

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ П-ЦИКЛОПРОПИЛСТИРОЛОВ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

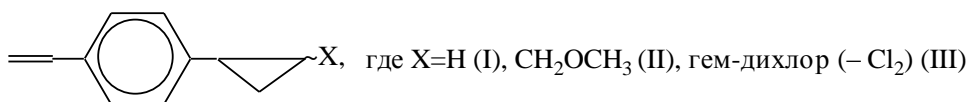
К.Г. Гулиев, Г.З. Пономарева, Ф.И. Гусейнова, Т.Н. Гусейнова

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, г.Сумгайыт

В литературе опубликовано большое количество работ по синтезу и применению реакционноспособных мономеров, содержащих трехчленный углеродный цикл и другие различные заместители [1-3].

Особый интерес в химии и технологии полимеров представляют сополимеры на основе производных циклопропилстиролов, являющихся новым классом соединений, обладающих комплексом разнообразных ценных свойств [4, 5], проявляющихся в более высокой степени по сравнению с существующими производными полистирола, в частности, фоточувствительностью [6].

Данная работа посвящена исследованию сополимеризации п-(2-функциональнозамещенных)циклопропилстиролов общей формулы:



с метилметакрилатом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные мономеры 2-замещенные п-циклопропилстиролы синтезировали по методике [7, 8]. Сополимеризацию осуществляли ампульным методом в атмосфере азота при 70°C. В качестве инициатора использовали ДАК в количестве 0.1% от суммарной массы мономеров.

Конверсия не превышала 10%. Синтезированные сополимеры выделяли и очищали переосаждением из хлороформа в метанол.

После повторного переосаждения в тех же условиях сополимеры сушили в вакууме при 40°C до постоянного веса. УФ-спектры снимали на спектрофотометре М-80.

Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа и химического анализа функциональных групп. Характеристическую вязкость сополимеров определяли на вискозиметре Оствальда в бензоле при 20°C.

Расчет констант относительной активности мономеров в сополимеризации проводили по методу Файнемана-Росса [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные п-(2-функциональнозамещенные)циклопропилстирольные мономеры, помимо функциональных заместителей у циклопропанового кольца, содержат полимеризационноспособную двойную связь и напряженный трехчленный цикл.

Процесс сополимеризации протекает по С=C связи винильной группы. Циклопропановое кольцо в этих условиях не претерпевает раскрытие, о чем свидетельствуют спектральные данные, полученные при изучении структуры сополимеров.

При сопоставлении ИК-спектров мономеров I-III и сополимеров с метилметакрилатом на их основе были обнаружены полосы поглощения при  $1710\text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания карбонильной группы. К валентнодеформационным колебаниям бензольного ядра принадлежат полосы поглощения при  $1610, 1580, 1500$  и  $1450\text{ см}^{-1}$ , находящиеся в спектрах сополимеров, полученных на основе мономеров I-III.

Полосы поглощения в области  $1040\text{-}1045\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к циклопропановой группе, наблюдались в ИК-спектрах как мономеров, так и сополимеров.

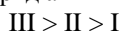
Спектральные изменения, наблюдаемые в ИК-спектрах сополимеров, а именно, отсутствие полос поглощения в области  $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ ,  $1650\text{ см}^{-1}$ , относящихся к валентным и деформационным колебаниям двойной связи, указывают на протекание полимеризации за счет раскрытия двойной связи винильной группы.

Для оценки полимеризационной активности функциональнозамещенных циклопропилстиролов I-III были рассчитаны значения констант относительной активности мономеров и параметры Q-е схемы Алфрея-Прайса (табл.1).

Видно, что мономеры с различными заместителями обладают различной активностью в реакциях сополимеризации с метилметакрилатом.

Принимая во внимание данные табл., можно сказать, что признаки влияния заместителей выражены тем сильнее, чем более электроноакцепторнее заместитель.

По значениям констант сополимеризации, приведенным в табл.1, замещенные циклопропилстиролы образуют следующий ряд активности:



Такое расположение мономеров в ряду активности связано с влиянием заместителя на винильную группу через трехчленный цикл и фенильное ядро, увеличивающим сопряженность всей молекулы мономеров II и III. Сравнительно меньшая активность мономера I связана с отсутствием заместителя у циклопропанового кольца и, следовательно, нет дополнительного эффекта сопряжения.

При рассмотрении УФ-спектров этих мономеров полосы поглощения смещаются в длинноволновую область в следующей последовательности: 275 (I), 290 (II), 295 (III), что подтверждает факт влияния заместителей на сопряженность молекулы мономера. Значения произведения  $r_1 \cdot r_2 < 1$  (табл.1) указывают на относительную склонность мономерных звеньев к чередованию. Наличие в синтезированных сополимерах светочувствительных групп (циклопропановой, карбонильной) и хлорных атомов должно придавать этим соединениям высокую фоточувствительность. В результате проведенных исследований по изучению свойств этих соединений установлено, что они действительно фоточувствительны. Значения фоточувствительности приведены в табл. 1.

Из табл.1 видна также зависимость фоточувствительности сополимера от природы заместителя. Данное исследование наглядно показывает перспективность использования этих соединений в качестве негативных фоторезистов.

Установлено также, что фоточувствительность этих сополимеров увеличивается с увеличением содержания в них звеньев мономеров I-III.

Наличие в сополимере в боковой цепи указанных заместителей обуславливает и его оптическую активность. Таким образом, синтезированные полициклопропилстиролы представляют собой материалы для дальнейших исследований с целью создания на их основе

фоточувствительных и оптических материалов с хорошими литографическими характеристиками.

Таблица 1. Сополимеризация мономеров I – III ( $M_1$ ) с метилметакрилатом ( $M_2$ ).

Состав, мол. %				Фоточувствительность, ф, см <sup>2</sup> /Дж	Сополимеризационные параметры				
Исходная смесь		Сополимер			$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$\Gamma_1$	$e_1$
$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$						
– Н									
90	10	90.32	9.68	26.1	1.0	0.65	0.65	0.88	-0.256
75	25	76.58	23.45						
50	50	54.75	45.25						
25	75	31.03	68.97						
10	90	13.04	86.96						
– CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>									
90	10	90.59	9.41	28.3	1.0 3	0.62	0.64	0.94	-0.267
75	25	77.22	22.78						
50	50	55.56	44.44						
25	75	31.97	68.03						
10	90	13.79	86.21						
– Cl <sub>2</sub>									
90	10	91.78	8.22	36.5	1.2	0.55	0.66	1.04	-0.244
75	25	79.59	20.41						
50	50	58.7	41.3						
25	75	34.21	65.79						
10	90	15.97	84.03						

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яновская Л.А., Домбровская В.А., Хусид А.Х. Циклопропаны с функциональными группами. М.: Наука. 1980. 223с.
2. Гулюкина Н.С., Варакута А.В., Белецкая И.П. /Изв.АН.Сер.хим. 2007. № 3. С.1820.
3. Касрадзе В.Г., Гилязетдинова И.И., Курковинец О.С. и др. /ЖОРХ. 2007. Т. 43. вып. 6. С. 838.
4. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. /Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49, № 8. С. 1577.
5. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. /Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. вып. 3. С. 497.
6. А.с. СССР 622036. Б.И. 1978. № 32. С. 144.
7. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Назаралиев Х.Г. /Азерб. хим. журн. 2002. № 3. С.45.
8. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки.2003. №1. С. 40.
9. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия. 1972. 415 с.

