

ХИМИЯ



А.И. Мантель, М.Т. Омирзак, И.С. Иргibaева, Н.Н. Барашков
Получение хромфорных полимеров на основе стирола с фрагментами нафталина и антрацена

(Евразийский национальный университет им.Л.Н.Гумилева, г. Астана, Республика Казахстан)
(Компания "Micro-Tracers, Inc", Department of R&D, Сан Франциско, CA, 94124, США)

Радикальной полимеризацией в блоке стирола, 2-винилнафталина, 9-винилантрацена и 4-винилбензойной получены сополимеры различного состава. Состав и строение полимеров подтверждено методом ЯМР H^1 спектроскопии.

Введение

Хромофорсодержащие полимеры, обладая спектром полезных свойств, имеют большой спектр практического применения [1,2]. Одно из важнейших - создание сцинтилляционных детекторов излучения высокой энергии [3,4]. Наиболее широко в качестве основы для пластмассовых сцинтилляторов применяются полистирол и его замещенные в бензольном кольце, а также виниловые мономеры с полифенильными, конденсированными ароматическими, а также гетероциклическими кольцами [1].

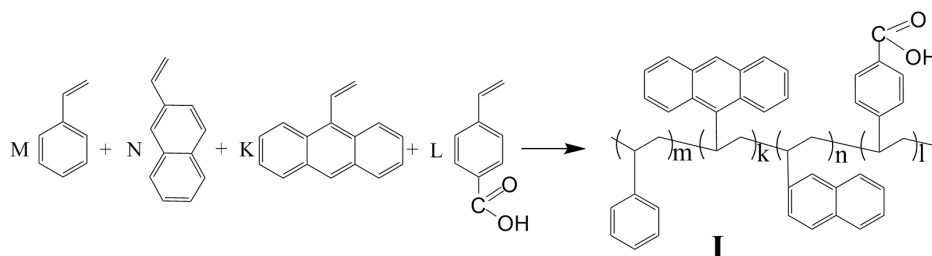


Рисунок 1. Реакция сополимеризации

Для получения сополимера стирола с заданным соотношением хромофорных звеньев, а также фрагмента 4-винилбензойной кислоты следует исходить из полимеризационных свойств каждого из мономеров. Имеется много работ с описанием сополимеризации 2-винилнафталина [5-9] и 9-винилантрацена [10,11] с различными мономерами. Оба хромофора характеризуются различной реакционной способностью к полимеризации. Так, например, 1- и 2-винилнафталин характеризуются близкой к стиролу реакционной способностью [12], что делает сополимеризацию этих двух мономеров достаточно легкой и проходящей с высокой степенью конверсии. Имеются различные методики сополимеризации 2-винилнафталина со стиролом с инициатором в блоке [13], электро- [14,15] и фотоиницированием [15]. 2-Винилнафталин также способен сам инициировать процесс сополимеризации со стиролом [16]. Сополимеризация же 9-винилантрацена со стиролом, напротив, протекает сложнее, что объясняется как стерическими препятствиями, так и низкой стабилизацией радикального аддукта 9-винилантрацена [17].

4-винилбензойная кислота также как и винилнафталин легко вступает в сополимеризации со стиролом. Получение сополимеров с заданным содержанием 4-винилбензойной кислоты описано в следующих работа [18-20].

Учитывая различную растворимость всех четырех мономеров, нами был выбран метод сополимеризации без растворителя, т.е. в блоке. Также, с учетом разной активности к сополимеризации, нами был использован регулятор роста цепи ТЕМРО, для уменьшения вероятности того, что одни мономеры, в частности 9-винилантрацен, не вступят в полимеризацию, в то время как другие начнут быстро полимеризоваться. Сополимеризацию проводили при 125 С⁰ и интенсивном перемешивании, для увеличения возможности одинаковой степени конверсии по каждому из мономеров.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР Н¹ регистрировали на спектрометре "Bruker Bio Spin" при 20 С⁰ в CDCl₃, частота 500 МГц. Стирол приобретен в фирме "Aldrich". Очищен от ингибитора пропусканием через слой силикагеля. 2-винилнафталин и 9-винилантрацен приобретены в фирме "Aldrich", использованы без предварительной обработки. 4-винилбензойная кислота синтезирована из 4-карбоксивинилбромида (Aldrich), трифенилфосфина (Aldrich) и формальдегида (Aldrich) по методике, описанной в [21]. Исходные для синтеза использовали без предварительной очистки. 2,2,6,6-Тетраметил-1-пиперидинил-1-окси (ТЕМРО) (Aldrich) использовали без предварительной очистки.

Блочная сополимеризация стирола, 4-винилбензойной кислоты, 2-винилнафталина и 9-винилантрацена.

Навеску из 4-винилбензойной кислоты, 2-винилнафталина, 9-винилантрацена, ТЕМРО и инициатора перекиси бензоила растворили в навеске стирола (предварительно очищенного от ингибитора фильтрованием через воронку Шотта с 3 г. силикагеля). (Вся смесь в стироле растворится только при нагревании, поэтому не страшно, если перед началом полимеризации в среде есть нерастворенный осадок). Смесь дегазуют в высоком вакууме и колбу заполняют аргоном. Плотную закрытую колбу оставляют на 2е суток при 125 С⁰.

После окончания полимеризации, в колбе находится цельный твердый кусок сополимера (если перемешивание было плохое, или вообще не было, может также присутствовать нерастворенный кристаллический осадок). Полученный полимер растворяют в дихлорметане. При этом раствор получается мутным ввиду присутствия плохо растворимой 4-винилбензойной кислоты. При добавлении пары капель этилового спирта раствор становится полностью прозрачным. Полученный раствор высаживают в гексане. При этом 4-винилбензойная кислота должна оставаться в растворе, как и остальные непрореагировавшие мономеры. При правильном осаждении полимер высаживается мелкодисперсным, белым, не липнущим к посуде, не слипающимся, однако при высыхании очень электризующимся. Не рекомендуется применять сильный вакуум при фильтровании, так как мелкодисперсный полимер легко забьет воронку. Влажный полимер вынимают из воронки и просушивают в вакуумном шкафу.

Определение концентрации винилбензойной кислоты в сополимере.

Определение концентрации карбоксильных групп в сополимерах проводили следующим образом. Навеску полимера растворяют в 5 мл. ТГФ, примерно двукратный избыток гидроксида натрия растворяют в метаноле, массы сополимера, гидроксида натрия и общую массу смеси записывают. Смесь перемешивают около часа при 50 С⁰. Отбирают около 3х мл смеси, взвешивают ее, записывают. Отобранную пробу разбавляют водой, добавляют фенолфталеина и титруют 0,01 н. раствором соляной кислоты до бледно-розового цвета раствора. По затраченному объему рассчитывают остаток кислоты в сополимере.

Результаты и обсуждение

По ЯМР Н¹ спектру сополимера видно что в нем не присутствуют значительные количества непрореагировавших мономеров (Рисунок 2). Область от 5 до 6 м.д. не содержит пики винильных групп.

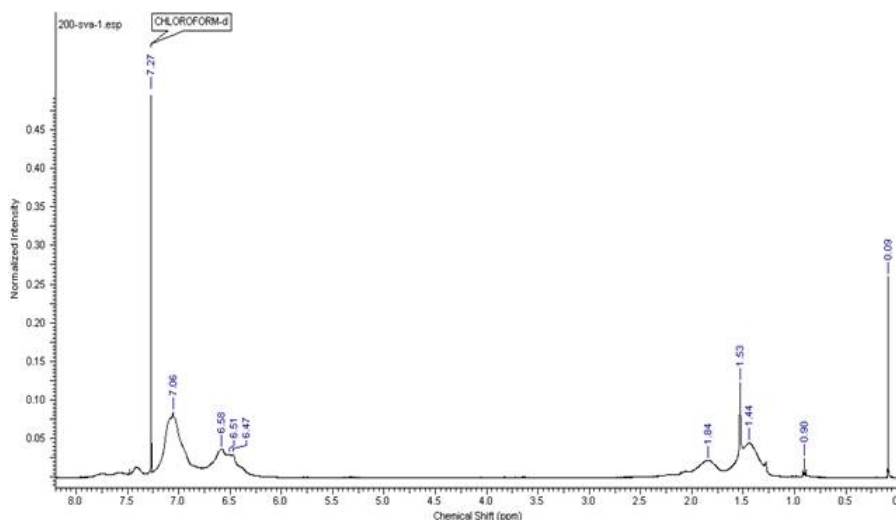


Рисунок 2. Спектр сополимера стирол-винилнафталин-винилантрацен

Для изучения, какое соотношение мономерных звеньев в полимере нами был изучен ЯМР H^1 спектр остаток маточного раствора после осаждения (Рисунок 3). Область от 5 до 6 м.д. содержит четко различимые пики винильных групп стирола, 2-винилнафталина, 9-винилстирола.

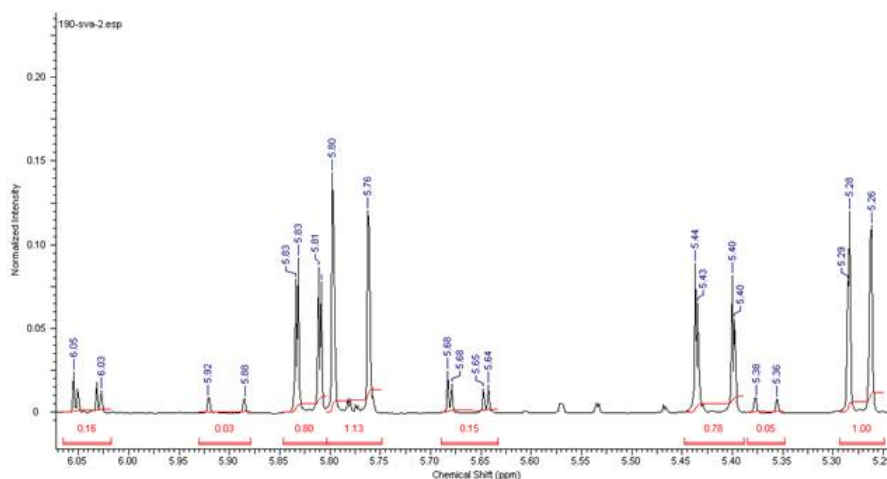


Рисунок 3. Спектр ЯМР H^1 остатка в растворе после осаждения полимера (область от 5 до 6 м.д.).

По интенсивности пиков на спектре, принадлежащих винильным группам исходных мономеров, можно вычислить соотношение мономеров в остатке после переосаждения сополимера. Из соотношения непрореагировавших мономеров было высчитано соотношение мономерных звеньев в самих сополимерах:

№Образца	Стирол	Карбоксистирол	Нафталин	Антрацен	Соотношение в полимере в молях Sty:Cst:Nap:Ant
1 (Загруз)	0,5	0	0,1	0,1	80,84 : 0 : 10,92 : 8,24
1 (Полимер)	0,33	0	0,083	0,044	80,81 : 0 : 13,67 : 5,52
2 (Загруз)	1,18	0,14	0,074	0,096	85,71 : 7,14 : 3,61 : 3,54
2 (Полимер)	1,17	0,05	0,07	0,057	91,19 : 2,86 : 3,67 : 2,28

Заключение

В результате проделанной работы были получены следующие результаты:

1. Синтезированы сополимеры стирола с заданным соотношением фрагментов 4-винилбензойной кислоты, 2-винилнафталина и 9-винилантрацена
2. По ЯМР H^1 спектрам подтверждена структура и состав полученных сополимеров

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н.Н.Барашков, О.А.Гундер. Флуоресцирующие полимеры. М.: Химия, 1987.- С. 224
2. Gustafsson, A. Gedde, U.W. Annual Report., Conference on, pp 462 - 467 (1993)
3. Биркс Дж.//Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений: пер. с англ. М.: Мир, 1968. - Т.2.- С.151-228.
4. Вяземский В.О., Ломоносов И.И., Писаревский Л.Н. и др. Сцинтилляционный метод в радиометрии. М.:Атомиздат, 1961. - 429 с.
5. Jin Ho Ryou, Han Do Kim, Dong Soo Lim, Chang Sik Ha, and Won Jei Cho. Polymer (Korea) Vol. 16, №.2, pp 225-234 (1992).
6. Nathan A. Diachun, Deborah M. Hussey, and M. D. Fayer, J. Phys. Chem. B, Vol. 102, №. 37, 1998
7. Loshaek, S., and Broderick, E. (1959). J. Polym. Sci., 39: 241.
8. Price, C. C., Halpern, B. D., and Voong, S. T. (1953). J. Polym. Sci., 11: 575.
9. Braun, D., Essmail-Pour, A., and Czerwinski, W. K. (1989). Colloid Polym. Sci., 267: 1096.
10. L. T. Pearson, Pierre E. J. Louis, Robert G. Gilbert, Donald H. Napper. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1: 2079-2083
11. D. Katz, J. Relis. (1968). J. Phys. Chem. A, Vol. 29, №4: 515-523
12. D.Braun, A.Essmail Pour, and W.K. Czerwinski. (1989). Colloid Polym Sc 267:1096-1100
13. Blin, P., Bunel, C., and Marechal, E. (1981). J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19: 891.
14. Phillips, D. C., Davies, D. H., Smith, J. D. B., (1979). J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 5: 1411-1418.
15. Phillips, D. C., Davies, D. H., Smith, J. D. B., and Spewock, S. (1977). J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11: 2673-2684.
16. Jeremy R. L., Timothy E. L. (2003) Macromol. Chem. Phys. 204, 570-576
17. Katz, D. (1963). J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1: 1635.
18. Kubota A., Shichi T., (1999). Nippon Kagakkai Koen Yokoshu, Vol.76, №. 1; p.387
19. Ourdani S, Amrani F. J Chromatogr A. 2002 Sep 6;969(1-2):287-99.
20. U.S.A. Patent №: 4705836
21. L.F. Tietze, Th. Eicher//Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Practikum und Forschungslaboratorium, WILEY-VCH Verlag GmbH &Co.KGaA, 1981. pp.190-191
22. Черкасов А.С., Володайкина К.Г.//Спектроскопия полимеров/Под ред. М.В.

Мантель А.И., Омирзак М., Иргібаева И.С.

Нафталин мен антрацен фрагменттері бар стирол негізінде хромофорлы полимерлерді алу

Стирол, 2-винилнафталин, 9-винилантрацен және 4-винилбензой қышқылы блоктарында радикалды полимеризациялау арқылы әртүрлі құрамды сополимерлер алынды. Полимерлердің құрамы мен құрылысы ЯМР Н1 спектроскопия әдісімен расталды.

Mantel A.I., Omirzak M.T., Irgibaeva I.S.

Getting chromophore styrene-based polymers with fragments of naphthalene and anthracene

By radical polymerization in the blocks of styrene, 2-vinylnaphtalene, 9-vinylnanthracene and 4-vinylbenzoic acid obtained copolymers of different composition. The composition and structure of polymers were confirmed by H1 NMR spectroscopy.

Поступила в редакцию 15.01.11

Рекомендована к печати 29.01.11