров, содержащих функциональные группы. Вероятность образования каждой связи в макромолекуле определяется удельным весом соответствующей элементарной реакции в общей скорости процессов роста цепи.

Уравнение сополимеризации можно выразить не через концентрации, а через мольные доли. Если f_1 и f_2 – мольные доли мономеров M_1 и M_2 в исходной смеси, а F_1 и F_2 – мольные доли M_1 и M_2 в сополимере, тогда

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1]/[M_1] + [M_2] \quad (1)$$

и

$$F_1 = 1 - F_2 = d[M_1]/d[M_1] + d[M_2] \quad (2)$$

Комбинация уравнений (2.1) и (2.2) с уравнением состава сополимера (уравнение Майо и Льюиса, а также Алфрей и Голдфингера) дает

$$F_1 = r_1 f_1^2 + f_1 f_2 / 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2 \quad (3)$$

Уравнение (2.3) выражает состав сополимера как мольную долю мономера M_1 в сополимере и часто им бывает более удобно пользоваться, чем классическим уравнением состава сополимера [4]. Полученные уравнения позволяют вывести уравнение состава сополимера, не прибегая к представлению об установлении в реакционной системе квазистационарного состояния.

Таким образом, составы синтезированных сополимеров были вычислены методом Файнемана и Росса.

Исходя из найденных значений констант сополимеризации системы, вычислено распределение звеньев сомономеров в макромолекулах синтезированных сополимеров.

Особо следует отметить тот факт, что вычисленные значения константы сополимеризации, составы сополимеров, а также внутримолекулярное распределение мономерных звеньев хорошо согласуются с данными, полученными обычными методами (табл.1).

Различие микроструктуры при одном и том же среднем составе означает различие величин и характера композиционной неоднородности. Это позволяет рассчитывать значения

состава X_1 сополимера, вероятностей $P\{U_k\}$ различных последовательностей U_k мономерных звеньев и композиционную неоднородность при заданном составе x_1 мономерной смеси, а затем усреднять эти "мгновенные" статистические характеристики с учетом изменения x_1 в ходе процесса (табл.2). Такой двухэтапный способ расчета, (при котором сначала решаются статистические, а потом динамические задачи), определяется самой спецификой процесса сополимеризации и не зависит от выбора ее кинетической модели.

Таблица 1. Расчет состава сополимера на основе констант сополимеризации (r_1 и r_2) АТФФХ(М1) с ДВБ вычисленные на "ИВМРС".

N	M ₁	M ₂	m ₁	m ₂	$\Delta \frac{2}{i}$
1	20	80	3,29/3,26	96,71/96,26	0,00200806
2	35	65	14,03/15,57	85,97/84,43	0,01933000
3	50	50	26,22/26,31	73,78/73,68	0,00017400
4	65	35	44,00/42,88	56,00/51,21	0,00339000
5	80	20	65,00/66,20	35,00/43,80	0,00520050

Примечание: Составы сополимеров рассчитаны в знаменателе по методу Уолла-Медведева, в числителе по методу Файнемана-Росса.

Последняя задает аналитические зависимости "мгновенных" статистических характеристик от x_1 и относительных активностей. Такие зависимости для концевой и предконцевой моделей хорошо известны, поскольку распределение звеньев в этих случаях описывается Марковской статистикой.

Таким образом, на основании полученных результатов установлена способность АТФФХ участвовать в реакциях сополимеризации с таким мономером как ДВБ, образуя в результате статистические сополимеры, в которых преобладают звенья активного сомономера.

Таблица 2. Вероятность образования различных последовательностей звеньев в макромолекулах сополимеров и средняя длина последовательностей однотипных звеньев в сополимере АТФФХ и ДВБ.

M ₁ M ₁	M ₁ M ₂	M ₂ M ₁	M ₂ M ₂	L- M ₁	L- M ₂
0,09	1,96	1,94	95,97	1,04	49,89
0,95	4,04	4,04	91,45	1,10	23,54
1,83	7,94	7,94	82,56	1,23	11,34
7,09	13,89	13,89	65,10	1,51	5,68
23,86	19,27	19,27	38,18	2,20	2,98

Расчет интегрального состава был произведен по описанной методике, (по уравнению Лоури-Мейера) [5]. Диаграмма состава сополимеров показывает, что с увеличением содержания активного мономера состав сополимера обогащается дивинильными звеньями.

При сополимеризации ДВБ с АТФФХ наблюдалось уменьшение выхода сополимеров с увеличением доли АТФФХ в исходной смеси мономеров. По-видимому, при этом резко возрастает скорость реакции обрыва кинетических цепей за счет реакции передачи цепи через аллильную группу сомономера. Наличие процесса совместной сополимеризации подтвердилось также видом кривых состава сополимеров и характером растворимости (набухаемости). С повышением содержания аллилфосфониевого компонента, определенный методом элементного анализа, улучшалась набухаемость сополимеров, которую исследовали в бензоле, а также возрастал индукционный период при термической деструкции по сравнению с гомополимером.

Установлено, что композиционная неоднородность в обоих случаях сополимеризации описывается одинаковыми формулами. Однако значения параметров композиционного распределения – состава сополимера и индекса однородности – естественно определяются для каждой модели по-разному.

Для решения о применимости концевой модели при сополимеризации вышеуказанных сомономеров удобно ввести их характеристические коэффициенты $K^{(S)}$:

$$K^{(1)} = \sqrt{P_{11}^{(1)}} + \sqrt{P_{22}^{(1)}}, \quad K^{(2)} = \sqrt{P_{11}^{(2)}} + \sqrt{P_{22}^{(2)}}, \quad (4)$$

Значения которых для систем, описываемых схемой Майо-Льюиса хорошо выполняется при сополимеризации АТФФХ с ДВБ. Состав и триадная микроструктура сополимеров были тщательно проанализированы, с целью установления кинетической схемы реакции роста цепи. Обобщение результатов бинарной сополимеризации в случае концевой модели не вызывает затруднений, поскольку микроструктура сополимера по-прежнему описывается цепью Маркова с состояниями S_i , отвечающими мономерным звеньям M_i . Теория марковских цепей позволяет без труда рассчитать все необходимые статистические характеристики сополимеров с любым числом m мономерных звеньев. Так, по вышеуказанной теории, мгновенный состав макромолекул α_A связан с составом исходной мономерной смеси соотношением:

$$\alpha_A = \beta_A^2(r-g) + \beta_A + g/\beta_A^2(rg+r_A-1-g) + \beta_A(1+g-2r_{BG}) + r_{BG} \quad (5)$$

Используя диаграмму состава или рассчитав α_A по формуле Лоури-Мейера, нетрудно перейти к интегральной кривой распределения по составу. Полученные результаты еще интересны тем, что в них экспериментальные данные по составу формально подчиняются классической схеме Майо-Льюиса.

Термоокислительную деструкцию полимеров изучали в динамическом режиме на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей при скорости нагрева 5°/мин. Термогравиметрическое исследование гомо- и сополимеров с целью получения данных о процессе разложения образцов и определения их термостабильности показало, что наиболее интенсивное выделение продуктов распада характерно для гомополимера (рис. 1).

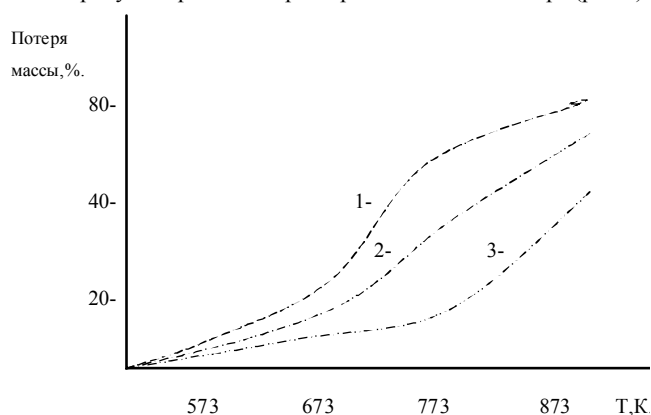


Рис. 1. Зависимость потери массы сополимеров АТФФХ с ДВБ от температуры: 1 – полидивинилбензол, 2, 3 – сополимер полученный при соотношениях АТФФХ:ДВБ 10:90 и 30:70 % соответственно.

Непосредственным результатом повышения термостабильности сополимера является, по-видимому, участие функционально-активных групп аллилового мономера в реакциях внутри- и межмолекулярного сшивания, что приводит к равномерному распределению аллилфосфониевых групп, содержащих атомы фосфора и хлора, по всей длине полимерной цепи.

Таким образом, при сополимеризации ДВБ с АТФФХ в присутствии инициатора выявлена зависимость свойств сополимеров от состава исходной смеси мономеров. На основании полученных данных можно предсказать поведение АТФФХ в реакциях сополимеризации, хотя такая оценка является, естественно, приближенной, поскольку сама схема Алфрея-Прайса имеет полуколичественный и эмпирический характер.

Литература

1. Зубов В.П. Эффекты комплексообразования в реакциях полимеризации. Дисс. ... докт. хим. наук. -М.: МГУ, 1970. - с.369.
2. Куликова В.Ф., Савинова И.В., Зубов В.П., Кабанов В.А., Полак Л.С. Влияние неорганических комплексообразователей на полимеризацию аллиловых мономеров // Высокомолек. соед. - 1967. - №1. - с.299-303.
3. Gaylord N.G., Eirich F.R. Allyl polymerisation. Kinetics of apolymerisation allyl esters //J.Amer.Chem.Soc. - 1952. - №2. - p.337-342.
4. Bartlett P.D., Tate P.R. The Polymerisation of allyl compounds. The polymerisation of allyl 1-dr.// J. Polym.Sciens. - 1973. -№5, -s.91-95.
5. Sacurata T., Takahachi A. Allyl polymerisation. Polymerisation of Allyl acetate //J.Chem. Hingh polymer. -1960. -№45. - p. 255-257.
6. Zitt M. Polymerisation of Allyl acetate. //J.Pol. Sci. - 1964. - №42. - p. 255-260.

УДК 691.175.5/8: 543.27

Синтез и свойства полимерных оптических мультисенсоров для газового анализа. III. Имобилизация красителей на полистиролсульфонат натрия

*И.Л. ЗУБКОВ¹, А.В. МАСЛЕННИКОВ¹, К.В. ШИРШИН^{1,3}, А.Ю. САДИКОВ^{1,2},
О.А. КАЗАНЦЕВ¹, С.А. ОЖОГИН¹, В.П. ЛУКОНИН³*

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

³ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом, г. Дзержинск Нижегородской области
shirshin@mail.ru

Синтезирована и описана методами ИК- и УФ-спектроскопии полистиролсульфокислота с иммобилизованными на ней красителями - бриллиантовым зеленым и акридиновым. Пленки на основе таких полимеров показали удовлетворительную эффективность при хемосорбции аммиака, диоксида серы, сероводорода и является перспективными оптическими мультисенсорами для газового анализа

Ключевые слова: полистиролсульфонат натрия, бриллиантовый зеленый, акридиновый краситель, иммобилизация, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, полимерные оптические мультисенсоры, хемосорбция, аммиак, сероводород, диоксид серы.

Sodium polystyrene sulfonate loaded with dyes brilliant green and acridine orange has been synthesized and described by the methods of IR and UV spectroscopy. Films based on such polymers showed a satisfactory performance in the chemisorption of ammonia, sulfur dioxide, hydrogen sulfide and are a promising optical multisensors for gas analysis.

Keywords: sodium polystyrene sulfonate, brilliant green, acridine dye, immobilization, IR spectroscopy, UV spectroscopy, polymeric optical multisensors, chemisorption, ammonia, hydrogen sulfide, sulfur dioxide.

Наиболее перспективными оптическими сенсорными материалами являются полимеры с иммобилизованными красителями [1]. Наиболее простым вариантом введения в макромолекулу красителя (или группы, определяющей хромофорные свойства красителей) являются полимераналогичные превращения, осуществляемые за счет связывания катионов красителя с анионными макромолекулами за счет кулоновского взаимодействия [2, 3]. Такие полиионные взаимодействия могут осуществляться легко и эффективно с участием полимеров, содержащих карбоксильные или сульфокислотные группы. Первый вариант реализован, например, для получения полимерных красителей на основе политиофена [4], метилового фиолетового [5], бриллиантового зеленого [6]. Примерами использования второго варианта являются работы по связыванию сульфосодержащими полимерами полианилина [7-9], политиофена [10], метилового голубого [11],

бриллиантового зеленого, фуксина и кристаллического фиолетового [12]. Еще в одной из первых работ, где краситель вводили в полимер в виде противоиона, для иммобилизации была использована полистиролсульфокислота, синтезированная поверхностным сульфированием полистирола [11]. Полученные пленки с разной степенью сульфирования выдерживали в растворе метилового голубого, который связывался с сульфокислотной группой в виде противоиона. В работе [12] синтезированы иммобилизованные сополимеры акрилонитрила и алкилметакрилатов со стиrolсульфонатом, противоионом в которых являются красители трифенилметанового ряда. Исследовано влияние состава сополимеров и содержания красителя на газопроницаемость и сенсорные характеристики пленок из этих сополимеров с иммобилизованными красителями по отношению к диоксиду серы. В работе [6] описаны сенсорные свойства иммобилизованных