



ISSN 0579—2991

Министерство высшего и среднего
специального образования СССР

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

(H)			
Li 3 ЛИТИЙ		Be 4 БЕРИЛЛИЙ	
Na 11 НАТРИЙ		Mg 12 МАГНИЙ	
K 19 КАЛИЙ		Ca 20 КАЛЬЦИЙ	
29 Cu МЕДЬ		30 Zn ЦИНК	
Rb 37 РУБИДИЙ		Sr 38 СТРОНЦИЙ	
47 Ag СЕРЕБРО		48 Cd КАДМИЙ	
Cs 55 ЦЕЗИЙ		Ba 56 БАРИЙ	
79 Au ЗОЛОТО		80 Hg РТУТЬ	
Fr 87 ФРАНЦИЙ		Ra 88 РАДИЙ	

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ХИМИЯ
И
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ

Основан в январе 1958

Том 30
Вып. 3

Иваново
Издание Ивановского химико-технологического института
1987



И. Н. НИГМАТОВ, М. А. АСКАРОВ, Х. Р. ТУХТАЕВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С N-(*n*-СУЛЬФАМИДОФЕНИЛ)ЦИТРАКОНИМИДОМ

(ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ ИНСТИТУТ)

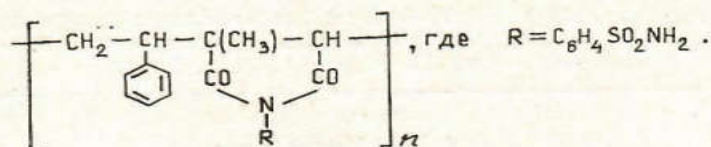
Обсуждена кинетическая особенность сополимеризации стирола с N-(*n*-сульфамидофенил)цитраконимидом, отличающийся ограниченным содержанием второго компонента в исходной смеси мономеров. Выявлен экстремальный характер процесса сополимеризации и образование сополимера азеотропного состава. Показана термо- и микробиологическая устойчивость полученных полимерных материалов.

Сополимеры малеинового ангидрида с различными мономерами, особенно со стиролом, являются широко известными классическими образцами с максимально выраженным эффектом чередования структурных звеньев [1—3]. Ряд сополимеров на основе стирола и малеинового ангидрида нашли широкое практическое применение.

Однако до настоящего времени применение производных цитраконовой кислоты является ограниченным из-за отсутствия исчерпывающих сведений об их синтезе, полимеризации и свойствах. В связи с этим представлялось интересным изучить сополимеризацию стирола с N-(*n*-сульфамидофенил)цитраконимидом, синтезированным нами ранее [4], и выявить параметры сополимеризации и свойства полученных продуктов.

Исследование совместной полимеризации стирола с N-(*n*-сульфамидофенил)цитраконимидом вызвано перспективами практического использования синтезированных сополимеров. Так, введение имидного цикла и сульфонамидной группы в макромолекулу полистирола, придавая им термо- и микробиологическую устойчивость, могут улучшать электропроводимость и антистатические свойства.

При сополимеризации стирола с N-(*n*-сульфамидофенил)цитраконимидом образуются макромолекулы, состоящие из циклических имидных звеньев с сульфонамидной группой



Кинетическая кривая при сополимеризации проходит через максимум при мольном соотношении стирол : сомономер = 60 : 40, что связано, вероятно, с явлением так называемого «обращения кинетического эффекта», вызванного активизацией радикала стирола под влиянием молекулы сомономера в результате уменьшения делокализации электронов в этом радикале (рис. 1). Следует отметить, что исследование сополимеризации было ограничено молярным содержанием N-(*n*-сульфамидофенил)цитраконимида в исходной смеси мономеров до 40%. Это объясняется свойствами взятого сомономера и, видимо, спецификой большинства азот- и фосфорсодержащих мономеров, трудно поддающихся радикальной полимеризации, ввиду чего при больших концентра-

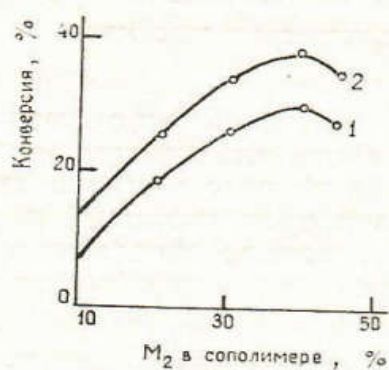


Рис. 1

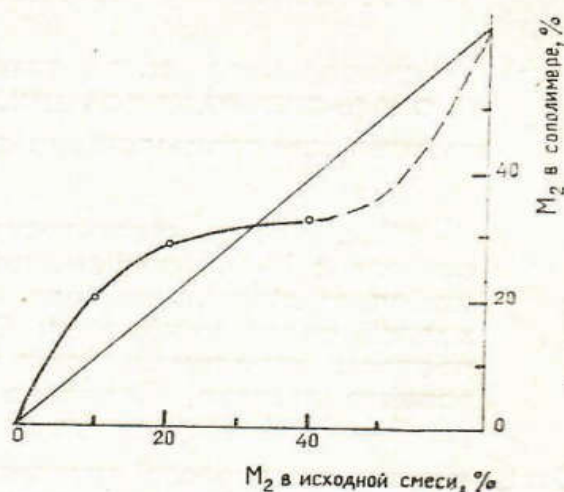


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от молярного содержания N-(*p*-сульфамидофенил)цитраконимида (M_2) в исходной смеси мономеров. Время, ч: 1—0,5; 2—1,0

Рис. 2. Зависимость состава сополимеров стирола с N-(*p*-сульфамидофенил)цитраконимидом (M_2) от состава исходной смеси мономеров (60°C , $[\text{ДАК}] = 4,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

циях второго компонента процесс сополимеризации практически не протекает [5—7].

На основании зависимости состава сополимеров стирола с N-(*p*-сульфамидофенил)цитраконимидом от исходного соотношения мономеров (рис. 2) опытами, проведенными до глубины конверсии не более 10 %, установлено, что по мере возрастания исходной концентрации сульфонамидного компонента повышается доля его звеньев в сополимере, не превышая 37% (таблица).

По схеме Алфрея-Прайса, приняв для стирола $Q=1,00$; $e=0,80$, из найденных значений относительной активности стирола $r_1=0,18$ и N-(*p*-сульфамидофенил)цитраконимида $r_2=0,36$, рассчитаны факторы сопряжения и полярности для сомономера $Q=0,84$ и $e=1,24$. Положи-

Таблица

Сополимеризация стирола (M_1) с N-(*p*-сульфамидофенил)цитраконимидом (M_2) в ДМФА (концентрация мономеров 4,0 моль/л, динитрил-азо-бис-изомасляной кислоты $= 4,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$)

Молярное соотношение мономеров в исходной смеси, %		Конверсия, %	Содержание азота, %	Молярный состав сополимеров, %		Вязкость, $[\eta]$	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$ *
m_1	m_2			M_1	M_2		
90	10	7,65	7,50	81	19	0,96	85
80	20	6,84	8,10	73	27	0,80	74
70	30	4,95	7,83	67	33	0,62	68
60	40	5,23	6,45	69	31	0,83	72

* Молекулярные массы сополимеров определяли методом светорассеяния в ацетоне на приборе ФПС-3 при 25°C .

тельное значение фактора « e » — N -(n -сульфамидофенил)цитраконимида и анализ распределения звеньев обоих мономеров (M_2 — M_1 и M_1 — M_2) указывают, что в данной системе имеет склонность к чередованию и при молярном содержании сульфонамидного компонента в исходной смеси мономеров 32 % наблюдается образование сополимера азеотропного состава.

Образование сополимера подтверждается следующими факторами.

а) под действием щелочи образуются окрашенные соединения, характерные для имидных соединений;

б) на ИК спектре сополимера наблюдаются полосы поглощения, характерные для $C=O$ -групп в пятичленном имидном цикле при 1720 см^{-1} и для сульфамидов — SO_2NH_2 при 1180 — 1160 см^{-1} . Отсутствует поглощение $C=C$ -связи;

в) сополимер хорошо растворяется в ацетоне, ДМФА, но не растворяется в бензоле и диоксане, в которых растворимы гомополимеры стирола.

Наличие сульфонамидной группы, обладающей высокой бактерицидной активностью в полученных сополимерах, придает последним устойчивость к действию микроорганизмов. По данным лаборатории Узбекского научно-исследовательского института санитарии, гигиены и профзаболеваний установлено, что сополимеры стирола с N -(n -сульфамидофенил)цитраконимидом обладают антимикробными и противогрибковыми свойствами. Испытаниями на гнилостойкость выдерживанием образцов в земле на глубине 30 см при влажности 70 % установлена большая устойчивость пленок на основе полученных сополимеров стирола с N -(n -сульфамидофенил)цитраконимидом к гниению в условиях почвы. При истечении 3—4 недель контрольный образец разрушался полностью, а сополимеры сохраняли до 80 % первоначальной прочности в зависимости от содержания сульфонамидного компонента в составе сополимера.

Таким образом, N -(n -сульфамидофенил)цитраконимид совмещает функцию биостабилизатора и тем самым позволяет повысить долговечность бактерицидного действия полимерных материалов и расширить области их применения. А наличие реакционноспособных гетероциклических и сульфонамидных групп в сополимерах позволит провести дальнейшую модификацию свойств полимерных материалов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сополимеров стирола с N -(n -сульфамидофенил)-цитраконимидом проводили в ДМФА в стеклянных дилатометрах и ампулах после нескольких циклов замораживания и размораживания мономеров в условиях вакуума 10^{-3} Торр при 60°C в присутствии инициатора динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК). Сначала в дилатометр загружали инициатор, мономер — N -(n -сульфамидофенил)цитраконимид и растворитель, а затем, после их обезгаживания, вводили свежеперегнанный стирол и отпаивали. Во избежание ошибок опыта использовали дилатометры с одинаковым объемом от 10,0 до 10,2 мл с диаметром капилляра 2,5—2,6 мм; расчет степени превращения и скорости сополимеризации проводили гравиметрическим методом [8].

Очистку сополимеров осуществляли следующим образом: после осаждения сополимеров стирола с N -(n -сульфамидофенил)цитраконимидом в бензол, в котором гомополимеры стирола растворимы, выделившийся осадок трижды переосаждали из ДМФА в бензол, промывали кипящим спиртом и сушили в вакуумном шкафу при 50°C до постоян-

ной массы. Состав сополимеров определяли по содержанию азота в полимере [9]. Константы сополимеризации рассчитывали по данным состава сополимеров при степени конверсии не более 4—10 % по методу Майо и Льюиса [10].

Удельную вязкость 0,5%-ных растворов сополимеров в ДМФА и ацетоне определяли в вискозиметре Оствальда-Пинкевича при $25 \pm 0,1$ °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молдавский Б. К., Кернос Ю. Д. Малениновая кислота и малениновый ангидрид. Л.: Химия, 1976, с. 118.
2. Гафуров Б. Л., Нигматов И. Н., Тухтаев Х. Р. В кн.: Механизмы образования и свойства полимеров. Ташкент: Фан, 1981, с. 106.
3. Барамбойм И. К., Гончарова В. Н. Научн. тр. Московск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1962, вып. 26, с. 38.
4. Нигматов И. Н., Гафуров Б. Л., Аскарлов М. А. Узб. хим. ж., 1977, № 3, с. 41.
5. Тертерян Р. А. Высокомолекул. соединения, 1969, т. 8, с. 17.
6. Аскарлов М. А., Шакирова Э. Н., Машарипов С. Докл. АН УзССР, 1977, № 11, с. 39.
7. Гафуров Б. Л., Нигматов И. Н. Докл. АН УзССР, 1979, № 7, с. 47.
8. Kōlayshi T. Chem. Soc. Japan., 1962, vol. 35, p. 637.
9. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975, с. 223.
10. Хэм Д. Сополимеризация. Л.: Химия, 1971, с. 616.

Кафедра бионеорганической
и биофизической химии

Поступила в редакцию
16 июля 1985 года