

Результати та їх обговорення. Отримані кополімери та гомополімери – аморфні порошки жовтого кольору, здатні утворювати плівки. Температура розм'якшення гомота кополімерів знаходиться в інтервалі 90–140 °С. Вони добре розчиняються в бензолі, толуолі, діоксані та ін.

Склад кополімерів визначали за елементним аналізом і спектральними даними.

Із спектрів поглинання полімерів I–VII (рис. 1), знятих в діоксані, видно, що максимуми поглинання кополімерів повністю збігаються з максимумами поглинання гомополімерів VI, VII і знаходяться в області 385, 402, 425 нм, тобто карбазольне кільце не впливає на спектр поглинання кополімерів, що, очевидно, пов'язано зі значною відстанню, на якій містяться антраценоне та карбазольне кільця від основного полімерного ланцюга.

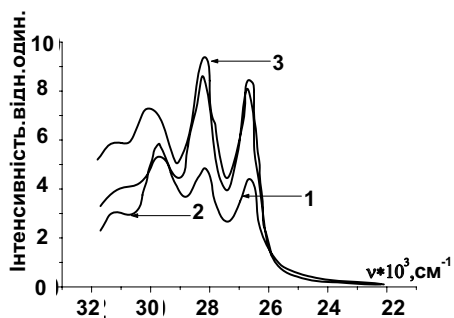


Рис. 1. Спектри поглинання в діоксані: кополімери: 1 – АМЕМАК-І-ВК(1:1) + 5 %ТНФ; 2 – АМЕМАК-стирол (1:1) + 5 %ТНФ; 3 – АМЕМАК-ВК(1:1) + 5 %ТНФ

Для оцінки придатності синтезованих полімерів як інформаційних середовищ у засобах сучасної техніки вивчали їхні фотографічні характеристики. Плівки з полімерів товщиною 3–5 мкм, одержані з 10 %-вих толуольних розчинів, досліджували в електрофотографічному режимі. Результати досліджень наведено в табл. 1. Для порівняння в ній також подано електрофотографічні характеристики відомого фотонапівпровідника – полівінілкарбазолу (ПВК).

З таблиці видно, що синтезовані кополімери є високоефективними матеріалами, в яких практично відсутній темновий спад потенціалу. Полімери мають власну fotocутливість в УФ області спектра, а також помітну власну fotocутливість у видимій області спектра, причому ця чутливість ви-

ща, ніж у ПВК. Полімери утворюють fotocутливі комплекси з перенесенням заряду (КПЗ) з речовинами акцепторного типу. Чутливість таких комплексів зсунута батохромно (400–800 нм). З табличних даних видно, що найбільшу чутливість мають кополімери II і IV.

Таблиця 1. Електрофотографічні властивості синтезованих кополімерів

| Кополімер | $U_{\max}^{\text{зар}}, \text{В}$ | $\Delta U_{15\text{с}}^{\text{Т}}, \text{В}$ | $\Delta U_{15\text{с}}^{\text{Уф}}, \text{В}$ | $\Delta U_{15\text{с}}^{\text{бг}}, \text{В}$ | $\Delta U_{15\text{с}}^{\text{бг}}, \text{В}^*$ |
|-----------|-----------------------------------|--|---|---|---|
| I | 585 | 10 | 145 | 65 | 180 |
| II | 590 | 20 | 190 | 80 | 220 |
| III | 480 | 0 | 155 | 100 | 200 |
| IV | 560 | 0 | 280 | 180 | 360 |
| V | 550 | 0 | 160 | 110 | 220 |
| VI | 500 | 20 | 125 | 50 | 130 |
| VII | 550 | 0 | 135 | 100 | 180 |
| ПВК | 440 | 25 | 110 | 50 | 120 |

*Характеристики наведені для полімерів, сенсибілізованих 5 % ТНФ.

При порівнянні спектрів поглинання КПЗ кополімеру АМЕМАК з №-І-ВК (1:1) + 5 % ТНФ зі спектром fotocутливості кополімеру АМЕМАК з №-І-ВК (1:1) + 5 % ТНФ, видно, що спектр чутливості фотоефекту в основному подібний до спектра оптичного поглинання КПЗ.

Антраценвмісні кополімери утворюють з толуолу прозорі гнучкі плівки з високою fotocутливістю. Це дало можливість дослідити їх для запису інформації в голографічному режимі. Придатність плівки для голографічного запису інформації оцінюється значеннями дифракційної ефективності та порогової чутливості. Голографічні параметри для полімерів I і II: полімер I $E_{\text{пор}} \text{ Дж/см}^2 - 8,5 \cdot 10^{-7}$; $\eta, \% - 18$; полімер II $E_{\text{пор}} \text{ Дж/см}^2 - 4,0 \cdot 10^{-7}$; $\eta, \% - 15$.

Висновки. Дослідження показали, що порогова чутливість антраценвмісних кополімерів знаходиться на рівні чутливості носіїв, які використовуються в одношарових фототермопластичних системах. Це відкриває можливість їхнього застосування в різних способах запису інформації.

1. Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Усов Д., Г Соколов Н.И. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2001. – 37, № 1 – С. 8–11.
 2. Заявка Великобритании № 2358018, 2001. 3. Иценко А.А. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1998. – 34, № 4 – С. 241.
 4. Кабанов В.Я. // Хим. высокие энергии. – 2000 – 34, № 4 – С. 243.
 5. Краковяк М.К., Ануфриева Е.В., Скороходов С.С. // Синтез и сополимеризация антраценсодержащих мономеров акрилового ряда. – М., 1972.
 6. Пат. США 6242161, 2001. 7. Походенко В.Д., Губа Н.Ф. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1994. – 30, № 5. – С. 241. 8. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. // Химия на основе карбазола. – Новосибирск, 1995.

Надійшла до редколегії 10.05.06

УДК 541.64

О. Савчук, інж.,
 Л. Вретік, канд. хім. наук,
 В. Загній, канд. хім. наук,
 В. Сиромятніков, д-р хім. наук

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТАКРИЛОІЛАМІНОНАФТИЛМЕТАКРИЛАТІВ

Синтезовано й досліджено реакційну здатність в умовах радикальної терполімеризації для диметакрильних похідних 1,4-амінонафтолу та 1,5-амінонафтолу. Показано, що розраховані кінетичні параметри полімеризації близькі до відповідних значень для диметакрилатів на основі 4-амінофенолу та 4-(2-аміноетил)фенолу. Проте на відміну від фенілдиметакрилатів для нафтилдиметакрилатів лінійні розчинні полімери можна одержати за ступенів конверсії до 70 %.

Dimethacrylates of 1,4-aminonaphthole and 1,5-aminonaphthole have been synthesized and their reactivity in conditions of radical polymerization have been investigated. Kinetic parameters of their polymerization are similar to the values of corresponding parameters obtained for dimethacrylates based on 4-aminophenol and 4-(2-aminoethyl)phenol. In contrast with phenyldimethacrylates, linear soluble polymer products could be obtained up to 70 % conversion.

Вступ. Дана робота є продовженням досліджень зі створення нових біфункціональних мономерів, радикальною полімеризацією яких можна одержати полімери з вільними метакрилоїльними зв'язками, здатними до подальших фото- та термоперетворень. Метою проведених експериментів є: синтез диметакрилоїльних похі-

дних 1,4- та 1,5-нафтолів; визначення їхньої реакційної здатності в умовах термоініційованої радикальної полімеризації; одержання розчинних полімерних продуктів.

Об'єкти й методи дослідження. Для досліджень було синтезовано мономери 4- диметакрилат 1,4-амінонафтолу та диметакрилат 1,5-амінонафтолу за нижче-

наведеними методиками. Спектри ^1H ЯМР записували на спектрометрі "Varian Mercury 400". ІЧ-спектри знімали за допомогою ІЧ-Фур'є-спектрометра "Nicolet Nexus-470" у таблетках КВг. Дилатометричне дослідження кінетики полімеризації проводили за стандартною методикою [3] у розчинах ДМФА, використовуючи як ініціатор ДАК (0.0023 моль/л) та при концентрації мономерів 0.1720 моль/л при температурі 80 °С. Як осаджувач використовували етанол.

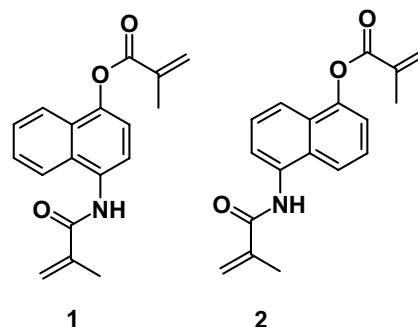
Методика експерименту. Синтез мономерів. Синтез диметакрилату 1,4-фенолу описано в роботі [2]. Синтез диметакрилату 1,4-амінонафтолу проводили у дві стадії. На першій стадії отримували 4-(метакрилоїламіно)нафтол. Суміш 4.0 г (0.02 моль) 1,4-амінонафтолу солянокислого, 1.7 г ацетату натрію (0.02 моль) та 3.1 г (0.02 моль) метакрилового ангідриду нагрівали до кипіння і кип'ятили 1.5 год у круглодонній колбі зі зворотним холодильником. Після охолодження випав осад аміду (2.3 г, вихід 51 %). Його відфільтрували і без очистки вводили в реакцію повторного метакрилювання. Для цього осад аміду розчиняли в 10 мл ДМФА, додавали 1.7 г триетиламіну (0.015 моль) і повільно, при постійному перемішуванні та охолодженні до 10 °С, по краплях додавали 1.9 г (0.015 моль) хлорангідриду метакрилової кислоти. Реакційну суміш витримували ще 5 год при кімнатній температурі, відфільтрували осад триетиламіну солянокислого та фільтрат висаджували у 10-кратний надлишок води. Одержаний осад відфільтрували, промивали водою до нейтральної реакції за лакмусом. Після висушування отримували 1.6 г диметакрилату 1,4-амінонафтолу (вихід 54 %). Після потрійної перекристалізації з толуолу (отримували продукт з виходом 17 %. $T_{пл.}=120-122$ °С, $R_f=0.5$ (елюент – ацетон:гексан:толуол=4:5:7).

^1H ЯМР-ідентифікація (400 МГц, ДМСО- d_6), м.ч: 9.85 (s, NH), 7.98 (d, 1H, Ar), 7.82 (d, 1H, Ar), 7.57 (m, 3H, Ar), 6.49 (s, 1H, =CH₂), 6.49 (s, 2H, Ar), 6.02 (s, 1H, =CH₂), 5.97 (s, 1H, =CH₂), 5.55 (s, 1H, =CH₂), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃). ІЧ-ідентифікація (KBr), cm^{-1} : 3324 (NH), 3071, 2981 (алкіл), 1736 (C=O), 1658 (амід I), 1617 (=CH₂), 1526 (амід II), 1390 (C=C-C=O), 1267 (естер), 1223 (амід III), 1149 (C-O), 1010, 955, 875 (CH₂=, естер), 855 (CH₂=, амід), 805 (2 сусідні C-H сусідні аром.), 764 (4 сусідні C-H сусідні аром.), 645 (амід IV).

Синтез диметакрилату 1,5-амінонафтолу проводили в круглодонній колбі із зворотним холодильником таким чином: до 5 г (0.03 моль) 1,5-амінонафтолу додавали 10мл (0.094 моль) метакрилового ангідриду і 10 крапель сірчаної кислоти. Поставили на силіконову баню і при 80 °С нагрівали 1 год, потім підняли температуру до 90 °С і нагрівали ще 3 год. Висаджували в дистильовану воду. Виділений осад сушили та перекристалізували спочатку із суміші толуол : гексан = 1 : 5, а потім утворений осад розчиняли в мінімальній кількості ацетону і висаджували в 300 мл 10 %-го розчину NaOH. Осад відфільтрували і ще раз перекристалізували із суміші гексану з толуолом. Одержали 1 г диметакрилату. Вихід 11 % $T_{пл.} = 134-135$ °С, $R_f = 0.89$ (елюент ацетон : гексан : бензол = 4 : 5 : 7).

^1H ЯМР-ідентифікація (400 МГц, ДМСО- d_6), м.ч.: 9.86 (s, 1H, NH), 7.89 (d, 1H, Ar), 7.71 (d, 1H, Ar), 7.61 (d, 1H, Ar), 7.56 (t, 2H, Ar), 7.29 (d, 1H, Ar), 6.48 (s, 1H, =CH₂), 6.01 (s, 1H, =CH₂), 5.96 (m, 1H, =CH₂), 5.54 (s, 1H, =CH₂), 2.14 (s, 3H, =CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃). ІЧ-ідентифікація (KBr), cm^{-1} : 3306 (NH), 2979 (алкіл), 1732 (C=O), 1661 (амід I), 1621 (=CH₂), 1526 (амід II), 1407 (C=C-C=O), 1321 (естер), 1261 (естер), 1211 (амід III або C-O-C), 1149 (C-O), 1014, 938, 888 (CH₂=, естер), 858 (CH₂=, амід), 788 (3 сусідні C-H аром.), 643 (амід IV).

Результати та їх обговорення. Диметакрилат 1,4-амінонафтолу (1) одержували у дві стадії, метакрилюванням 1,4-амінонафтолу солянокислого метакриловим ангідридом, виділяючи проміжний продукт (амід). Синтез диметакрилату 1,5-амінонафтолу (2) проводили в одну стадію метакрилюванням 1,5-амінонафтолу 3-кратним надлишком метакрилового ангідриду. Чистоту й будову синтезованих сполук доведено методами ПМР та ІЧ-спектроскопії та за допомогою ТШХ.



Для оцінки реакційної здатності синтезованих мономерів було проведено дослідження кінетики їхньої радикальної гомополімеризації дилатометричним методом у ДМФА при температурі 80 °С в атмосфері аргону. Конверсію визначали ваговим методом. На рис. 1 зображено кінетичні криві полімеризації нафталінвмісних мономерів (криві 1 і 2) порівняно з кривими, одержаними у попередніх дослідженнях для фенілвмісних диметакрилатів (криві 3 і 4, структурні формули мономерів наведено в табл. 1).

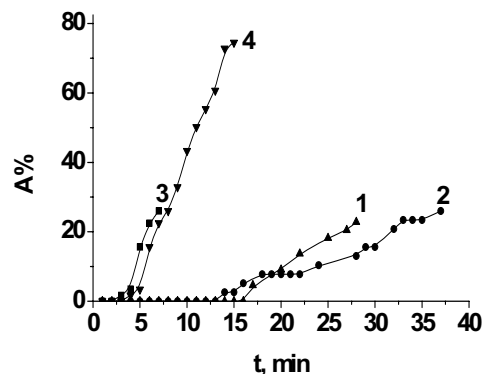


Рис. 1. Кінетичні криві гомополімеризації метакрилоїламіноарилметакрилатів при 80 °С: 1 – диметакрилат 1,4-нафтиламіну; 2 – диметакрилат 1,5-нафтиламіну; 3 – 4-метакрилоїламідофеніл метакрилат; 4 – 4-метакрилоїламідофенетил метакрилат

Полімеризаційну здатність можна оцінити за швидкістю та константою полімеризації. Оскільки лише за невеликих ступенів перетворення можна вважати, що полімеризація відбувається лише по одному метакрилоїльному подвійному зв'язку, усі розрахунки по стаціонарних ділянках кінетичних кривих проводили при конверсіях мономерів менше 15 %. Розраховані кінетичні параметри полімеризації мономерів 1 і 2 наведено в табл. 1. Для порівняння в ній також наведено значення V_p та K_c диметакрилатів на основі 4-амінофенолу (номер 3) і 4-(2-аміноетил)фенолу (номер 4).

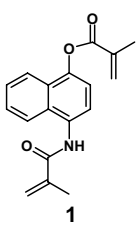
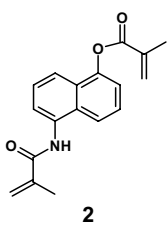
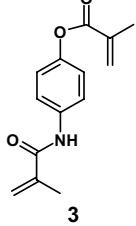
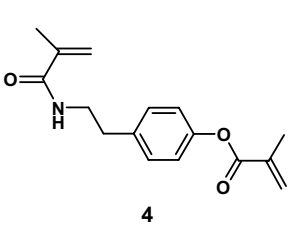
Одержані значення V_p і K_c становлять 0.54×10^{-4} та 0.37×10^{-4} моль/л \cdot с (V_p), 0.65×10^{-2} та 0.45×10^{-2} л $^{0.5}$ /моль $^{0.5}$ \cdot с (K_c) для мономерів 1 і 2 відповідно та суттєво не відрізняються від значень V_p і K_c , для диметакрилатів

на основі 4-амінофенолу та 4-(2-аміноетил)фенолу, розрахованих при ступенях конверсії до 7 % [2]. Розраховані для диметакрилатів 1,4 та 1,5-амінонафтолів величини параметрів V_p і K_c мають близький порядок із значеннями, одержаними для інших 1-нафтилметакрилатів [1; 6].

Однак індукційний період, що спостерігається для мономерів 1 та 2, є значно більшим. Так, при 80 °С для таких мономерів індукційний період становить 16 хв, тоді

як для диметакрилатів на основі 4-амінофенолу (3) та 4-(2-аміноетил)фенолу (4) індукційні періоди при 80 °С – лише 2 хв. Крім того, на одержаних для мономерів 1 і 2 кінетичних кривих достатньо важко знайти стаціонарну ділянку, придатну для проведення коректних кінетичних розрахунків.

Таблиця. Параметри радикальної гомополімеризації диметакрилатів

| $V_p \times 10^4$, моль/лхс | $K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс | $V_p \times 10^4$, моль/лхс | $K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс | $V_p \times 10^4$, моль/лхс | $K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс | $V_p \times 10^4$, моль/лхс | $K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс |
|---|--|---|--|---|--|---|--|
|  | |  | |  | |  | |
| 0.54 | 0.65 | 0.37 | 0.45 | 0.49 | 0.59 | 0.45 | 0.55 |

На відміну від фенілметакрилатів [2], які утворюють зшиті продукти при ступенях конверсії більше 30 %, лінійні розчинні полімери на основі нафтилвмісних диметакрилатів можна одержати за ступенів конверсії до 70 %. В усіх випадках наявність вільних метакрилоільних груп ідентифікується за допомогою смуг близько 1617–1630 см⁻¹ [4; 5]. Наприклад, для мономера 2 в ІЧ-спектрі смуга вільних метакрилатних груп спостерігається близько 1621 см⁻¹. Відповідно, для розчинного полімеру, одержаного гомополімеризацією 2 в розчині ДМФА до конверсії 73 % у спектрі полімеру зберігається смуга близько 1630 см⁻¹, яка відповідає вільним С=C зв'язкам метакрилоільного фрагменту.

Для полімерних шарів, використовуваних у фоторезистних технологіях та в інших видах запису інформації, важливою характеристикою є температура склування T_g . Однак для одержаних полімерів на основі диметакрилатів визначити коректно T_g не вдається, оскільки в процесі проведення дослідження відбувається подальше зшивання полімерних ланцюгів під дією температури, отже, поступово збільшується значення температури склування.

Висновки. Кінетичні параметри, розраховані на початковій стадії радикальної гомополімеризації синтезо-

ваних диметакрилатів 1,4 та 1,5-амінонафтолів, мають близький порядок із значеннями, одержаними для інших 1-нафтилметакрилатів. Показана можливість одержання лінійних розчинних полімерних продуктів на основі синтезованих мономерів при ступенях конверсії до 70 %, які містять вільні метакрилоільні групи, здатні до подальших фото- та термоперетворень.

1. Вретік Л.А., Колендо А.Ю., Сиром'ятніков В.Г. Нові нафтилметакрилати на основі аддуктів конденсації малеїнового ангідриду за реакцією Дільса – Альдера та янтарного ангідриду // Укр. хім. журн. – 1997 – Т. 63, № 8. – С. 124-128. 2. Савчук О.А., Вретік Л.О., Загній В.В., Сиром'ятніков В.Г. Радикальна полімеризація диметакрилатів 4-амінофенолу, 4-амінофенетилевого спирту та 4-(2-аміноетил)фенолу // Вісн. Київ. ун-у. Хімія. – 2005. – Вип. 42. – С. 46-48. 3. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л., 1972. 4. Gunzler H., Gremlich H.-U. IR Spectroscopy. An Introduction. – Wiley-Vch Verlag GmbH, 69469 Weinheim, 2002. 5. Jakus C., Smets G., Zeegers-Huyskes Th. Cyclopolymerization and conformation of dimethacrylamides in polymer matrices // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1984. – Vol. 93, № 3. – P. 175-183. 6. Madruga E., Roman J. Solvent influence on the free-radical polymerization of 1-naphthyl and 2-naphthyl methacrylate // Makromol. Chem., Rapid Commun. – 1986. – Vol. 7, № 5. – P. 307-311.

Надійшла до редколегії 12.06.06

УДК 543.3:541.183.5:546.49

Г. Зайцева, канд. хім. наук,
О. Коноплицька, асп.,
В. Зайцев, д-р хім. наук

СОРБЦІЙНО-ТВЕРДОФАЗНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РТУТІ НА ПРОПІЛТІОЕТИЛАМІНОКРЕМНЕЗЕМІ

Для селективного вилучення іонів ртуті з водних розчинів запропоновано адсорбент на основі кремнезему, модифікованого пропілтіоетиламіном. Вивчено оптимальні умови сорбції Hg(II) на поверхні модифікованого кремнезему з розчинів і розроблено сорбційно-твердофазно-фотометричну методику для визначення 0,25–2,5 мкг/мл іонів ртуті.

Silica modified with propylthioethylamine was proposed for selectively remove ions mercury from aqueous solutions. Optimum sorption conditions of Hg(II) from water by modified silica was studied and sorption-solid-photometric method for ion mercury determination (0,25–2,5 μg ml⁻¹) was development.

Вступ. Ртуть є найтоксичнішим елементом у природних екосистемах. У природних водах хімічні форми ртуті найрізноманітніші. Серед них – металоорганічні сполуки ртуті Hg⁰, іони Hg(I) та Hg(II), хлоридні та гідроксокомплекси ртуті (II) та ін. [12]. Основними помилками при визначенні ртуті є втрати елементу при підготовці проби води та при зберіганні води. Це пов'язано з леткістю різних форм ртуті та їхньої адсорбцією на стінках посуду. Тому проблема відбору, консервації

та зберігання проби для подальшого визначення в ній ртуті надзвичайно важлива [6]. Як консервант традиційно використовують концентровану азотну кислоту, що дозволяє забезпечити стабілізацію іонів ртуті та стійкість відібраних проб протягом 7 діб [1]. Низькі значення гранично допустимих концентрацій (ГДК) сполук ртуті в об'єктах навколишнього середовища вимагає їхнього попереднього концентрування. Метод сорбційного концентрування є найзручнішим для цю-