

УДК 541(515+64):547(422+39)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ФЕНИЛМЕТАКРИЛАТАМИ

© 2011 г. О. Б. Абдыев

Институт полимерных материалов
Национальной академии наук Азербайджана
Az5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124

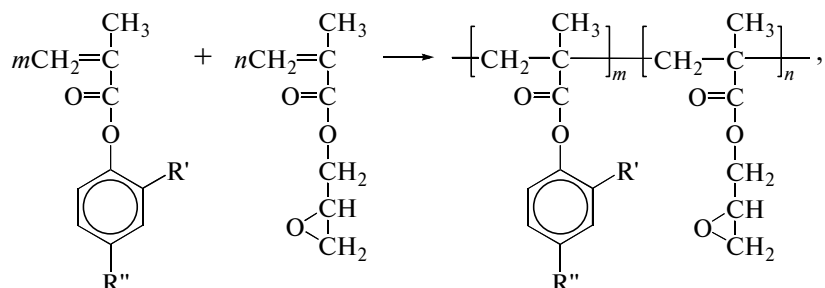
Поступила в редакцию 03.06.2010 г.
Принята в печать 01.12.2010 г.

В результате радикальной сополимеризации глицидилметакрилата с *орто*-, *пара*-формилфенилметакрилатами и *орто*-, *пара*-ацетилфенилметакрилатами получены новые сополимеры, имеющие в своем составе эпоксидные и карбонильные группы. Показано, что константы сополимеризации и выход сополимера *о*-изомеров формил- и ацетилфенилметакрилатов ниже, чем их соответствующих *п*-изомеров, что, вероятно, обусловлено стерическими препятствиями, создаваемыми заместителями в бензольном ядре. Определена температура стеклования и размягчения полученных сополимеров.

Сополимеры ароматических метакрилатов с различными мономерами обладают рядом ценных свойств, включая биологическую активность [1], высокую эффективность при разделении белков и олигонуклеотидов [2], ударопрочность [3], высокие адгезионные свойства [4] и т.п. Поэтому изучение особенностей сополимеризации ароматических метакрилатов, содержащих различные заместители, является актуальной задачей. В литературе описана радикальная сополимеризация 4-хлор-3-метилфенилметакрилата с 2,4-дихлорфенилметакрилатом [5], 4-нитрофенилметакрилата с глицидилметакрилатом [6], метил-2-хлоракрилата с карбонилсодержащими фенилметакрилатами [7], 4-бензилоксикарбонилфенилметакрилатов с метилметакрилатом [8] и пр.

Однако сведения об исследовании процесса сополимеризации арилметакрилатов с карбонилсодержащими заместителями с глицидилметакрилатом отсутствуют. Такие сополимеры могут подвергаться модификации за счет карбонильной и глицидной групп различными реагентами (например, оксимами, меркаптанами) и обладают высокими физико-механическими, адгезионными, диэлектрическими и теплофизическими показателями.

Настоящая работа посвящена исследованию радикальной сополимеризации глицидилметакрилата (ГМА) с *о*-, *п*-формил- и *о*-, *п*-ацетилфенилметакрилатами и синтезу эпокси- и карбонилсодержащих полифункциональных метакриловых сополимеров:



где R', R'' = -H, -CHO (I); -H, -COCH₃ (II), -CHO, -H (III), -COCH₃, -H (IV),

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГМА синтезировали взаимодействием метакриловой кислоты с эпихлоргидрином по методике [9]. *Орто*- и *пара*-формилфенилметакрилат

(*о*-ФФМА и *п*-ФФМА), *орто*- и *пара*-ацетилфенилметакрилат (*о*-АФМА и *п*-АФМА) получали по реакции хлорангирида метакриловой кислоты с соответствующими фенолами по методикам [7, 10, 11]. Чистоту синтезированных мономеров контролировали методами ГЖХ (для ФФМА,

E-mail: ipoma@science.az (Абдыев Огтай Бахадур оглы).

Таблица 1. Характеристики мономеров

Мономер	$T_{\text{кип}}$, °С/Па	$T_{\text{пл}}$, °С	n_D при 20°С	Плотность при 20°С, г/см ³	Чистота по ГЖХ, %
<i>n</i> -ФФМА*	107–108/66.7	20	1.5486	1.1700	99.92
<i>o</i> -ФФМА	102–103/66.7	–	1.5388	1.1401	99.84
<i>n</i> -АФМА**	–	94–95	–	–	–
<i>o</i> -АФМА	108/66.7	–	1.5297	1.1215	99.98
ГМА	75–76/266.7	–	1.4522	1.0703	99.91

* Определение показателя преломления n_D и плотности проведено при 25°С.

** В ТСХ появлялось только одно пятно.

o-АФМА и ГМА) и ТСХ (для *n*-АФМА) по методике [12]. Некоторые характеристики исходных соединений приведены в табл. 1.

Мономеры непосредственно перед полимеризацией очищали от ингибитора и примесей: жидкие – двукратной перегонкой в вакууме в присутствии однохлористой меди в атмосфере сухого чистого азота, твердые (*n*-АФМА) – двукратной перекристаллизацией из раствора в диэтиловом эфире.

1,4-Диоксан абсолютировали по методу [13]; метанол очищали дистилляцией.

Для определения констант сополимеризации процесс проводили в ампулах при 80°С в диоксане до небольшой степени превращения (7–12%) в атмосфере сухого чистого азота при различных мольных соотношениях мономеров с их суммарной концентрацией 2.5 моль/л (табл. 2). В качестве инициатора использовали 0.09 мол. % ПБ от суммарного количества мономеров. Полученные сополимеры трижды очищали осаждением в метанол сначала из раствора в диоксане, а затем в хлороформе. После фильтрации сополимеры высушивали в вакууме при 40°С до постоянной массы. Состав сополимеров определяли по глицидным группам по методу Кинга [14] и по содержанию углерода. Полученные результаты имели хорошую сходимость.

Кинетику сополимеризации ароматических метакрилатов с ГМА изучали гравиметрически при 80°С в атмосфере сухого чистого азота. В каждом опыте брали одинаковое суммарное количество (0.06 моля) смеси реагирующих мономеров, содержащей 10 или 20 мол. % арилметакрилата и 0.09 мол. % ПБ от суммы применяемых мономеров. По окончании полимеризации сополимеры сначала растворяли в хлороформе, фильтровали и высушивали; дальнейшую очистку проводили по вышеописанной методике.

Строение сополимеров было доказано ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопией, элементным анализом. ИК-спектры сополимера снимали на приборе UR-20 в хлороформе, спектры ЯМР ¹H (CDCl₃) – на спектрометре BS-484 “Tesla” (80 МГц).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1730 (C=O сложноэфирной группировки), 1670–1680 (C=O карбонильные группы), 1575–1590, 3040–3050 (аром.), 1370–1390 (CH₃), 830, 920, 1245–1254 (CH₂-CH).

Спектр ЯМР ¹H сополимера *n*-АФМА с ГМА имеет хим. сдвиги (CDCl₃), δ_H (м. д.): 7.1–7.9

(–C₆H₄–), 2.7 (CH₃–C=O), 0.54–1.2 (C–CH₂–; C–CH₃), 2.71–2.84 (–CH₂–C–), 2.95–3.12 (–C–CH–), 3.52–3.61 (–O–CH₂–).

Температуру стеклования определяли на приборе Канавца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована растворимость полученных сополимеров. Обнаружено, что сополимеры АФМА с ГМА хорошо растворяются в ацетоне, хлороформе, диоксане. Растворимость сополимеров ФФМА с ГМА зависит от условий сополимеризации и соотношения сомономеров. При сополимеризации в массе при содержании *o*-ФФМА и *n*-ФФМА в исходной смеси свыше 30 мол. % и конверсии более 27% образуется нерастворимый сополимер; в аналогичных условиях в растворе получается растворимый сополимер с высоким выходом. Например, при содержании *o*-ФФМА, *n*-ФФМА в исходной смеси более 45% выход растворимого сополимера достигает 70–80%. Аналогичные результаты наблюдались также при сополимеризации *o*-ФФМА, *n*-ФФМА с α -хлорметакрилатом [7] и L-(–)-ментилметакрилатом [12]. Данный факт, вероятно, объясняется достаточно высокой активностью альдегидной группы в реакции передачи цепи, что приводит к образованию сшитого полимера при полимеризации в массе. В растворе концентрация альдегидных групп уменьшается, тем самым понижая вероятность реакции передачи цепи; в результате образуются растворимые сополимеры.

Таблица 2. Состав, микроструктура и некоторые физические свойства сополимеров арилметакрилатов (M_1) с ГМА (M_2)

M_1	Содержание M_1 в исходной смеси, мол. %	Содержание M_1 в сополимере, мол. %	Содержание глицидных групп в сополимере, %	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{размягч.}}, ^\circ\text{C}$	Структура сополимеров (для различных типов диад), мол. %		
						$f_{M_1M_1}$	$f_{M_1M_2}, f_{M_2M_1}$	$f_{M_2M_2}$
<i>n</i> -ФФМА	8.6	9.1	35.3	113	141	0.9	17.9	81.2
	17.8	19.5	30.2	—	—	4.8	33.1	62.1
	31.2	33.9	23.7	120	150	14.0	45.6	40.4
	40.3	44.5	19.3	—	—	23.5	48.8	27.7
	49.4	52.9	16.0	128	162	32.4	48.1	19.5
<i>o</i> -ФФМА	7.8	8.8	35.4	110	135.8	0.9	17.9	81.2
	19.4	21.3	29.4	—	—	5.1	36.4	58.5
	30.4	32.7	24.2	119	149	11.7	46.6	41.7
	39.0	40.9	21.1	—	—	18.0	50.4	31.6
	48.7	51.8	16.4	126	160	28.6	50.5	20.9
<i>n</i> -АФМА	55.7	57.5	14.3	—	—	34.5	49.6	15.9
	10.4	12.74	33.06	124	155	2.0	25.7	72.3
	30.2	33.77	23.09	133	162	13.4	48.0	38.6
	40.1	44.62	18.53	—	—	22.5	51.3	26.2
	47.5	51.05	16.01	140	175	29.0	51.0	20.0
<i>o</i> -АФМА	70.9	73.21	8.12	—	—	56.3	37.8	5.9
	80.8	82.36	5.19	—	—	70.0	27.5	2.5
	91.5	92.23	2.22	—	—	86.2	13.3	0.5
	9.2	11.9	33.5	121	149	1.5	27.1	71.4
	27.8	31.7	24.0	129	159	9.9	51.1	39.0
<i>o</i> -АФМА	37.0	40.3	20.3	—	—	15.8	56.2	28.0
	48.2	50.2	16.3	139	173	23.5	56.6	19.9
	70.5	69.7	9.3	—	—	45.3	47.4	7.3
	80.3	78.9	6.3	—	—	58.3	37.5	4.2
	90.2	88.9	3.2	—	—	75.9	22.9	1.2

Кинетические кривые сополимеризации ФФМА и АФМА с ГМА при их различных мольных соотношениях и одинаковом суммарном количестве реагирующих мономеров, показывают, что с увеличением содержания ФФМА и АФМА в исходной смеси скорость реакции несколько повышается (рис. 1). Скорость сополимеризации *o*-ФФМА, *n*-ФФМА выше по сравнению с соответствующими изомерами АФМА при их одинаковом содержании в исходной смеси.

Для вычисления относительной активности мономеров был определен состав синтезированных сополимеров (табл. 2) и рассчитаны константы сополимеризации (табл. 3). Видно, что только при сополимеризации *o*-АФМА с ГМА r_1 и r_2 меньше единицы; для этой системы существует азеотропная точка при содержании *o*-АФМА в исходной смеси 60 мол. %. В остальных случаях

Таблица 3. Параметры сополимеризации арилметакрилатов (M_1) с ГМА (M_2)

M_1	r_1	r_2	r_1r_2
<i>n</i> -ФФМА	$\frac{1.2 \pm 0.071}{1.22 \pm 0.083}$	$\frac{0.91 \pm 0.035}{0.94 \pm 0.041}$	1.09
<i>o</i> -ФФМА	$\frac{1.03 \pm 0.021}{1.03 \pm 0.028}$	$\frac{0.87 \pm 0.014}{0.85 \pm 0.019}$	0.9
<i>n</i> -АФМА	$\frac{1.09 \pm 0.0032}{1.08 \pm 0.0064}$	$\frac{0.82 \pm 0.013}{0.84 \pm 0.026}$	0.89
<i>o</i> -АФМА	$\frac{0.83 \pm 0.0011}{0.82 \pm 0.0042}$	$\frac{0.71 \pm 0.0015}{0.74 \pm 0.019}$	0.59

Примечание. Константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитаны по методам Файнемана—Росса [15] (числитель) и Келена—Тюдеша [16] (знаменатель).

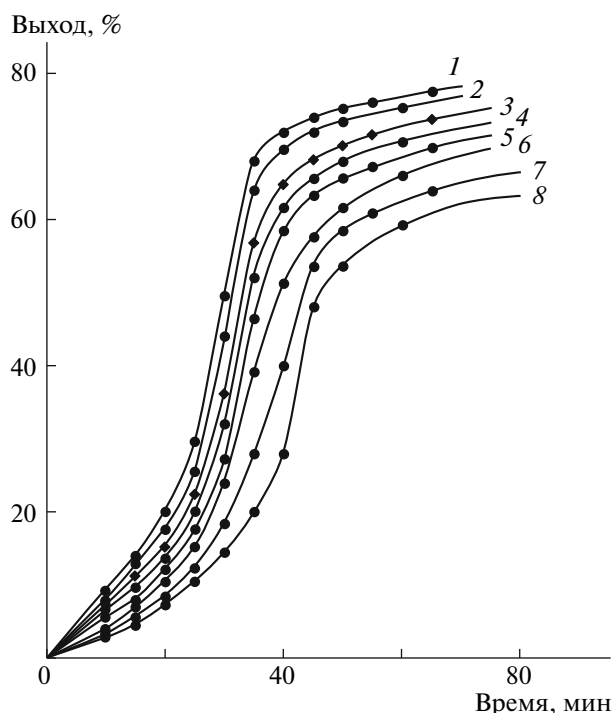


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров от продолжительности сополимеризации ГМА с *n*-ФФМА (1, 2), *o*-ФФМА (3, 4), *n*-АФМА (5, 6) и *o*-АФМА (7, 8) в массе при 80°C. Содержание мономеров в исходной реакционной смеси 20 (1, 3, 5, 7) и 10 мол. % (2, 4, 6, 8).

азеотропная точка отсутствует. Следует отметить, что активность ФФМА и АФМА в сополимеризации несколько выше, чем ГМА. Это может быть связано с большим эффектом сопряжения в арилметакрилатах по сравнению с ГМА.

При сополимеризации *o*-АФМА, *n*-АФМА и *o*-ФФМА с ГМА $r_1 r_2 < 1$, т.е. для данных систем имеет место тенденция к чередованию мономерных единиц в полимерной цепи, которая должна проявляться более заметно при сополимеризации *o*-АФМА с ГМА. Нами определена вероятность f образования каждой диады ($M_1 M_1$, $M_1 M_2$, $M_2 M_1$ и $M_2 M_2$) при сополимеризации арилметакрилатов (M_1) с ГМА (M_2) при их различном исходном соотношении по методу [17]. Полученные данные (табл. 2) показывают, что максимальная регулярность структуры сополимеров ГМА с *n*-ФФМА достигается при соотношении исходных мономеров 59.66 : 40.34, с *o*-ФФМА — 51.27 : 48.73, с *n*-АФМА — 52.47 : 47.53 и *o*-АФМА — 51.75 : 48.25.

Незначительное повышение скорости сополимеризации при увеличении концентрации арилметакрилатов (рис. 1), вероятно, обусловлено ростом содержания в реакционной смеси более активного мономера. При этом *o*- и *n*-АФМА медленнее реагируют с ГМА, чем *o*-ФФМА и *n*-ФФМА; константа сополимеризации у первых

арилметакрилатов также ниже. Это, по-видимому, связано с уменьшением активности ацетилфенилметакрилатного радикала вследствие понижения акцепторности ацетилфенильного заместителя из-за положительного мезомерного и индуктивного эффекта метильной группы ацетильного фрагмента.

Обнаружено, что скорость сополимеризации зависит от месторасположения формильных (или ацетильных) групп в фенильном заместителе: в случае *n*-изомеров она выше (рис. 1). Этот факт невозможно объяснить различным взаимодействием π -электронов *n*-ацето- или *n*-формилфенильных и *o*-ацето- или *o*-формилфенильных групп с π -электронами связи $C=C$ метакрилового фрагмента через неподеленную электронную пару кислородного мостика, так как это взаимодействие в обоих случаях приблизительно одинаковое. Вероятно, в *o*-изомерах заместители экранируют двойную связь мономера, препятствуя приближению к ней макрорадикала; такое экранирование в *n*-изомерах АФМА и ФФМА невозможно, вследствие чего их скорость сополимеризации выше [7, 12].

В табл. 2 также приведены температуры стеклования T_c и размягчения $T_{\text{размягч}}$ сополимеров. Они повышаются с увеличением в сополимерах доли АФМА (или ФФМА), что объясняется большей полярностью ацетил- или формилфенильных заместителей по сравнению с глицидными. Также обнаружено незначительное повышение T_c и $T_{\text{размягч}}$ для сополимеров АФМА по сравнению с сополимерами ФФМА, что возможно связано с участием водорода метильных групп ацетильного заместителя в межмолекулярном взаимодействии с карбонилем ацетильных групп типа [18] боковых привесок соседних макромолекул, приводящим к понижению сегментальной подвижности цепей.

Таким образом, в настоящей работе получены новые функциональные сополимеры АФМА и ФФМА с ГМА, изучена активность мономеров в сополимеризации и определена температура стеклования и размягчения сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wake L.V. Austral. OCCA Proc. News, 19 (1, 2). 15 (1982) // РЖХим. 1982. № 17. С. 397.
2. Bisjak Cl.P., Trojer Y., Lubbad S.H., Wieder W. // Chromatographia. A. 2007. V. 1154. № 1–2. P. 269.
3. Заявка 1182310 Япония // РЖХим. 12с536П. 1990.
4. Vijjaraghawan P.G., Reddy B.S.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 3. P. 1167.
5. Patel J.N., Dolia M.B., Patel M.B., Patel R.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. № 1. P. 439.
6. Vijayanand R.S., Kato S., Satokawa S., Kojima T. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 5. P. 2046.

7. Абдыев О.Б., Алиев А.Д., Мустафаев А.М., Муталлимова Н.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 8. С. 1559.
8. Vijayanand P.S., Penlidis A., Nanjundan S.J. // J. Macromol. Sci. A. 2003. V. 40. № 2. P. 125.
9. Берлин А.А., Попова Г.Л., Макарова Т.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 7. С. 962.
10. А.с. 1394660 СССР // Б.И. 1988.
11. А.с. 701998 СССР // Б.И. 1979. 45.
12. Абдыев О.Б. // Азерб. хим. журн. 2006. № 1. С. 157.
13. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. М.: МГУ, 1964.
14. King G. // Nature. 1949. V. 164. P. 706.
15. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 269.
16. Зильберман Е.Н., Новолокина Р.А. Примеры задач по химии высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1984.
17. Гиндин Л.М., Абкин А.Д., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. № 2. С. 177.
18. Макаридзе М.С., Кереселидзе Дж.А. // Georgia Chem. J. 2002. V. 2. № 1. С. 50.