

В. А. Крайкин (д.х.н., гл.н.с.)¹, Э. М. Батталов (д.х.н., с.н.с.)¹, С. Н. Салазкин (д.х.н., проф., гл.н.с.)²

БРОМИРОВАННЫЕ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДЫ КАК ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОИНИЦИАТОРЫ ДЛЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория полимерной химии
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: vkrajkin@mail.ru

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, лаборатория полиариленов
119991 Москва, ул. Вавилова, 28; e-mail: snsalsal@ineos.ac.ru

V. A. Kraikin, E. M. Battalov, S. N. Salazkin

BROMINATED POLYDIPHENYLENEPHTHALIDES AS POLYMERIC PHOTOINITIATORS FOR VINYL MONOMERS

¹ Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the RAS
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: vkrajkin@mail.ru

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS
28, Vavilova Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: snsalsal@ineos.ac.ru

Показана возможность привитой сополимеризации сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, а также ряда других виниловых мономеров на поверхности бромированного полидифениленфталида (ПДФ-Br). При этом бромированный ПДФ становится полимерным фотоинициатором для широкого круга виниловых мономеров, и его применение в процессах привитой сополимеризации позволит получать привитые ароматически-алифатические сополимеры различного химического строения с различным гидрофильно-гидрофобным отношением. Варьируя степень галогенирования, дозу облучения и продолжительность полимеризации, можно регулировать как частоту прививки, так и длину боковых ветвей в привитом сополимере.

Ключевые слова: бромированный полидифениленфталид; виниловые мономеры; полимерные щетки; фотополимеризация.

**Работа выполнена по теме
№122031400279-9 госзадания УФИХ УФИЦ
РАН**

Привитые сополимеры, и, прежде всего, полимерные мембраны, модифицированные полимерными щетками, находят все более широкое применение в процессах очистки и разделения газов и жидкостей, в хроматографии, в производстве

The possibility of graft copolymerization of acrylic and methacrylic acids esters of as well as other vinyl monomers at the surface of brominated polydiphenylenephthalide (PDF-Br). In this case, brominated PDF becomes a polymeric photoinitiator for a wide range of vinyl monomers, and its use in graft copolymerization processes will make it possible to obtain grafted aromatic-aliphatic copolymers of various chemical structures with different hydrophilic-hydrophobic ratios. By varying the halogenations degree of PDF-Br and the radiation dose can be adjusted as the frequency of vaccination and the length of the lateral branches in graftcopolymer.

Key words: brominated polydiphenylenephthalide; polymer brushes; vinyl monomers, photopolymerization.

**The work was carried out on topic
no.122031400279-9 of the state assignment of the
Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research
Centre of the RAS**

хемо- и биосенсоров^{1–3}. В таких двухслойных пленках подложка из первого полимера обеспечивает механическую прочность изделия, а привитый на ее поверхности второй полимер – степень проницаемости мембраны, и, как следствие, селективность и эффективность разделения. При проведении привитой сополимеризации полимер,

Дата поступления 21.09.24

к которому производится прививка мономера, активируют фото-^{4,5} или радиационным облучением^{6,7}, обработкой плазмой⁸, генерируют на его поверхности высокореакционные пероксидные группы^{9,10}. Наличие активных функциональных групп и легко отрываемых атомов существенно упрощает синтез привитых сополимеров, позволяет проводить процесс в контролируемом режиме и получать привитые продукты с заданными свойствами и характеристиками. Так, одними из первых привитых сополимеров были сополимеры, получаемые при УФ-облучении частично бромированного полистирола, растворенного в метилметакрилате^{11,12}.

В данном сообщении приводятся результаты, демонстрирующие возможность получения новых привитых сополимеров на основе бромированных полиариленфталидов – тепло-, термо- и хемостойких полигетероариленов, обладающих прекрасной растворимостью и пленкообразующими свойствами, а также высокими физико-механическими характеристиками. В качестве матрицы и одновременно полимерного фотоинициатора, на поверхности которой производилась полимеризация различных мономеров, нами были использованы бромзамещенный полидифениленфталид (ПДФ-Br), впервые полученный ранее прямым галогенированием фениленовых колец основной цепи полидифениленфталидов^{13–15}. Показана возможность прививки к ПДФ-Br сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, а также ряда других мономеров винилового ряда.

Материалы и методы исследования

В работе использовали коммерчески доступные исходные мономеры. Привитую сополимеризацию всех исследованных мономеров осуществ-

ляли по следующей общей методике. Пленку ПДФ-Br толщиной 30–50 мкм, свободную или нанесенную на стеклянную пластинку, погружали в тонкий слой жидкого мономера и облучали ультрафиолетовым светом ртутной лампы высокого давления марки ПРК-4. Расстояние от источника излучения до объектов полимеризации составляло 14 см. По окончании экспозиции образцы отмывали от гомополимеров селективными растворителями, высушивали до постоянного веса и гравиметрическим методом определяли степень прививки q (мг/см²).

Результаты и их обсуждение

При фотохимическом отщеплении атомов брома во всех исследуемых реакционных системах одновременно протекают два процесса: образование привитого сополимера и гомополимеризация мономера, инициируемая как УФ-облучением, так и отщепившимися радикалами брома, диффундирующими из полимерной пленки в объем мономера М (схема 1).

При сравнении эффективности прививки мономеров винилового ряда было установлено, что активность винилацетата и акрилонитрила в реакции сополимеризации сопоставима с активностью выбранного в качестве образца сравнения метилметакрилата (ММА) (табл.). Несколько хуже протекает прививка стирола и акриловой кислоты, показавших в этой реакции близкую активность. В ряду исследованных алифатических эфиров метакриловой кислоты, активность мономера снижается с ростом длины спиртового радикала R: метил > бутил > гексил. В случае эфиров акрилового ряда наблюдается обратная картина: чем длиннее R, тем активнее мономер.

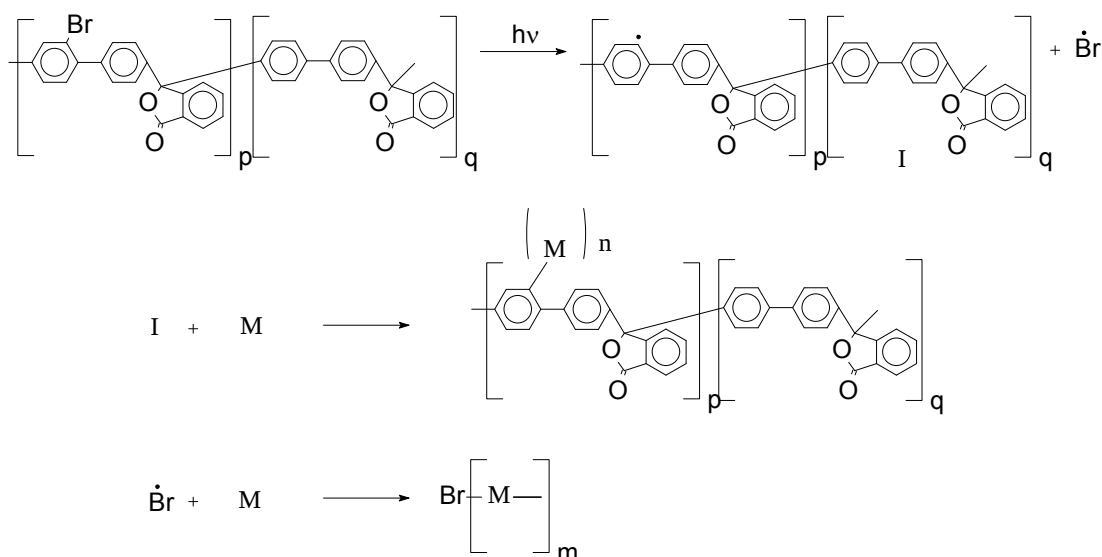


Схема 1

Мономеры, имеющие реакционноспособные эпоксидные и гидроксильные группы, с функциональностью $f \geq 2$ (соединения **13-15**) дают нерастворимые сшитые продукты.

Для изучения влияния на выход сополимера таких параметров сополимеризации, как доза (продолжительность) облучения и содержание брома в исходном ПДФ-Br, в качестве модельного мономера был использован ММА. Для слежения за протеканием процесса, и для оценки степени прививки мономера помимо гравиметрического анализа была использована ИК-спектметрия. Как видно из рис. 1, прививка ММА к ПДФ-Br сопровождается уменьшением интенсивности полосы поглощения карбонильной группы фталидного цикла в ПДФ ($\nu = 1780 \text{ см}^{-1}$) и появлением характеристической полосы поглощения карбонильной группы в ПММА ($\nu = 1735 \text{ см}^{-1}$), интенсивность которой в ходе реакции увеличивается. В первые минуты облучения количество привитого ММА быстро возрастает (чем выше содержание брома, тем выше скорость прививки) затем, по мере отщепления брома, скорость реакции замедляется (рис. 2). Количество привитого ПММА линейно зависит от степени бромирования ПДФ (рис. 3).

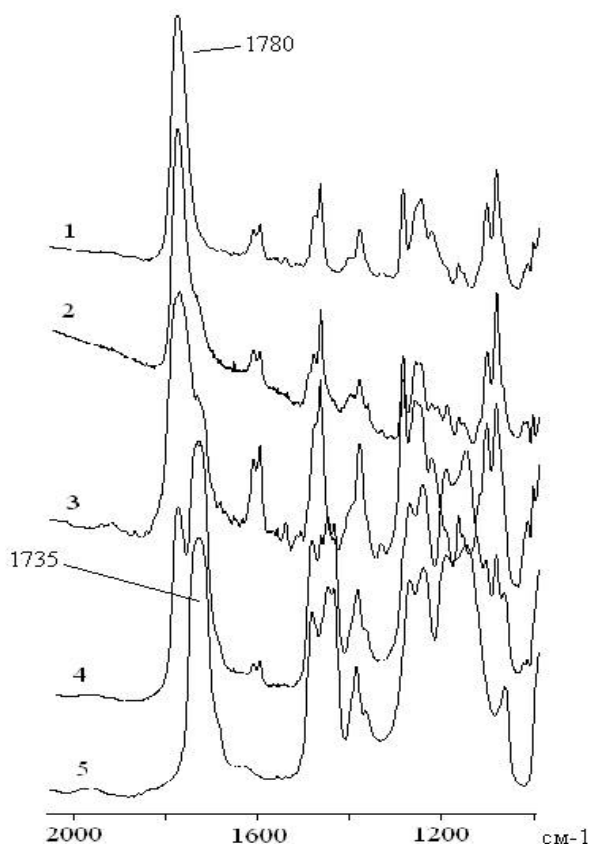


Рис. 1. ИК-спектры пленок ПММА (5) и ПДФ-Br ($C_{Br} = 0.9$ атом/осново-моль) после прививки ММА в течение 0 (1), 10 (2), 15 (3) и 45 мин (4)

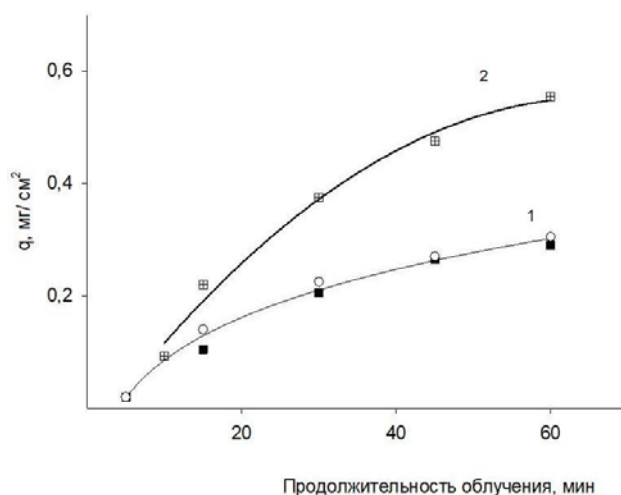


Рис. 2. Выход привитого ПММА в зависимости от продолжительности облучения образцов ПДФ-Br с содержанием брома 0.3 (1) и 0.9 (2) атомов на повторяющееся полимерное звено (пустыми кружками и закрашенными квадратами помечены параллельные опыты, каждая точка – отдельная пленка)

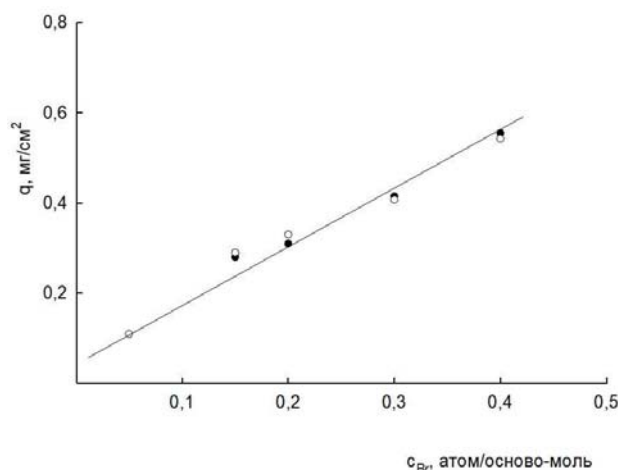


Рис. 3. Зависимость количества привитого ПММА q от содержания брома в ПДФ-Br (пустыми закрашенными кружками помечены параллельные опыты, каждая точка – отдельная пленка).

На основании результатов выполненной работы можно заключить, что бромированный ПДФ является полимерным фотоинициатором для широкого круга виниловых мономеров, применение которого в процессах привитой сополимеризации позволяет получать привитые ароматически-алифатические сополимеры различного химического строения с различным гидрофильно-гидрофобным отношением. Варьируя степень галогенирования, дозу облучения и продолжительность полимеризации, можно регулировать как частоту прививки, так и длину боковых ветвей в привитом сополимере.

**Результаты прививки виниловых мономеров на поверхности ПДФ-Br
(C_{Br} = 0.3 атом/осново-моль)**

№ п/п	Мономер	q, мг/см ²	Растворитель для гомополимера
1	Метилметакрилат	0.30	бензол
2	Бутилметакрилат	0.25	бензол
3	Гексилметакрилат	0.10	бензол
4	Метилакрилат	0.05	бензол
5	втор-Бутилакрилат	0.07	бензол
6	Децилакрилат	0.24	бензол
7	Цетилакрилат	0.30	бензол
8	Винилацетат	0.35	ацетон
9	Акрилонитрил	0.32	диметилсульфоксид
10	Стирол	0.17	бензол
11	Акриловая кислота	0.15	вода
12	N-винилпирролидон	1.37	вода
13	Этиленгликольдиметакрилат	4.00	гель
14	Триэтиленгликольдиметакрилат	1.85	гель
15	Глицидилметакрилат	0.58	гель

Литература

References

- Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes // *Polymer*.– 2006.– V.47, №7.– Pp.2217-2262.
- He D., Susanto H., Ulbricht M. Photo-irradiation and stimulation of polymeric membranes. // *Progress in Polymer Science*.– 2009.– V.34, №1.– Pp.62-98.
- Minko S. Responsive Polymer Brushes // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*.– 2006.– V.46, №4.– Pp.397-420.
- Steenackers M., Kuller A., Stoycheva S., Grunze M., Jordan R. Structured and Gradient Polymer Brushes from Biphenylthiol Self-Assembled Monolayers by Self-Initiated Photografting and Photopolymerization (SIPGP) // *Langmuir*.– 2009.– V.25, №4.– Pp.2225-2231.
- Dyer D.J. Photoinitiated synthesis of grafted polymers // *Advances in Polymer Science*.– 2006.– V.197.– Pp.47-65.
- Clochard M.-Cl., Begue J., Lafon A., Caldemaison D., Bittencourt C., Pireaux J.-J., Betz N. Tailoring bulk and surface grafting of poly(acrylic acid) in electron-irradiated PVDF // *Polymer*.– 2004.– V.45, №26.– Pp.8683-8694.
- Xu C., Huang W., Zhou Y., Yan D., Chen S., Huang H. Graft copolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone onto pre-irradiated poly(vinylidene fluoride) powder // *Radiation Physics and Chemistry*.– 2012.– V.81, №4.– Pp.426-431.
- Yamaguchi T., Nakao S., Kimura S. Plasma-graft filling polymerization: preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures // *Macromolecules*.– 1991.– V.24, №20.– Pp.5522-5527.
- Якиманский А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*.– 2005.– Т.47, №7.– С.1241-1301.
- Гришин Д.Ф., Семеньева Л.Л. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управление ростом полимерной цепи // *Успехи химии*.– 2001.– Т.70, №5.– С.486-509.
- Dunn A.S., Stead B.D., Melville H.W. The synthesis of block copolymers of styrene and methyl methacrylate // *Trans. Faraday Soc.*– 1954.– V.50.– Pp.279-290.
- Ulbricht M. [Advanced functional polymer membranes]. *Polymer*, 2006, vol.47, no.7, pp.2217-2262.
- He D., Susanto H., Ulbricht M. [Photo-irradiation and stimulation of polymeric membranes]. *Progress in Polymer Science*, 2009, vol.34, no.1, pp.62-98.
- Minko S. [Responsive Polymer Brushes]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2006, vol.46, no.4, pp.397-420.
- Steenackers M., Kuller A., Stoycheva S., Grunze M., Jordan R. [Structured and Gradient Polymer Brushes from Biphenylthiol Self-Assembled Monolayers by Self-Initiated Photografting and Photopolymerization (SIPGP)]. *Langmuir*, 2009, vol.25, no.4, pp.2225-2231.
- Dyer D.J. [Photoinitiated synthesis of grafted polymers]. *Advances in Polymer Science*, 2006, vol.197, pp.47-65.
- Clochard M.-Cl., Begue J., Lafon A., Caldemaison D., Bittencourt C., Pireaux J.-J., Betz N. [Tailoring bulk and surface grafting of poly(acrylic acid) in electron-irradiated PVDF]. *Polymer*, 2004, vol.45, no.26, pp.8683-8694.
- Xu C., Huang W., Zhou Y., Yan D., Chen S., Huang H. [Graft copolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone onto pre-irradiated poly(vinylidene fluoride) powder]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, vol.81, no.4, pp.426-431.
- Yamaguchi T., Nakao S., Kimura S. [Plasma-graft filling polymerization: preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures]. *Macromolecules*, 1991, vol.24, no.20, pp.5522-5527.
- Yakimansky A.V. *Mekhanizmy «zhivushchey» polimerizatsii vinilovykh monomerov* [Mechanisms of living polymerization of vinyl monomers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya S* [High-molecular compounds. Series C], 2005, vol.47, no.7, pp.1241-1301.
- Grishin D.F., Semyonicheva L.L. [Problems of control of the reactivity of macroradicals and the growth of polymer chains]. *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol.70, no.5, pp. 425-447.
- Dunn A.S., Stead B.D., Melville H.W. [The synthesis of block copolymers of styrene and methyl methacrylate]. *Trans. Faraday Soc.*, 1954, vol.50, pp.279-290.

12. Jones H. Graft copolymers of styrene and methacrylate. Part I. Synthesis // *Can. J. Chem.* – 1956. – V.34, №7. – Pp.948-956.
13. Sergeyev V.A., Shitikov V.K., Nedel'kin V.I., Korshak V.V. Synthesis and certain properties of soluble polyphenylene sulphides // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1975. – V.17, №11. – C.2783-2789.
14. Shitikov A.V., Gileva N.G., Kraikin V.A., Zolotukhin M.G., Rafikov S.R., Salazkin S.N. Synthese und Eigenschaften halogensubstituierter aromatischer Polyetherketone // *Acta Polymerica.* – 1991. – V.42, №10. – Pp.522-525.
15. Zolotukhin M.G., Shitikov A. V., Sedova E.A., Kraikin V.A., Sultanova V.S., Salazkin S.N. Synthese, Aufbau und Eigenschaften von Poly(phthalidyliden-1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen) und seiner Nitro-, Halogen- und Cyan-Derivate // *Acta Polymerica.* – 1991. – V.42, №9. – Pp.419-423.
12. Jones H. [Graft copolymers of styrene and methacrylate. Part I. Synthesis]. *Can. J. Chem.*, 1956, vol.34, no.7, pp.948-956.
13. Sergeyev V.A., Shitikov V.K., Nedel'kin V.I., Korshak V.V. [Synthesis and certain properties of soluble polyphenylene sulphides]. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1975, vol.17, no.11, pp.2783-2789.
14. Shitikov A.V., Gileva N.G., Kraikin V.A., Zolotuchin M.G., Rafikov S.R., Salazkin S.N. *Synthese und Eigenschaften halogensubstituierter aromatischer Polyetherketone* [Synthesis and Properties of Halogen-Substituted Aromatic Polyetherketones]. *Acta Polymerica*, 1991, vol.42, no.10. pp.522-525.
15. Zolotuchin M.G., Shitikov A. V., Sedova E.A., Kraikin V.A., Sultanova V.S., Salazkin S.N. *Synthese, Aufbau und Eigenschaften von Poly(phthalidyliden-1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen) und seiner Nitro-, Halogen- und Cyan-Derivate* [Synthesis, structure and properties of poly-(phthalidylidene-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene) and its nitro, halogen and cyano derivatives]. *Acta Polymerica*, 1991, vol.42, no. 9, pp.419-423.