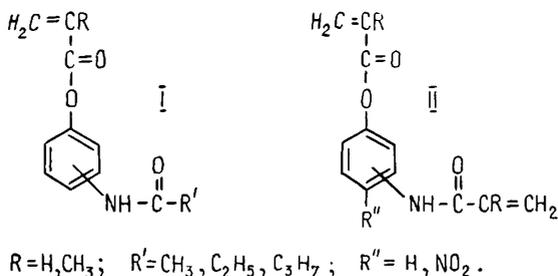


УДК 541.64:547.564.4

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ И МЕТАКРИЛОВЫХ
МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АМИНОФЕНОЛОВ СО СТИРОЛОМ
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Л. П. Паскаль, В. Я. Починок, В. Г. Сыромятников

Ранее сообщалось о синтезе новых (мет)акриловых мономеров на основе аминифенолов — монофункциональных, получаемых из оксианилидов карбоновых кислот [1], общей формулы I и бифункциональных [2] общей формулы II, которые получают непосредственно из аминифенолов:

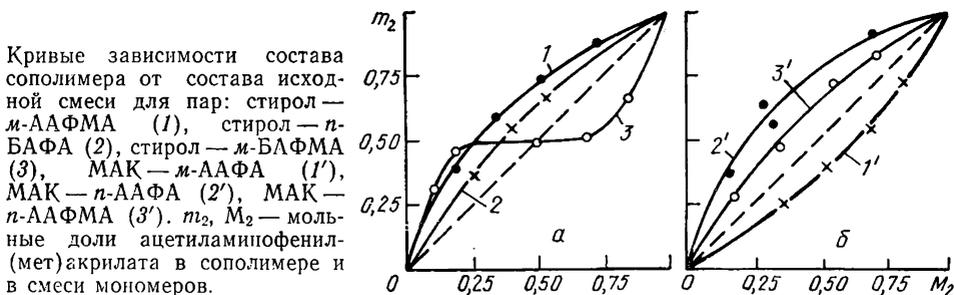


Учитывая перспективы их применения в качестве мономеров для фотополимеризующихся композиций [3], необходимо было изучить возможность их сополимеризации со стиролом и метакриловой кислотой. Помимо прикладных аспектов данные полимеризации важны для общей оценки полимеризационной способности новой группы мономеров, выяснения роли такого заместителя, как ациламиногруппа в (мет)акрилатах I, и соотношения между двумя типами двойных связей в мономере II.

Синтез и очистка мономеров описаны в работах [1, 2]. Сополимеризация велась при 80° в ДМФ, в котором хорошо растворяются инициатор и мономеры, а также образующиеся сополимеры. Мономерные смеси составляли 10 % от массы раствора. В качестве инициатора использовали динитрил азодизомасляной кислоты (ДАК) в количестве 1 % от суммарной массы мономеров. Сополимеры очищали переосаждением из органических кислот в метанол. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа. Константы сополимеризации r_1 и r_2 были вычислены по интегральному методу Мэйо и Льюиса или, если конверсия не превышала 10 %, по методу Файнмена — Росса. Удельную активность Q_2 и полярность e_2 рассчитывали по уравнению Алфрея — Прайса. Параметры сополимеризации изомерных ациламинофенил(мет)акрилатов (ААФ/М/А) со стиролом представлены в табл. 1, из которой видно, что мономеры M_2 имеют большую активность по сравнению со стиролом. Константы сополимеризации в 1, 2 и 5-й системах указывают на большую активность мономера M_2 при взаимодействии с обоими типами растущих свободных радикалов по сравнению с мономером M_1 . Мономеры *m*-бутириламинофенилметакрилат (*m*-БАФМА) и *n*-пропиониламинофенилакрилат (*n*-ПАФА) со стиролом образуют чередующиеся сополимеры. Различия в составе полученных сополимеров связаны с различием в строении мономеров изучаемого ряда. Авторы работы [4], исследуя сополимеризацию замещенных в ядре фенилметакрилатов со стиролом, указали на необходимость уче-

та для заместителей обоих эффектов (полярного и эффекта сопряжения) при рассмотрении радикальной реакционности этих мономеров по сравнению с незамещенным фенолметакрилатом ($e_2=0,51$).

Электроположительность двойной связи у метакрилатов ($e_2>0$) вызвана влиянием электрофильной карбонильной группы. Метильная группа, стоящая у двойной связи, несколько снижает ее электроположительность. Ациламинофенильный радикал, являющийся электронодонорным, сообщает избыток отрицательного заряда двойной связи мономера, нейтрализуя тем самым электроноакцепторное действие кар-



бонильной группы остатка метакриловой кислоты. Однако двойная связь в ациламинофенилметакрилате все же остается несколько электронодефицитной. Об этом свидетельствуют низкие положительные значения e_2 (табл. 1). Фенилметакрилаты, имеющие электронодонорные заместители в бензольном ядре, при сополимеризации со стиролом имеют более низкие положительные значения e_2 , чем фенилметакрилаты, имеющие электроноакцепторные заместители [4]. Рассчитанные нами константы сополимеризации r_1 и r_2 отвечают ходу экспериментальных кривых сополимеризации (рисунок, а).

Метакриловая кислота (МАК), выбранная нами в качестве второго сомономера, относится к группе электронодефицитных мономеров. Условия проведения сополимеризации те же. Параметры реакции сополимеризации изомерных ациламинофенил(мет)акрилатов с МАК в среде ДМФ представлены в табл. 2. Полученные константы сополимеризации свидетельствуют о большей активности мономеров M_2 при взаимодействии с обоими типами растущих свободных радикалов. Образующиеся сополимеры склонны к чередованию ($r_1 \cdot r_2 < 1$). В системе 4 сополимер обеднен азотсодержащим мономером, что хорошо согласуется с кинетическими данными гомополимеризации *m*-ацетиламинофенилакрилата (*m*-ААФА), у которого скорость гомополимеризации очень мала. Относительная реакционная способность этого мономера по отношению к стирольному радикалу также минимальна ($1/r_1=0,66$). Ход экспериментальных кривых сополимеризации для данных пар мономеров хорошо коррелирует с найденными значениями констант сополимеризации (рисунок, б).

Большие положительные значения e_2 для ацетиламинофенил(мет)акрилатов (табл. 2) объясняются, очевидно, образованием в реакцион-

Таблица 1
Параметры сополимеризации со стиролом мономеров I

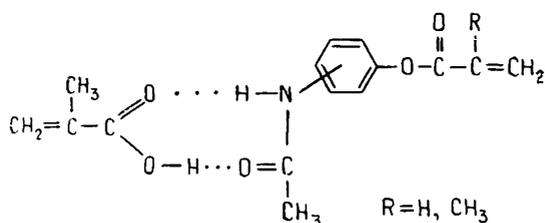
Номер системы	R	R'	Мономер M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$\lg 1/r_1$	e_2	Q_2
1	CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -ААФА	0,29	1,23	0,36	2,81	0,449	0,31	1,75
2	CH ₃	CH ₃	<i>m</i> -ААФА	0,63	4,45	2,80	1,59	0,201		
3	CH ₃	C ₃ H ₇	<i>m</i> -БАФА	0,38	0,75	0,28	2,67	0,426	0,33	1,08
4	H	C ₃ H ₅	<i>n</i> -ПАФА	0,31	0,55	0,17	3,21	0,507	0,53	1,11
5	H	C ₃ H ₇	<i>n</i> -БАФА	0,83	2,34	1,94	1,20	0,081		

Таблица 2

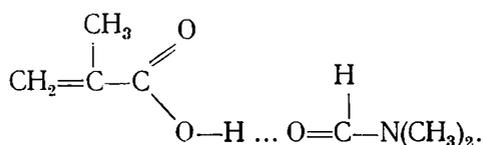
Параметры сополимеризации с метакриловой кислотой мономеров I

Номер системы	R	R'	Мономер M ₂	r ₁	r ₂	r ₁ ·r ₂	1/r ₁	lg 1/r ₁	e ₂	Q ₂
1	CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -ААФМА	0,64	1,21	0,77	1,56	0,194	1,15	4,98
2	H	CH ₃	<i>n</i> -ААФА	0,70	1,10	0,77	1,43	0,155	1,16	4,65
3	CH ₃	CH ₃	<i>m</i> -ААФМА	0,40	2,02	0,81	2,50	0,398	1,11	7,87
4	H	CH ₃	<i>m</i> -ААФА	1,52	0,38	0,58	0,66	-0,18	1,39	2,49

ной среде сложной системы комплексов. В ряде работ [5—7] отмечалось, что комплексообразование приводит к перераспределению электронной плотности двойной связи у непредельных кислот и оказывает существенное влияние на их активность в реакциях радикальной сополимеризации. В статье [8] указывалось на образование водородных связей при донорно-акцепторном взаимодействии ацетамида с МАК как по N—H-, так и по C=O-группе. Очевидно, МАК образует комплексы с ацетиламинофенил(мет)акрилатами, которые можно рассматривать как производные ацетамида (метакрилоилоксифенилацетамид):



МАК при комплексообразовании с амидами снижает величину модуля полярности e_1 [9], следовательно, у амидного компонента электроположительность должна увеличиваться. В изображенном комплексе уменьшается электронная плотность двойной связи метакрилового остатка ААФ/М/А, о чем свидетельствуют большие положительные значения e_2 . Нельзя не учитывать также влияния других комплексов, вероятно, образующихся в системе. Сополимеризация проводилась нами в растворе ДМФ, также склонного образовывать комплекс с МАК [9, 10], который, видимо, менее устойчив, поскольку водородная связь осуществляется только за счет C=O-группы:



Кроме того, ДМФ образует комплекс с *n*-ААФ/М/А, что также увеличивает дефицит электронов на двойной связи метакрилового остатка в ААФ/М/А. Очевидно, что параметры Q_1 и e_1 для МАК, связанной в комплекс, будут отличны от тех, которые мы использовали при расчетах относительных активностей и других величин исследуемых мономеров (для МАК по литературным данным $Q_1=2,34$; $e_1=0,65$). Поэтому значения Q_2 и e_2 в табл. 2 для ациламинофенил(мет)акрилатов следует рассматривать как кажущиеся или эффективные, отражающие сложность изучаемой системы.

Диметакрильные и диакрильные производные изомерных аминокислот и 4-нитро-2-аминофенола вводили в сополимеризацию со стиролом в аналогичных условиях (табл. 3). Значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что полученные сополимеры весьма склонны к чередованию ($r_1 \cdot r_2 \ll 1$). В системах 3 и 4 сополимер обогащен амидоэфирным компонентом, *o*-МкАФМА менее активен в реакции сополимеризации со стиролом, чем *n*-МкАФМА. Его относительная реакци-

Т а б л и ц а 3

Параметры сополимеризации со стиролом мономеров

Номер системы	R	R''	Мономер M ₂	r ₁	r ₂	r ₁ ·r ₂	1/r ₁	lg 1/r ₁	e ₂	Q ₂
1	CH ₃	H	<i>n</i> -МкАФМА	0,14	0,18	0,025	7,14	0,854	1,13	1,53
2	CH ₃	H	<i>o</i> -МкАФМА	0,26	0,03	0,008	3,85	0,585	1,39	0,66
3	CH ₃	NO ₂	4-Нитро-2-МкАФМА	0,023	3,66	0,084	43,48	1,638	0,77	12,37
4	H	NO ₂	4-Нитро-2-АкАФА	0,05	0,88	0,044	20,00	1,301	0,97	4,86

онная способность ($1/r_1=3,85$) ниже, чем у *n*-изомера, что связано со стерическими факторами в *o*-изомерном мономере [11] и коррелирует с данными гомополимеризации. Относительная реакционная способность 4-нитро-2-МкАФМА при сополимеризации со стиролом ($1/r_1=43,48$) значительно выше, чем у *o*-МкАФМА, хотя эти соединения отличаются друг от друга только наличием у первого мономера нитрогруппы в бензольном ядре. Как известно, $1/r_1=K_{12}/K_{11}$. Константа скорости взаимодействия радикала стирола M₁ с нитромономером M₂ (K₁₂) является в данном случае величиной суммарной, состоящей из взаимодействия с нитрогруппой (K'₁₂), с метакрилатной связью (K''₁₂) и метакриламидной связью (K'''₁₂).

Полученные значения e₂ для всех исследуемых ди(мет)акрилатов положительны, что свидетельствует о значительной электроположительности их двойных связей, вызванной влиянием электрофильных карбонильных групп и комплексообразующим действием ДМФ. При исследовании влияния растворителей на значение e₂ для диметилакриламида (ДМАА) в сополимеризации его со стиролом было отмечено [12], что чем сильнее взаимодействие ДМАА с растворителем, тем больше значение e₂ (от 0,06 в бензоле до 0,83 в уксусной кислоте). Очевидно, большие положительные значения e₂ для бифункциональных производных аминифенолов в наших системах можно объяснить сильным взаимодействием их с растворителем, особенно если учитывать реакцию сополимеризации стирола с M₂ и по метакриламидной группе.

Для 4-нитро-2-АкАФА значение e₂ больше, чем для 4-нитро-2-МкАФМА, поскольку метильная группа у двойной связи уменьшает e₂. В работе [13] приведены данные сополимеризации фенилендиакрилатов (ФДА) со стиролом M₂ в бензоле и тетрагидрофуране при 60°. Значения e₁ лежат в пределах от 0,37 до 0,97; Q₁ — от 0,46 до 1,00. Процесс сополимеризации в данном случае упрощен по сравнению с нашими опытами, так как у ФДА обе реакционные группы одинаковы. Авторами отмечена большая реакционная способность *n*-ФДА по сравнению с *o*- и *m*-изомерами.

Полученные нами данные (табл. 3) отражают сложность процесса сополимеризации, связанную с наличием в молекулах мономеров типа II двух неодинаковых по реакционной способности активных центров. Реакция может протекать по любому из них. Кроме того, в системах 3 и 4 возможно взаимодействие стирольного радикала с нитрогруппой, что ведет к дезактивации реакционных центров. В целом эти данные согласуются с основными теоретическими положениями, связанными со строением исследуемых мономеров и позволяют прогнозировать их поведение в фотополимеризующихся композициях различного состава. Ациламинофенил(мет)акрилаты относятся к весьма реакционноспособным мономерам со слабыми электроноакцепторными свойствами, особенности их поведения могут быть объяснены способностью ациламиногруппы к комплексообразованию.

1. Паскаль Л. П., Сыромятников В. Г., Починок В. Я. Синтез акриловых мономеров— производных оксанилидов алифатических карбоновых кислот.— Вести. Киев. ун-та. Сер. Химия, 1975, № 16, с. 65—69.

2. Паскаль Л. П., Сыромятников В. Г., Калмыкова Т. А. Акрильные и метакрильные производные аминифенолов — новые активные мономеры.— Вестн. Киев. ун-та. Сер. Химия, 1978, № 19, с. 45—49.
3. А. с. 744425 (СССР). Фотополимеризующаяся композиция / М. А. Цепенюк, Ф. И. Орлов, В. А. Егорова, В. С. Бедова, Е. Н. Великохатная, Л. П. Паскаль, В. Г. Сыромятников, В. Я. Починок— Опубл. в Б. И., 1980, № 24.
4. *The reactivities of nuclear—substituted phenyl methacrylates in radical copolymerization with styrene* / T. Otsu, T. Ito, I. Fuji, M. Imoto.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, N 1, p. 204.
5. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. О возможности регулирования степени чередования при сополимеризации стирола с 2-винилпиридином.— Докл. АН СССР, 1964, 154, № 5, с. 1135.
6. Kerber R. Änderung der Copolymerisationsparameter im System Styrol—Acrylsäure durch Lösungsmittleffekte.— Makromol. Chem., 1966, 96, S. 30—40.
7. Kerber R., Glamann H. Lösungsmittleinflüsse auf die Copolymerisationsparameter des System Methylmethacrylat—Acrylsäure.— Makromol. Chem., 1967, 100, S. 290—294.
8. Исследование взаимодействия метакриловой кислоты с некоторыми амидами методами физико-химического анализа / Е. В. Кузнецов, Л. А. Бударипа, Л. А. Эмих, Р. А. Хайруллина.— Журн. общ. химии, 1969, 39, № 12, с. 2635—2638.
9. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Роль среды при гомогенной радикальной сополимеризации ненасыщенных карбоновых кислот с винильными мономерами.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1970, 12, № 3, с. 553—559.
10. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Влияние добавок диметилформамида на состав сополимеров метакриловой кислоты с метилметакрилатом и со стиролом.— Докл. АН СССР, 1962, 145, № 4, с. 822—824.
11. Otsu T., Yamada B., Sugiyama S. Steric effect of ortho-substituent on radical polymerizations of phenyl methacrylates.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, 20, N 1, p. 657—660.
12. Fujihara H., Yoshihara H., Maeshima T. Solvent effects in radical comolymerization of styrene with NN-dimethylacrylamide.— J. Macromol. Sci.: Chem., 1980, A14, N 6, p. 867—877.
13. Azuma C., Ogata N. Photo-polymerization and copolymerization of aromatic diacrylates.— Polym. J. 1973, 4, N 6, p. 628—636.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
14 июля 1981 г.

УДК 678.023:678.674:539.24

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ

Н. Г. Виденина, П. А. Бондаренко

Применение ненасыщенных олигоэфиров с алицикленовыми звеньями в структуре позволяет получать на их основе полимерные материалы, характеризующиеся высокой механической прочностью, улучшенными химической и термостойкостью, хорошими диэлектрическими показателями [1—3]. В литературе [3, 4] упоминается также повышенная термостабильность сополимеров на основе указанных олигоэфиров. Однако систематические исследования в этой области отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучить термостабильность ненасыщенных олигоэфиров с алицикленовыми звеньями в цепи и их сополимеров со стиролом в зависимости от содержания модифицирующей добавки, а также способа иницирования реакции сополимеризации.

Объектами исследования служили олигобутиленмалеинаты и олигоэтиленпропиленмалеинаты, модифицированные дициклопентадиеном (ОБМЦ, ОБЭ, ОЭПМЦ) и фталевым ангидридом (ОБМФ, ОЭПМФ), синтез которых описан в работах [5, 6]. Дополнительно по схеме получения ОБМФ [5] синтезировали олигобутиленмалеинат, модифицированный *цис*-3,6-эндо-метилден-1,2,3,6-тетрагидрофталевым ангидридом (ОБМЭ) и немодифицированный олигобутиленмалеинат (ОБМ). Состав и некоторые показатели олигоэфиров, найденные по [5], приведены в табл. 1. Устойчивость сложноэфирной связи к гидролитическому