

УДК 541.64

Л.О.Вретік, О.А.Ніколаєва, В.В.Загній, Л.М.Гуменюк, В.Г.Сиром'ятніков

ОСОБЛИВОСТІ ГОМО- ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДЕЯКИХ ДИМЕТАКРИЛОЇЛЬНИХ МОНОМЕРІВ

Досліджено реакції кополімеризації нових біфункціональних мономерів — (мет)акриламідофеніл(мет)акрилатів зі стиролом у розчині ДМФА. При відносно невеликих ступенях конверсії (до ~30 % мас.) та при двократному надлишку стиролу у вихідній мономерній суміші радикальна кополімеризація таких мономерів з різноактивними метакрилатним та метакриламідним подвійними зв'язками проходить лише за участі метакрилатних груп. При цьому утворюються розчинні полімерні продукти з відносно невеликими молекулярними масами. Для одного з них — (4'-метакриламідо)феніл-4-метакрилоїлоксибензоату знайдено константи кополімеризації та розраховано параметри Q та e .

ВСТУП. У серії робіт [1—4] нами було запропоновано селективну полімеризацію біфункціональних мономерів — мономерів з двома різноактивними подвійними зв'язками — як новий підхід до створення фоточутливих полімерів. На початковій стадії їх радикальної полімеризації головний ланцюг формується за рахунок більш активного подвійного зв'язку, а менш активні залишаються вільними для подальших перетворень. У шарі полімерів, одержаних селективною гомополімеризацією диметакрилоїльних похідних амінофенолів та амінонафтолів [3, 4], під дією поляризованого УФ-світла можна наводити фотоіндуковану анізотропію полімерної поверхні, яка потім фіксується фотополімеризацією вільних метакрилоїльних груп. У роботі [5] нами показано, що змінюючи склад кополімерів біфункціонального мономера (4-метакриламідо)фенілметакрилату з флуоровмісними мономерами 2,2,3,3-тетрафлуоропропілметакрилатом та 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентилметакрилатом, можна легко регулювати кут переднахилу рідкого кристалу щодо полімерної поверхні, створеної з одержуваних кополімерів. На жаль, кополімеризаційна здатність нових диметакрилоїльмісних мономерів досі систематично не вивчалась.

Попередній аналіз наукових публікацій показує, що монофункціональні арил(мет)акрилати легко кополімеризуються з більшістю з відомих мономерів, такими, як етилен та бутадієн [6]. Є численні дані [7] про кополімеризацію заміщених феніл(мет)акрилатів зі стиролом, акри-

лонітрилом і метилметакрилатом.

Відмічено, що реакційна здатність мономерів по відношенню до стирольного радикалу ($1/r_1$) визначається полярними (σ) і резонансними (E_R) ефектами замісників і задовільно описується модифікованим рівнянням Гаммета [8]: $\lg(1/r_1) = \rho\sigma + \gamma E_R$, при $\rho = 0.21$, $\gamma = 1.0$. Низькі значення констант кополімеризації r_1 і r_2 свідчать про схильність арилметакрилатів до чергування при кополімеризації зі стиролом. Електроно-донорні замісники у фенілметакрилатах знижують значення полярності (e_2), електроноакцепторні, особливо в пара-положенні, збільшують його, при цьому частоти валентних коливань груп $-C=C-$ і $C=O$ зменшуються [9].

При кополімеризації з метилметакрилатом *o*-метакрилоїлоксибензойна кислота (M_1), як і *n*-фенілазофенілметакрилат, переважає в кополімерах ($r_1 = 1.22$, $r_2 = 0.74$). При збільшенні вмісту *o*-метакрилоїлоксибензойної кислоти швидкість кополімеризації знижується [10]. При кополімеризації фенілметакрилату з метакриловою кислотою [11] у бензолі було отримано $r_1 = 0.40$ і $r_2 = 0.52$, а в суміші ДМФА—бензол $r_1 = 0.21$ і $r_2 = 1.52$, що свідчить про зниження реакційної здатності метакрилової кислоти у присутності ДМФА, а для фенілметакрилату реакційна здатність зростає, що, на думку авторів, пов'язано із комплексоутворенням.

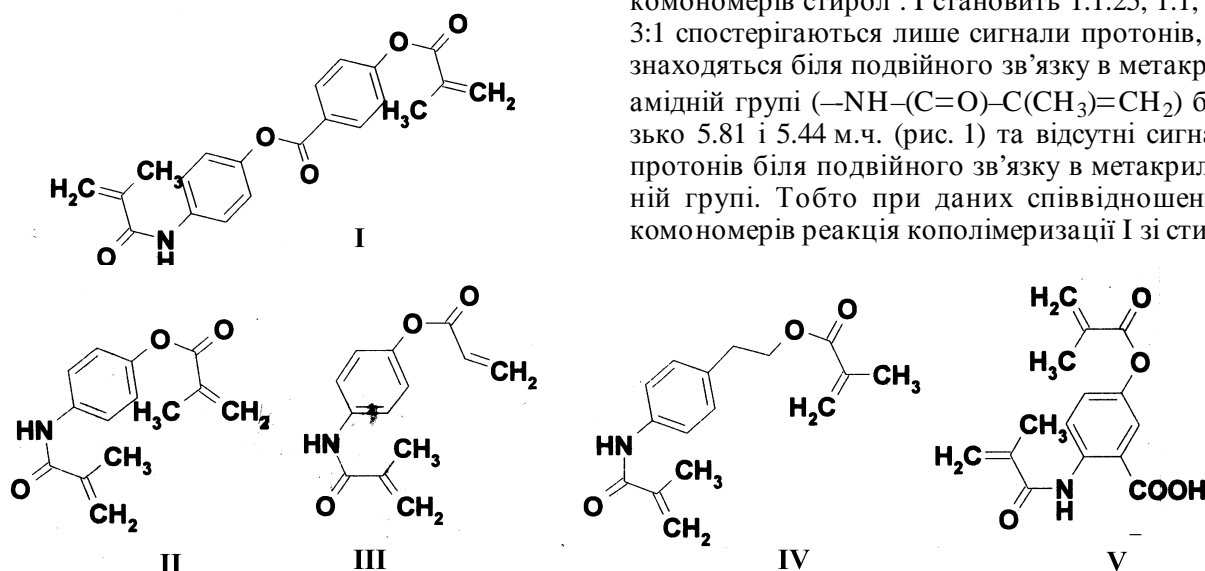
У роботі [12] наведено дані щодо термокополімеризації пара- і мета-фенілендіакрилатів зі стиролом. На початковій стадії відбувається

утворення кополімеру з бічними акрилатними групами, які потім реагують зі стиролом з утворенням зшитого кополімеру, що виділяється з реакційної суміші у вигляді гелю. Для початкової стадії кополімеризації *n*-фенілендіакрилату із стиролом розраховані константи кополімеризації та параметри Q та e в бензолі та ТГФ. Показано, що параметри r_1 , r_2 , Q та e залежать від природи розчинника. Так, для ТГФ $r_1 = 0.35 \pm 0.06$, $r_2 = 0.21 \pm 0.07$, $Q = 0.79$ та $e = 0.82$. Для бензолу $r_1 = 0.30 \pm 0.08$; $r_2 = 0.35 \pm 0.09$, $Q = 1.00$ та $e = 0.70$. Орто-фенілендіакрилат зі стиролом утворює незшитий кополімер ступінчастої структури за рахунок циклополімеризації. Мінімальні значення фактора полярності (e_2) одержані для орто-ізомера.

У даній роботі представлено дослідження кополімеризації диметакрилоїлвмісного мономеру (4'-метакриламід)феніл-4-метакрилоїл-оксibenзоату (I) зі стиролом, а також диметакрилоїльних мономерів II—V у розчині ДМФА в умовах ініційованої радикальної полімеризації (схема).

Нами вирішувались наступні завдання:

1. Перевірити принципову можливість одержання органорозчинних кополімерів сполук I та II із стиролом ($Q = 1.00$, $e = -0.8$), а також біфункціональних мономерів, що містять: феніл-акрилатну групу замість фенілметакрилатної — мономер III; алкілметакрилатну групу замість фенілметакрилатної — мономер IV; додаткову електроноакцепторну COOH-групу — мономер V.



2. Розрахувати параметри кополімеризації для пари стирол (M_1): (I)(M_2), а також параметри e_2 , Q_2 та виявити можливий вплив структурних факторів на зміну цих параметрів.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Мономери I—V є твердими безбарвними речовинами, одержуються в одну, дві або три стадії. Очистку здійснювали перекристалізацією із петролейного етеру, бензолу, толуолу або суміші толуол—гексан у присутності силікагелю; в етиловому спирті. Універсальним розчинником для всіх синтезованих сполук є диметилформамід (ДМФА). Синтезовані сполуки ідентифіковані та охарактеризовані за даними ІЧ- та ПМР-спектроскопії.

Враховуючи необхідність введення нових синтезованих мономерів у полімерні системи та відсутність відомостей про їх кополімеризаційні параметри в літературі, нами було вивчено їх реакційну здатність у процесі кополімеризації зі стиролом. Кополімеризація зі стиролом мономеру II була досліджена та описана раніше [13]. Тому для подальших дослідів було обрано мономер I як найбільш перспективний з точки зору практичного застосування.

Кополімеризацію біфункціонального мономеру I зі стиролом проводили у розчині ДМФА, обираючи мольні співвідношення стирол : мономер 1:2, 1:1.25, 1:1, 2:1, 3:1.

При аналізі ПМР-спектрів кополімерів I зі стиролом різного вихідного складу було знайдено, що в спектрах, де вихідне співвідношення комономерів стирол : I становить 1:1.25, 1:1, 2:1, 3:1 спостерігаються лише сигнали протонів, які знаходяться біля подвійного зв'язку в метакриламідній групі ($-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) близько 5.81 і 5.44 м.ч. (рис. 1) та відсутні сигнали протонів біля подвійного зв'язку в метакрилатній групі. Тобто при даних співвідношеннях комономерів реакція кополімеризації I зі стиро-

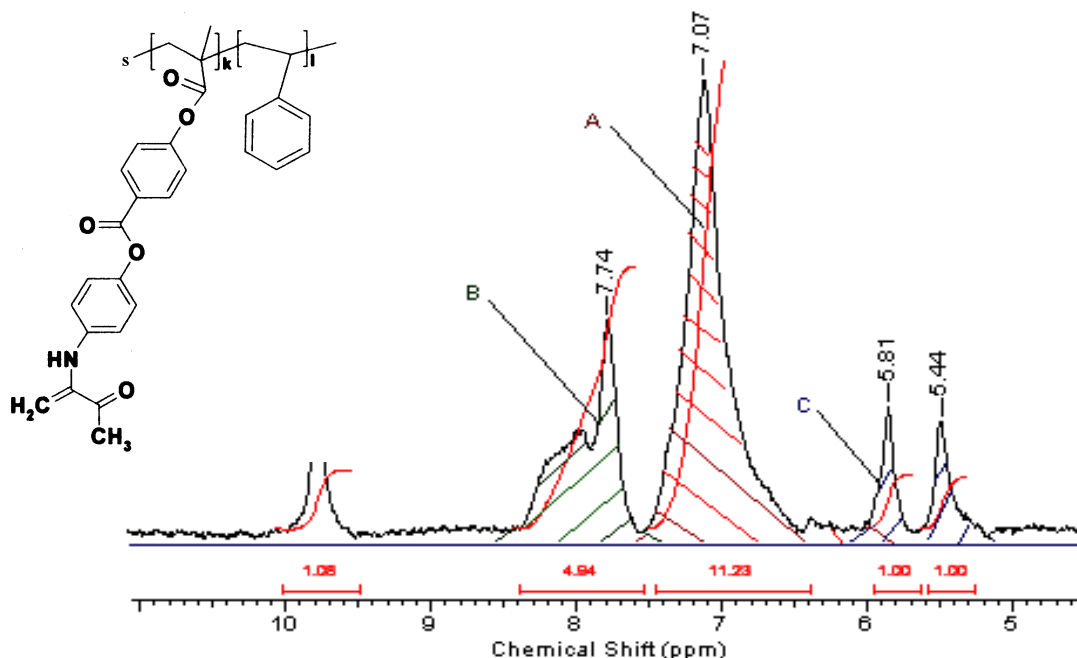


Рис. 1. Фрагмент ^1H ЯМР спектра (400 мГц, розчинник ДМСО- d_6 , ТМС — внутрішній стандарт) кополімеру стирол : мономер I при вихідному мольному співвідношенні комономерів 1:1.

лом проходить лише по метакрилатному подвійному зв'язку ($-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), а подвійний зв'язок в метакриламідному фрагменті молекули залишається незадіяним, тобто мономер полімеризується селективно.

При співвідношенні комономерів стирол : I = 1:2 у спектрі присутні сигнали протонів, що розташовані біля подвійного зв'язку як в метакриламідній, так і в метакрилатній групах у співвідношенні 1:0.65, тобто вільні метакриламідні групи у кополімері знаходяться у надлишку.

Для перевірки можливості селективного протікання реакцій кополімеризації інших одержаних мономерів було проведено аналогічні дослідження. Мономери I, III—V вводили в реакцію кополімеризації зі стиролом у розчині ДМФА у співвідношенні стирол:мономер = 2:1, при сумарній концентрації комономерів 0.6 моль/л та концентрації ініціатора ДАК 0.005 моль/л (табл. 1). Одержані кополімери переосаджували, ретельно промивали ізопропіловим спиртом для видалення залишків мономеру та після висушування знімали ПМР-спектри. Фрагмент спектра кополімеру сполуки II наведено на рис. 2.

Відсоткове співвідношення вільних подвійних зв'язків у метакриламідних та метакрилат-

Т а б л и ц я 1

Відсоткове співвідношення вільних подвійних зв'язків у метакриламідних та метакрилатних фрагментах (x:y) в кополімерах сполук I—V зі стиролом, розраховане за даними ^1H ЯМР спектроскопії

Вихідне мольне співвідношення комономерів	Конверсія, %	τ^* , хв	x:y
Стирол : I (2:1)	18	60	100:5
Стирол : II (2:1)	24	65	100:10
Стирол : III (2:1)	17	40	100:20
Стирол : IV (2:1)	28	60	100:17
Стирол : V (2:1)	33	33	100:100

* Час полімеризації.

них фрагментах (x:y) в кополімерах сполук I—V зі стиролом розраховували за даними ^1H ЯМР спектроскопії через співставлення інтегральних інтенсивностей протонів $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-$ та $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ груп.

З табл. 1 видно, що для мономерів I—IV у ПМР-спектрах їх кополімерів зі стиролом при двократному надлишку стиролу у вихідній мономерній суміші сигнали протонів, що знахо-

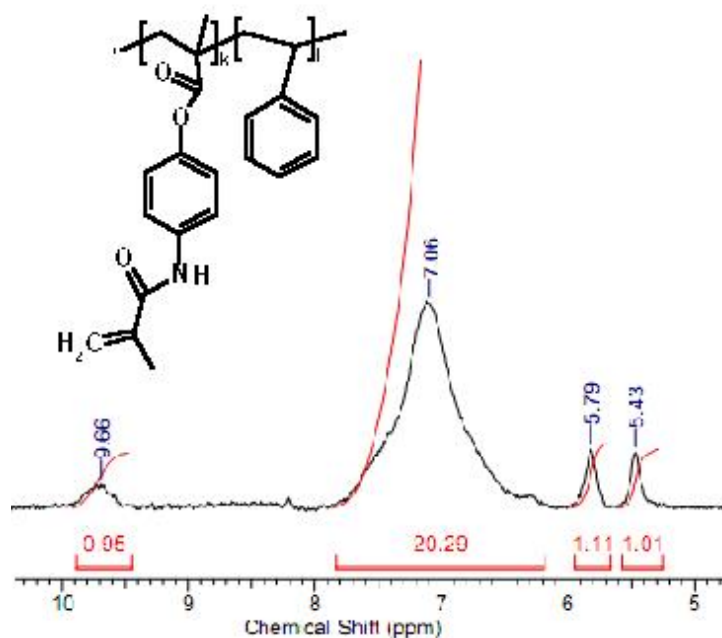


Рис. 2. Фрагмент ^1H ЯМР спектра (400 МГц, розчинник ДМСО- d_6 , ТМС — внутрішній стандарт) кополімеру стирол : мономер II при вихідному мольному співвідношенні кономерів 2:1.

дяться біля подвійного зв'язку в метакриламідній групі, спостерігаються у більшій кількості. Отже, при відносно невеликих ступенях конверсії реакція радикальної кополімеризації біфункціональних мономерів II—IV зі стиролом у розчині ДМФА проходить переважно за участю метакрилатних груп — спостерігається селективність у реакції радикальної кополімеризації диметакрилоїльних мономерів з різноактивними подвійними зв'язками. Лише для мономера V селективність при кополімеризації зі стиролом не зафіксована — інтенсивність сигналів протонів $\text{CH}_2=\text{C}$ груп різного типу однакова.

При проведенні кополімеризації сполуки V з мономерами, які, на відміну від стиролу ($Q = 1$, $e = -0.8$), мають позитивне значення параметра полярності e — з метилметакрилатом ($Q = 0.74$, $e = 0.40$) та з метакриловою кислотою ($Q = 2.34$, $e = 0.65$), при двократному мольному надлишку останніх також не спостерігалася селективність. В усіх випадках утворювалися при достатньо високих ступенях конверсії (до 25 % мас.) незшиті полімерні продукти.

Для доведення факту утворення саме полімерних розчинних продуктів у випадку полімеризації для кополімерів на основі сполук III, IV та V визначено середньочислову (M_n) та середньовагову (M_w) молекулярні маси методом гелі-проникної хроматографії, а також одержано криві молекулярно-масового розподілу. Значення цих параметрів для вищезазначених зразків наведені у табл. 2.

Усі ці дані показують, що утворюються полімерні продукти з відносно невеликими молекулярними масами та широким ММР.

Нами визначено константи кополімеризації мономера I із стиролом за методом Файнмена–Росса [14]. Кополімеризацію проводили в умовах, що дозволяють співставити одержані результати з даними робіт [13, 15], в яких досліджувалась активність ациламіно- та імідо-заміщених фенілметакрилатів у реакції кополімеризації зі стиролом. Розраховані параметри кополімеризації для пари стирол (M_1) : (I)(M_2), а також параметри e_2 та Q_2 наведені у табл. 3 в порівнянні з аналогічними даними для незаміщеного фенілметакрилату (ФМА) [16], *n*-ацетиламінофенілметакрилату (*n*-ААФМА) [13] та *n*-сукцинімідофенілметакрилату (*n*-СІФМА) [15] та синтезованої нами модельної сполуки метил-4-метакрилоїлоксибензоату (*n*-МОБ).

Як видно з табл. 3, всі досліджені фенілметакрилати є більш активними в реакції кополімеризації, ніж стирол. Для мономера I відносна реакційна здатність ($1/r_1 = 4.00$) є близькою до значень $1/r_1$ *n*-ААФМА та *n*-СІФМА, що знаходяться в межах 2.81—4.76.

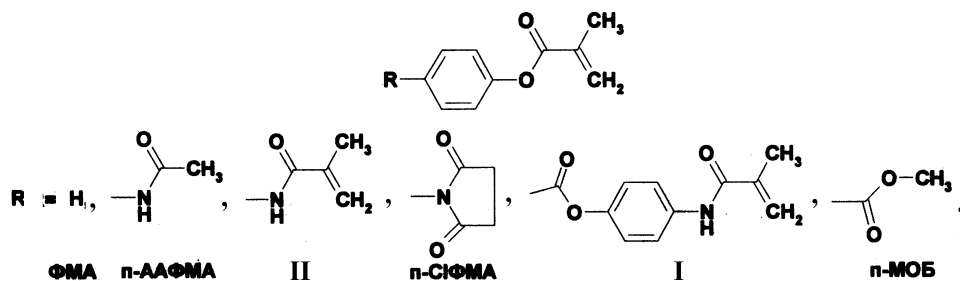
Розраховані константи кополімеризації $r_1 = 0.25$, $r_2 = 1.02$ свідчать про більшу активність мо-

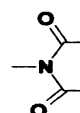
Т а б л и ц я 2

Молекулярно-масові характеристики для зразків кополімерів мономерів III—V зі стиролом

Мономер	Вихід кополімера, %	Стирол : мономер	M_w	M_n	M_z	M_w/M_n
III	17	3:1	46000	22700	87600	2.03
IV	28	2:1	102500	26800	284700	3.82
V	36	2:1	42500	15500	103200	2.74

Т а б л и ц я 3

Параметри кополімеризації зі стиролом (M_1) фенілметакрилатів (M_2) будови

Мономер	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	e_2	Q_2	Замісник та константи Гаммета-Брауна (σ^-) [15]
ФМА*	—	—	—	—	0.62	0.46	H (0)
II*	0.14	0.18	0.025	7.14	1.13	1.53	—
n-СІФМА	0.21	0.40	0.084	4.76	0.77	1.33	 (0.26)
I	0.25	1.02	0.255	4.00	0.37	1.57	—
n-ААФМА**	0.29	1.23	0.360	2.81	0.22	1.54	NH(CO)CH ₃ (0.22)
n-МОБ	0.84	0.09	0.073	1.20	0.82	0.33	COOCH ₃ (0.68)

* За даними роботи [16]; ** параметри e_2 та Q_2 розраховані за наведеними у [13] значеннями r_1 та r_2 .

номера I у порівнянні зі стиролом. Макрорадикали із кінцевими ланками I та стиролу приєднують переважно мономер I ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$). Наслідком є те, що при всіх вихідних співвідношеннях мономерів кополімер є збагаченим ланками мономеру I. Аналогічно поводить раніше досліджений *n*-ацетиламінофенілметакрилат (*n*-ААФМА), для якого константи кополімеризації мають близькі до I значення: $r_1 = 0.29$, $r_2 = 1.23$. Важливо, що *n*-ААФМА не містить полімеризаційно-здатної метакриламідної групи. Тобто одержані нами значення констант кополімеризації для I можна вважати такими, що дійсно характеризують кополімеризаційну здатність тільки метакрилатного подвійного зв'язку в біфункціональному мономері I.

Співставлення одержаних значень r_1 , r_2 для заміщених фенілметакрилатів (табл. 3) дає підставу зробити висновок про те, що для досліджуваних *n*-заміщених фенілметакрилатів притаманне зростання значення r_2 та зниження схи-

льності до чергування: добуток $r_1 \cdot r_2$ закономірно зростає при переході від мономерів з найбільш електроноакцепторними замісниками у бензольному ядрі *n*-МОБ ($e_2 = 0.82$, $r_1 \cdot r_2 = 0.073$) та *n*-СІФМА ($e_2 = 0.77$, $r_1 \cdot r_2 = 0.084$) до мономеру I та *n*-ААФМА ($e_2 = 0.37$, $r_1 \cdot r_2 = 0.255$ та $e_2 = 0.22$, $r_1 \cdot r_2 = 0.360$ відповідно).

Одержане значення e_2 для мономеру I ($e_2 = 0.37$), як і для всіх раніше досліджених мономерів [13, 15], свідчить про значну електропозитивність їх подвійних зв'язків, що спричиняється, вочевидь, впливом електрофільних карбонільних груп. Однак на одержувані значення полярності e_2 суттєвий вплив має не лише електроноакцепторний вплив замісників у бензольному ядрі — суттєву роль відіграє їх резонансний вплив. Розраховане значення параметра Q_2 , що є мірою резонансної стабілізації, для мономеру I ($Q_2 = 1.57$) є високим у порівнянні з ФМА ($Q_2 = 0.46$) та *n*-МОБ ($Q_2 = 0.33$) та близьким до значень, одержаних для мономерів з метакрилімід-

ною/амідною групою *n*-СІФМА ($Q_2=1.33$), II ($Q_2=1.53$) та *n*-ААФМА ($Q_2=1.54$). На користь суттєвого резонансного впливу метакриламідних паразамісників може свідчити те, що закономірне збільшення параметра полярності e_2 із зростанням сигма-констант Гаммета–Брауна (σ^-) спостерігається лише в ряду ФМА ($\sigma^-=0$, $e_2=0.62$) < *n*-СІФМА ($\sigma^-=0.26$, $e_2=0.77$) < *n*-МОБ ($\sigma^-=0.68$, $e_2=0.82$). Для мономерів *n*-ААФМА ($\sigma^-=0.22$) та I розраховані значення e_2 0.22 та 0.37 є заниженими.

Методики синтезу мономерів II та III наведені в роботах [13, 17], мономерів IV та V одержували за аналогічною методикою.

Синтез (4'-метакриламід)феніл-4-метакрилоїлоксibenзоату I проводили у три стадії. Проміжну 4-метакрилоїлоксibenзойну кислоту синтезували за реакцією Шоттен–Баумана, ацилюючи 4-гідроксibenзойну кислоту метакрилхлоридом у водно-лужному розчині. Синтез другої проміжної речовини — 4-метакриламідфенолу — здійснювали ацилюванням 4-амінофенолу метакриловим ангідридом (молярне співвідношення реагентів 1:1 відповідно) у присутності катализатора (сірчаної кислоти) та інгібітору полімеризації (фентіазину). Кінцевий продукт — (4'-метакриламід)феніл-4-метакрилоїлоксibenзоат I одержували конденсацією 4-метакрилоїлоксibenзойної кислоти та 4-метакриламідфенолу в розчині ТГФ у присутності екімолекулярної кількості діциклогексилкарбодііміду (ДЦГК). Вихід сполуки I 1.10 г (29 %), $T_{\text{топл}} = 145\text{—}146^\circ\text{C}$, $R_f = 0.38\text{—}0.40$ (елюент бензол : гексан : ацетон = 7:6:3).

У ^1H ЯМР спектрі (400 мГц, ДМСО- d_6) мономера I наявні наступні сигнали: 9.74 (*s*, 1H, NH); 8.22 (*d*, 2H, Ar); 7.78 (*d*, 2H, Ar); 7.33 (*d*, 2H, Ar); 7.11 (*d*, 2H, Ar); 6.35 (*s*, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$); 5.89 (*s*, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$); 5.82 (*s*, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}$); 5.46 (*s*, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}$); 2.05 (*s*, 3H, CH_3); 1.99 (*s*, 3H, CH_3).

В ІЧ-спектрі присутні смуги, cm^{-1} : 3414 (N–H), 2928, 2850 (алкіл), 1740 (–CO– естер), 1660 (Амід I), 1624 (=CH₂), 1606 (фенілен), 1514 (Амід II), 1450 (фенілен), 1410 (арил), 1320 (феніл-N), 1266 (C–O), 1200 (C–O–C естер), 1162 (C–O–C естер), 1126 (C–O–C естер), 804 (1,4-фенілен), 756 (фенілен), 690 (арил), інші сигнали 1068, 1012, 876.

Кополімеризацію всіх мономерів для розрахунку констант кополімеризації зі стиролом

проводили за однаковою методикою у розчині ДМФА : концентрація мономерів 0.40 моль/л, концентрація ініціатора АІБН 0.0057 моль/л, температура $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Мольні співвідношення мономер : стирол становили — 2:1, 1.25:1, 1:1, 1:2, 1:3; час кополімеризації було підібрано таким чином, щоб вихід кополімеру складав не більше 10 % мас. від сумарної маси мономерів. Кополімери висаджували у десятикратний надлишок етилового спирту, переосаджували з малої кількості ДМФА у десятикратний надлишок етилового спирту. Висушували до постійної ваги у вакуум-сушильній шафі.

Середньочислову (M_n) та середньовагову (M_w) молекулярні маси визначали методом гелпроникної хроматографії за допомогою хроматографа Viscotek GPCmax VE2001 при 60°C з використанням ДМФА як елюента.

Розрахунок складу кополімерів проводили з використанням ПМР-спектрів одержаних кополімерів за схожими методиками. Для прикладу розглянемо розрахунок складу кополімеру мономера I зі стиролом. Для розрахунку співставляли інтегральну інтенсивність сигналу близько 7.07 м.ч. (рис. 1), що відповідає протонам одного ароматичного кільця мономера I (4H) та ароматичним протонам стиролу (5H, площа А); інтегральну інтенсивність сигналу близько 7.74 м.ч., що відповідає протонам другого ароматичного кільця мономера I (4H) (площа В) та інтегральні інтенсивності сигналів 5.81 і 5.44 м.ч. (площа С), що відповідають протонам (2H) у метакриламідному фрагменті $\text{CH}_2=\text{C}$ мономера I. Сигнали протонів метакрилатної $\text{CH}_2=\text{C}$ групи відсутні. Знаючи внесок в інтегральну інтенсивність одного протона в ароматичній частині мономера I, що дорівнює $V/4=4.94/4=1.24$, та в ароматичній частині стиролу, що дорівнює $(A-V)/5=(11.23-4.94)/5=1.26$, можемо визначити вміст ланок I у кополімері як $f_2=1.26/2.50=0.50$.

Константи кополімеризації розраховували за методом Файнмена–Росса [14], оскільки вихід кополімерів в усіх випадках був меншим за 10 % мас., графічним розв'язуванням рівняння:

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2,$$

де $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, $f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$ — співвідношення мольних концентрацій мономерів у вихідній сумі-

ші (F) та у кополімері (f).

Використовуючи рівняння Алфрея–Прайса [18], знаючи константи кополімеризації r_1 і r_2 та приймаючи для стиролу: $e_1 = -0.8$, а $Q_1 = 1.0$ [19], розраховували e_2 і Q_2 :

$$e_2 = -0.8 + (-\ln(r_1 \cdot r_2))^{1/2};$$
$$Q_2 = (Q_1/r_1) \exp[-e_1(e_1 - e_2)].$$

ВИСНОВКИ. Реакція радикальної кополімеризації мономерів з різноактивними метакрилатним та метакриламідним подвійними зв'язками зі стиролом у розчині ДМФА проходить лише за участі метакрилатних груп при відносно невеликих ступенях конверсії (до ~30 % мас.) та при двократному надлишку стиролу у вихідній мономерній суміші. При цьому утворюються розчинні полімерні продукти з відносно невеликими молекулярними масами ($M_w = 42500$ — 102500 , $M_n = 15500$ — 26800) та широким ММР ($M_w/M_n = 2.03$ — 3.82).

Розраховані параметри кополімеризації вказують на більшу активність диметакрилоїльного мономеру I у порівнянні зі стиролом ($1/r_1 = 4.00$) у реакції ініційованої радикальної кополімеризації в розчині ДМФА.

Одержане значення e_2 для мономера I ($e_2 = 0.37$) свідчить про значну електропозитивність подвійних зв'язків, що спричиняється впливом електрофільних карбонільних груп. Параметр Q_2 ($Q_2 = 1.57$) є близьким до значень, одержаних для аналогічних мономерів з одним полімеризаційноздатним зв'язком n -СІФМА ($Q_2 = 1.33$) та n -ААФМА ($Q_2 = 1.54$). Можна зробити попередній висновок про суттєвість резонансного впливу метакриламідних пара-замісників на параметр полярності e_2 .

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция сополимеризации новых бифункциональных мономеров — (мет)акриламидофенил(мет)акрилатов со стиролом в растворе ДМФА. При относительно небольших степенях конверсии (до ~30 % мас.) и при двукратном избытке стирола в исходной мономерной смеси образуются растворимые полимерные продукты с относительно небольшими молекулярными массами. Показано, что радикальная сополимеризация таких мономеров с разноактивными метакрилатной и метакриламидной двойными связями проходит только при участии метакрилатных групп. Для (4'-метакриламидо)фенил-4-метакрилоилоксибензоата найдены констан-

ты сополимеризации и рассчитаны параметры $Q_2 = 1.57$ и $e_2 = 0.37$.

SUMMARY. Copolymerization of difunctional monomers (meth)acrylamidophenyl(meth)acrylates and styrene was investigated in DMF solution. At low conversions (up to ~30 % wt.) and twofold excess of styrene in the initial monomer mixture soluble polymer products formation with relatively low molecular weight was detected. It was shown that radical copolymerization of such monomers having methacrylate and methacrylamide double bonds with different reactivity realized mainly due to the methacrylate fragments. For (4'-methacrylamido)phenyl-4-methacryloyloxy benzoate monomer copolymerization constants and parameters $Q_2 = 1.57$ and $e_2 = 0.37$ were calculated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гришук Л.Ю., Вретик Л.А., Сыромятников В.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2007. -**49**, № 2. -С. 238—245.
2. Савчук О.А., Вретик Л.О., Загній В.В., Сыромятников В.Г. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2005. -№ 42. -С. 46—48.
3. Vretik L.O., Syromyatnikov V.G., Zagniy V.V. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2008. -**486**. -P. 57 (1099)—65 (1107).
4. Kyrychenko V., Smolyakov G., Zagniy V. et al. // Ibid. -2008. -**496**. -P. 278—292.
5. Vretik L., Paskal L., Syromyatnikov V. et al. // Ibid. -2007. -**468**. -P. 173—179.
6. Yokota K., Kougo T., Hirabayashi T. // Polymer J. -1983. -**15**, № 5. -P. 349—361.
7. Otsu T., Ito T., Fujii Y., Imoto M. // Bull. Chem. Soc. Jap. -1968. -**41**, № 1. -P. 204—210.
8. Верецагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. -М.: Наука, 1988.
9. Otsu T., Ito T., Imoto M. // J. Polym. Sci. Pt A-1. -1966. -**4**, № 3. -P. 733—736.
10. San Roman J., Madruga E.L., Pargada L. // Polymer. -1987. -**28**, № 2. -P. 315—319.
11. Юн Э., Лобанова Л.В., Литманович А.Д. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -1970. -**A12**, № 11. -С. 2488—2493.
12. Azuma Ch., Ogata N. // Polymer J. -1973. -**6**, № 6. -P. 628—636.
13. Паскаль Л.П., Сыромятников В.Г., Починок В.Я. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 5. -С. 530—534.
14. Cowie J.M.G. Polymers: Chemistry & physics of modern materials. Second ed. -Glasgow G64 2 NZ, UK, Blackie Academic&Professional, 1991.
15. Колендо А.Ю. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1990.
16. Сыромятников В.Г., Паскаль Л.П., Савченко И.А. // Успехи химии. -1999. -**68**, № 9. -С. 861—880.

17. Савчук (Николаева) О.А., Вретік Л.О., Загній В.В., Сиромятников В.Г. // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. -Київ, 2005. -42. -С. 46—48.
18. Braun D., Cherdron H., Ritter H. Polymer synthesis: theory and practice. Fundamentals, methods, experiments. -Berlin: Springer, 1991.
19. Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1971.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 31.01.2012

УДК 542.057:678.84

П.О.Бондаренко, Н.В.Ярова

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГООРГАНОСИЛОКСАНІВ З МЕТАКРИЛАТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

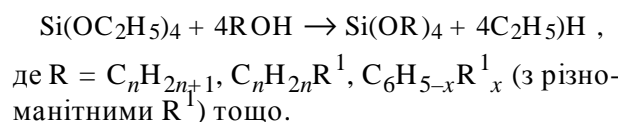
Досліджено синтез олігосилоксанметакрилатів переестерифікацією олігометоксифенілметилсилоксанів 1,2-гідроксиетилметакрилатом. Вивчено залежність властивостей та реакційної спроможності від вмісту метакрилатних фрагментів при різних способах ініціювання полімеризації.

ВСТУП. Унікальні властивості поліорганосилоксанів — їхня висока термо- та морозостійкість, слабка залежність фізичних, електричних і механічних властивостей від температури, гідрофобність, стійкість до дії світла, повітря та погодних умов, є причиною бурхливого розвитку органічної хімії кремнію, вагомою підставою для багатотонажного виробництва та стимулом до активних пошукових досліджень у цій царині [1, 2].

Переестерифікація алкоксиланів спиртами та фенолами належить до загальновідомих реакцій і знаходить широке практичне застосування. У більшості випадків переестерифікацію використовують для заміни одних алкоксигруп на інші, з більшою молекулярною масою.

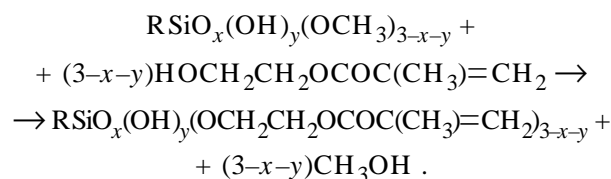
Вплив каталізаторів та особливостей структурної будови реагуючих речовин на перебіг цієї реакції та вихід цільових продуктів достатньо вивчені [3—5]. Успішно здійснена переестерифікація тетраметокси- та тетраетоксисилану [4], а також продуктів їх часткового гідролізу, одно- та багатоатомними спиртами [5, 6], алкокси- або арилоксиалканами, епоксиалканами, арилалканами, галогеналканами, аміноалканами [7].

Для прикладу можна навести переестерифікацію тетраетоксисилану:



Метою цієї роботи було вивчення залежності властивостей олігоорганосилоксанів, отриманих введенням метакрилатних фрагментів у попередньо сформований ланцюг олігосилоксану, та дослідження їх властивостей і реакційної спроможності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Модифікацію можна відобразити наступною схемою:



Як вихідну сполуку використовували олігометоксифенілметилсилоксан (ОМФМС), отриманий естерифікацією суміші 1 моль метилтрихлорсилану і 2 моль фенілтрихлорсилану в розчині толуолу і в присутності карбаміду — акцептора хлористого водню [8]. Отримані заміщені естери ортокремнієвої кислоти частково гідролізували у м'яких умовах (рН 4.5—5.5), відмивали солянокислий карбамід водою до нейтраль-