

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА
С АКРИЛОНИТРИЛОМ И МЕТИЛАКРИЛАТОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Н. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 VIII 1996

Исследована сополимеризация *n*-диметиламинобензальдегида с акрилонитрилом и метилакрилатом под действием комплекса натрийнафталина, трет-бутилата натрия и лития. Определены относительные активности мономеров.

Удельные объемные сопротивления полученных сополимеров изменяются от $1,2 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^{10}$ ом см, а термические энергии активации электропроводимости — от 1,3 до 1,9 эВ.

Рис. 1, табл. 4, библиографических ссылок 15.

На примере сополимеризации бензальдегида и фурфурола с акрилонитрилом (АН) и метилакрилатом (МА) было показано, что ароматические альдегиды сополимеризуются с виниловыми мономерами по анионному механизму [1-3].

Известно также, что сополимеры, содержащие в молекуле электронодонорные и электроноакцепторные группы, проявляют интересные фотоэлектрические свойства [4].

С целью исследования влияния заместителя в бензольном кольце бензальдегида на его относительную активность при анионной сополимеризации с вышеуказанными мономерами и получения сополимеров, содержащих донорные и акцепторные группы, исследована сополимеризация с *n*-диметиламинобензальдегида (ДМАБ) с АН и МА под действием натрийнафталинового комплекса, трет-бутилата лития и натрия при 0-20°C в

ДМФА (табл.1,2) и определены относительные активности этих мономеров.

В ИК спектре сополимера АН с ДМАБ имеются поглощения, характерные для бензольного кольца (3050-3100, 1600-1620, 1540, 810), для $-C\equiv N$ (2200, 2250) и $-C-O-$ (1100-1150 cm^{-1}). В спектре сополимера МА с ДМАБ наблюдаются поглощения, характерные для бензольного кольца (3020, 3050-3100, 1625, 1540, 810), группы $-C=O$ (1750), $=C-O-$ (1260), $-C-O-$ (1105, 1165 cm^{-1}).

Таблица 1

Сополимеризация ДМАБ с АН при 0°С в ДМФА и электрические свойства сополимеров

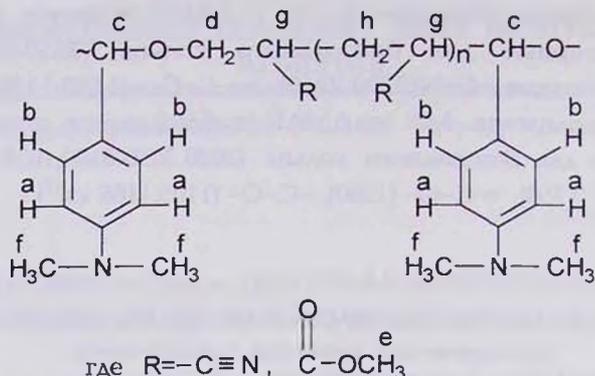
Мол. % ДМАБ в исходной смеси	Катализатор, мол. %	Продолжительность реакции, ч	% превращения	% N в сополимере	Мол. % ДМАБ в сополимере	$\rho_{yx} \cdot 10^{-10}$ Ом см при 72°С	Энергия активации электропроводности, эВ
Натрийнафталин							
15	1,0	1,5	55	23,1	8 ^а	0,12	1,8
30	0,25	1,4	23	19,9	16		
44	1,0	1,5	25	20,7	15	0,13	1,9
53	1,0	1,0	12	20,6	16		
68	1,0	18	5,7	19,7	18		
85	1,0	92	1,0	17,1	31		
25 ^б	0,1	0,75	37	21,1	14		
39 ^б	1,0	91,5	45	19,5	18	0,15	1,8
58 ^б	1,0	24	9	18,4	24		
Трет-бутилат лития							
16	1,0	1,5	50	22,0	11		
20	0,26	0,5	41	21,2	13	0,22	1,3
42	1,0	3,0	30	20,3	16 ^в	1,02	1,6
56	1,0	1,7	7	19,7	18		
65	0,7	2,7	3,5	16,7	32		
Трет-бутилат натрия							
16	1,0	1,5	26,6	20,2	16		
44	1,0	3,0	26,0	20,5	16		

а) $[\eta] = 0,03$ дм/г, при 25°С в ацетоне,

б) температура реакции — 20°С

в) $[\eta] = 0,04$ дм/г, при 25°С в ацетоне

Исходя из ИК спектроскопических данных можно заключить, что полученные сополимеры имеют следующую структуру:



Строение сополимера МА с ДМАБ подтверждено также данными ПМР спектроскопии. В спектре имеются не полностью разрешенные хим. сдвиги протонов (δ , м.д.): (а) — 6,6-6,86; (в) — 7,1-7,3; (с) — 4,3-5,5; (д) — 3,6-4,4; (е) — 3,6; (ф) — 2,9; (г) и (h) — <2,9.

Для некоторых полимеров определены характеристические вязкости (табл.1,2,4), они изменяются в пределах 0,03-0,04 дл./г. Низкие мол. массы сополимеров, вероятно, обусловлены реакцией растущих анионов с полярными $-\text{C}=\text{N}$ и группами [5].

Из данных зависимости состава сополимера от состава исходной смеси (табл.1,2) следует, что при сополимеризации МА с ДМАБ в исследованных пределах составы сополимеров не зависят от составов исходных смесей. В присутствии трет-бутилата лития содержание альдегида в сополимере составляет в среднем 27 ± 3 , в присутствии натрийнафталина — 28 ± 5 мол. %.

При сополимеризации ДМАБ с АН и МА полученные данные зависимости состава сополимера от состава исходной смеси не описываются уравнением Майо и Льюиса. Аналогичные закономерности зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси наблюдаются, когда мономер M_2 не присоединяется к собственному иону и предыдущие единицы мономера M_2 затрудняют его присоединение к активному центру мономера M_1 [6] или когда протекает реакция замещения концевой мономерной единицы M_2 молекулами мономера M_1 [7,8]. В данном случае электрофильное замещение концевых альдегидных единиц может протекать, если уход концевой

альдегидной группы более важен, чем присоединение мономера M_1 , иначе у углерода плотность отрицательного заряда будет мала и реакция замещения не будет протекать.

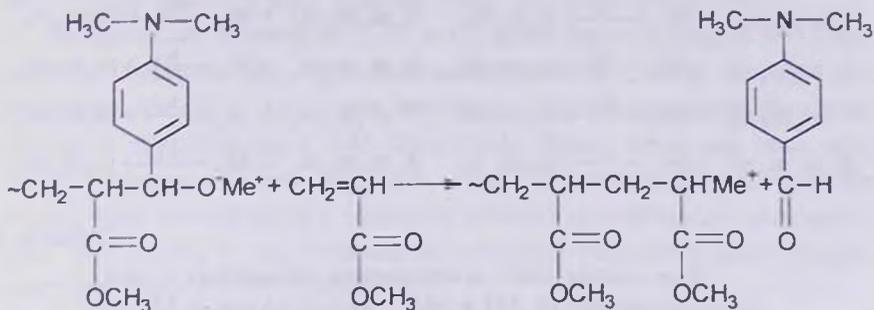


Таблица 2

Данные сополимеризации ДМАБ с МА при 0°C в ДМФА

Мол. % ДМАБ в исходной смеси	Катализатор, мол. %	Продолжительность реакции, ч	% превращения	% N в сополимере	Мол. % ДМАБ в сополимере
Натрийнафталин					
11	1,0	4,0	-	4,0	30
16	2,2	2,3	32	3,8	29
18	1,0	1,6	4	3,4	25
23	3,0	4,4	22	4,3	32 ^а
31	1,0	1,9	7	4,2	32 ^б
46	1,0	8,0	1	3,6	26
50	2,7	1,4	11,2	4,0	30
Трет-бутилат лития					
10	1,0	4,0	7	4,1	31 ^б
18	"	2,0	1	3,4	25
30	"	12	9	3,5	26
47	"	20	1	3,8	25 ^в
Трет-бутилат натрия					
84	2,0	43	0,3	3,5	26
17	1,0	2	1	3,3	24
46	"	10	4	3,6	26

Характеристические вязкости dM/g , в ацетоне, при 25°C

а) $[\eta] = 0,04$; б) $[\eta] = 0,03$;

в) $\rho_{\text{гд}} = 9,2 \cdot 10^{10}$ ом см, энергия активации электропроводности равна 1,4 эВ.

В предположении, что более вероятно влияние предыдущих групп на реакции роста цепи, нами принята следующая схема реакции роста цепи:

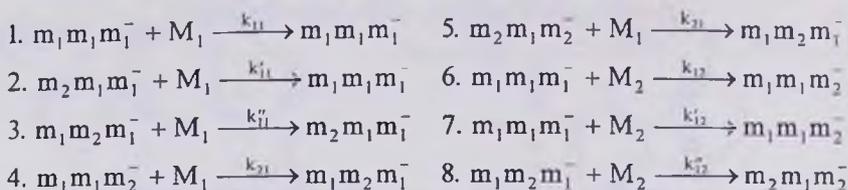


Таблица 3

Константы сополимеризации уравнения 1 при сополимеризации АН и МА с альдегидами в ДМФА

Мономер		Катализатор	Температура, 0°C	Константы			Литература
M ₁	M ₂			r ₁	C	C ₁	
АН	БА	C ₂ H ₅ OLi	0	0,30 ^a	1/r ₁	1/r ₁	1
"	"	(CH ₃) ₃ CONa	0	0,22	"	"	1
"	"	(C ₁₀ H ₈) Na ⁺	-33±2	0,29	"	"	1
"	"	(C ₁₀ H ₈) Li ⁺	-33±2	0,13	"	"	1
"	фурфурол	H-C ₄ H ₉ ONa	0	0,40 ^a	"	"	2
"	"	(CH ₃) ₃ COLi	0	0,20	"	"	4
"	"	(CH ₃) ₃ CONa	-3±3	0,40	"	"	2
"	"	(C ₁₀ H ₈) Na ⁺	-3±3	0,12	"	"	2
"	"	(C ₁₀ H ₈) Li ⁺	-30±3	0,12	"	"	2
"	ДМАБ	(C ₁₀ H ₈) Na ⁺	0	3,50	"	0,1	
МА	БА	(C ₁₀ H ₈) Na ⁺	0	0,20	"	1/r ₁	3
"	"	H-C ₄ H ₉ ONa	0	0,25	"	"	3
"	фурфурол	(C ₁₀ H ₈) Na ⁺	0	0,12	"	"	3
"	"	H-C ₄ H ₉ ONa	0	0,15	"	"	3
"	ДМАБ	(C ₁₀ H ₈) Na ⁺	0	0,0	"	"	
"	"	(CH ₃) ₃ COLi	0	0,0	0,2	0	

Реакция проведена в массе.

Если соблюдается квазистационарность по числу активных центров, а скоростью расхода мономеров на другие реакции можно пренебречь по сравнению с их расходами на реакции роста цепи, получается следующее уравнение состава сополимера:

$$d[M_1] / d[M_2] = 1 + \frac{S(r_1 S^2 + 2S + C)}{(S + C)(S + C_1)}$$

где $r_1 = K_{11} / K_{12}$, $C = K_{12}^* / K_{11}^*$, $C_1 = K_{12}^* / K_{11}^*$, $S = [M_1] / [M_2]$

Найденные значения r_1 , C и C_1 приведены в табл.3. Из этих данных следует, что при сополимеризации ДМАБ с АН, АН активнее ДМАБ, в то время как при сополимеризации бензальдегида и фурфурола с АН альдегиды более активны, чем АН. Этого можно было ожидать, т.к. *л*-диметиламино группа вследствие мезомерного эффекта сильно увеличивает электронную плотность у карбонильной группы, следовательно, уменьшает активность мономера M_2 .

Вероятно, вследствие пространственного фактора имеет место уменьшение активности ДМАБ относительно активного центра мономера M_1 , которому предшествует единица ДМАБ $C_1 = 0,1$. Такое влияние при сополимеризации с МА выражено сильнее ($C_1 = 0$, $C = 1$ и $0,2$).

Исследованы также скорости сополимеризации (табл.4). Из этих данных следует, что при больших концентрациях АН и МА сополимеризация протекает вначале быстрее, а затем сильно замедляется.

Определены объемные удельные сопротивления и термические энергии активации электропроводимости некоторых сополимеров (табл.1), а также полиакрилонитрила на воздухе. Удельное сопротивление полиакрилонитрила при 72°C равно $1,4 \cdot 10^{12}$, при 25°C — $5 \cdot 10^{14}$ *ом·см* (литературные данные 10^{14} *ом·см*) [9], а энергия активации электропроводимости $2,3$ эВ. Энергии активации рассчитаны по формуле $\rho = \rho_0 e^{-E/2kT}$.

Удельное сопротивление сополимеров на два-три порядка ниже, чем у полиакрилонитрила, а энергия активации электропроводности изменяется от $0,5$ до 1 эВ. Это можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием между диметиламинобензальдегидными и нитрильными группами с образованием комплекса с переносом заряда. Действительно, в УФ спектре сополимера имеется сильное поглощение при 367 нм и слабое — при 323 нм. Эти поглощения не имеются ни у *л*-диметиламинобензальдегида, ни у полиакрилонитрила. В спектре имеется также поглощение при 260 нм, характерное для диметиламинофенильной группы [10].

Таблица 4

**Зависимость процента превращения от продолжительности
реакции при сополимеризации ДМАБ
с АН и МА в ДМФА при 0°C**

Концентрация, моль/л		Катали- затор, моль/л	Продолжи- тельность реакции, ч	% прев- ращения	% N в сополи- мера	[η] дм/г, в ацетоне, при 25°C
ДМАБ	виниловый мономер					
АН			натрийнафталин			
1,58	3,67	0,013	0,55	10		0,03
"	"	"	1,41	23	19,3	
"	"	"	2,75	41	19,9	
"	"	"	3,75	49		
"	"	"	22,70	53	19,6	
1,27 ^a	3,79	0,005	0,75	37	20,9	
"	"	"	4,90	37	21,2	
АН			трет-бутилат лития			
1,58	3,67	0,013	0,50	41		0,04
"	"	"	1,41	44	20,2	
"	"	"	2,75	55		
"	"	"	22,46	53		
1,05 ^a	0,55	0,012	2,67	4		
"	"	"	4,67	5		
"	"	"	20,16	19		
МА			натрийнафталин			
0,796	4,27	0,011	1,01	24	3,5	0,04
"	"	"	2,40	30	3,8	
"	"	"	13,80	36	3,7	
1,54	1,54	0,082	1,36	11	4,0	0,03
"	"	"	2,48	17		
"	"	"	3,36	27	3,8	
"	"	"	18,90	37	4,1	

a) Температура реакции -20°C

УФ спектр сополимера снят в ацетонитриле, что могло привести к образованию комплекса с переносом заряда с ацетонитрилом. Однако УФ спектры полимера, содержащего диме-

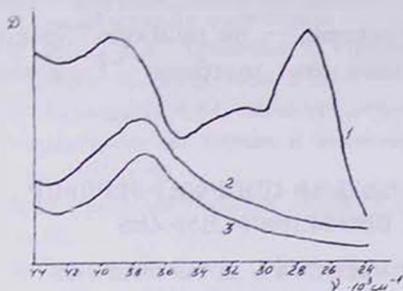


Рис. УФ спектры сополимера ДМАБ с АН в ацетонитриле (1) и поли(1-*p*-диметиламинофенил)имино-2-*p*-диметиламинофенил)аминотетраметилена, 1-хлор-1-бутенилена) — в спирте (2), в ацетонитриле (3).

тиламинофенильные группы — поли/1-(*p*-диметиламинофенил)имино-2-(*p*-диметиламинофенил)аминотетраметилена, 1-хлор-1-бутен-1,4-диил/, снятые в ацетонитриле и этиловом спирте, почти не отличаются (рис.) и в них отсутствуют поглощения при 367 и 323 нм. Эти данные говорят о том, что комплекс с переносом заряда между ацетонитрилом и диметиламинофенильной

группой не образуется.

Экспериментальная часть

Очистка МА, АН и ДМФА проведена по прописям [11,12], ДМАБ и комплекс натрия нафталина получены известными методами [13,14]. Кристаллы ДМАБ высушены в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом и имеют $T_{пл} = 73^{\circ}\text{C}$. Алкоголяты лития и натрия получены по [15]. Для сополимеризации использован свежеперегранный в атмосфере азота ДМАБ при 149"/4 кПа. Сополимеризация ДМАБ с АН и МА проведена в ампулах по описанию [1]. К диметилформаидному раствору ДМАБ определенной концентрации добавлен сомономер и при соответствующей температуре добавлен катализатор. Реакция остановлена прибавлением 0,5 *n* раствора соляной кислоты эквивалентно количеству катализатора. Сополимеры переосаждены дважды из ацетонового раствора водным спиртом (2:1), затем сополимер АН осажден из ацетонового раствора эфиром, а АМ — промыт эфиром.

Сополимеры высушены при 50"/0,4 кПа до постоянного веса. Азот в сополимерах определен методом Дюма, скорость сополимеризации определена весовым методом — осаждением полимера. ПМР спектры сняты на спектрометре "Hitachi Perkin-

Elmer R-20" с рабочей частотой 69 МГц в СДС13, с внутренним стандартом ГМДС. ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20", пленка на кристалле КВг, УФ спектры — на приборе "Specord". Электропроводимость определена на приборе "Тераомметр Е6-137".

Պ-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՔԵՆԶԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼԱԿՐԻԼԱՏԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պ-դիմեթիլամինոբենզալդեհիդի համապոլիմերումը ալրիլոնիտրիլի և մեթիլակրիլատի հետ. նատրիումնաֆթալինի, ինչպես նաև նատրիումի և լիթիումի երր-բուտիլատների ազդեցությամբ: Որոշվել են մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները: Ուսումնասիրվել են ստացված համապոլիմերների էլեկտրական հատկությունները: Համապոլիմերների որոշված տեսակարար դիմադրությունները փոփոխվում են $1,2 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{10}$ օհմ սմ սահմաններում, իսկ էլեկտրահաղորդականության ջերմային ակտիվացման էներգիաները՝ 1,3-1,9 էՎ սահմաններում:

THE COPOLYMERIZATION OF P-DIMETHYLAMINO BENZALDEHYDE WITH ACRYLONITRILE AND METHYL ACRYLATE

A. H. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN, N. A. DURGARYAN

The copolymerization of p-dimethylaminobenzaldehyde with acrylonitrile and methyl acrylate in the presence of sodium naphthalene complex, with sodium and lithium tertbutylates has been studied. The copolymerization constants have been determined. Electrical conductivity of the obtained copolymers has been studied. The specific resistances are changed within the $1,2 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{10}$ ohm cm range, the activation energy of electrical conductivity is equal to 1,3-1,9 eV.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Бадоян Э.А., Карапетян Ж.Н. // Арм.хим.ж., 1987, т.37, №6, с.368.
- [2] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Мартиросян А.А. // Арм.хим.ж., 1990, т.43, №12, с.762.
- [3] Дургарян А.А., Терлемезян Ж.Н., Покрикян Э.В. // Арм.хим.ж., 1990, т.43, №11, с.727.
- [4] Natansohn A., Flascher S. // J. Polim. Sci. PIE, 1984, v.22, p.579.
- [5] Ерусалимский Б.Л., Лобецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. Л., Химия, 1974, с.79.
- [6] Дургарян А.А., Бегинян Р.М. // Изв.АН Арм. ССР, хим.науки, 1965, т.18, №2, с.139.

- [7] Дургарян А.А., Аракелян Р.А. // ВМС, А, 1967, т.9, №1, с.114.
- [8] Дургарян А.А. // ВМС, А, 1966, т.8, №2, с.226.
- [9] Энциклопедия полимеров, т.1, М., Советская энциклопедия, 1972, с.49.
- [10] Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М., Мир, 1964, с.211.
- [11] Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972, с.66.
- [12] Макромолекулярные синтезы (ред. Эллиот Дж.). М., Мир, вып.2, 1969, с.93.
- [13] Organic Syntheses collective, v.1, New York, London, Sydney, John Wiley and Sons, 1941, p.214.
- [14] Сренсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров, М. Л., вып.2, 1963, с.242.
- [15] Талалаева И., Царева Г.В., Симонов А.П., Кошечков К.А. // Изв.АН СССР, сер.хим., 1964, №4, с.638.