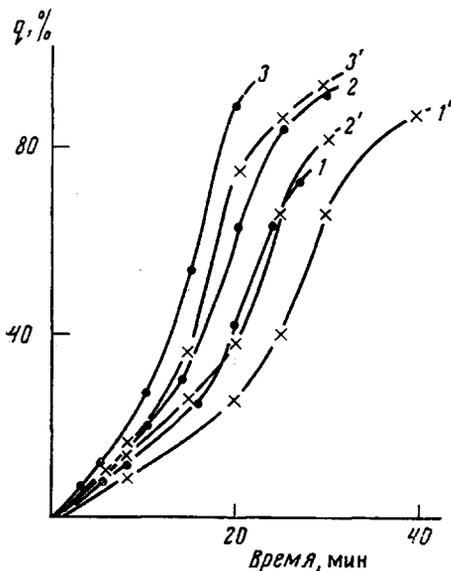


ний был выбран как мономер, который по структуре наиболее олизок к исследуемому ФФМА.

ФФМА и АФМА синтезировали из хлорангидрида метакриловой кислоты и соответствующего фенола в присутствии пиридина. Мономеры очищали перекристаллизацией из смеси диэтилового эфира и пентана. ФФМА, т. пл. 22,0–22,5°. Найдено, %: С 69,39; Н 5,21. Вычислено, %: С 69,47; Н 5,26. ИК-спектр  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1740 (С=О сложноэфирной группировки); 1701 (С=О альдегидной группировки); 1635 (С=C); 1380–1365 ( $\text{CH}_3$ ). Спектр ПМР  $\delta$ , м.д.: 1,08 (с, 3Н,  $\text{CH}_3$ ); 4,84; 5,36 (д, 2Н,  $\text{CH}_2$ ); 6,30; 6,94 (н.к, 4Н,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9,00 (с, Н, С(О)Н). АФМА, т. пл. 90,5–92,0° (по лит. данным, т. пл. 91,0–92,5° [3]). Радикальную сополимеризацию проводили в блоке и в растворе в запаянных ампулах при  $343 \pm 0,01$  К в присутствии ДАК (1% от веса мономеров). Сополимеры высаждали из хлористого метилена в пентан или метанол. Вязкость растворов измеряли в бензоле при  $298 \pm 0,5$  К в вискозиметре Уббелюде. Анализ функциональных групп проводили методом ИК-спектроскопии для ФФМА по полосе



Зависимость конверсии от продолжительности реакции сополимеризации ММА с ФФМА (1–3) и ММА с АФМА (1'–3'). [ФФМА]=5 (1), 10 (2) и 20 мол.% (3); [АФМА]=5 (1'), 10 (2') и 20 мол.% (3')

АФМА с ММА при изученных составах реакционной смеси. Этот факт, по-видимому, обусловлен более высоким значением дипольного момента формилзамещенного мономера.

Данные о реакционной способности мономеров при сополимеризации ФФМА и АФМА с ММА и стиролом, значения  $Q$  и  $e$  для замещенных фенилметакрилатов приведены в табл. 3. Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  исследуемых мономеров с ММА и стиролом рассчитаны по методу Файнемана – Росса [5].

Из полученных результатов следует, что активности ФФМА и АФМА в условиях радикальной сополимеризации по отношению к ММА и стиролу близки. Соответственно близки рассчитанные значения параметров  $Q$  и  $e$  для обоих мономеров, т. е. в указанных условиях альдегидная группа и ацетогруппа оказывают практически одинаковое влияние на активность двойной связи.

Следует отметить, что при повышении содержания ФФМА в реакционной смеси мономеров более 30% сополимеризация мономера как с ММА,

$\nu=1600$   $\text{см}^{-1}$  колебания замещенного бензольного кольца, для АФМА – по полосе  $\nu=1655$   $\text{см}^{-1}$  колебания карбонильной группы. Для градуировки использовали метод амперометрического титрования альдегидных групп с гидроксиламином солянокислым в растворе ДМФА аналогично [4].

Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и 2. Кинетические кривые, характеризующие сополимеризацию исследуемых мономеров с ММА, представлены на рис. 1.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что скорости сополимеризации зависят от состава исходной смеси мономеров, при возрастании концентраций АФМА и ФФМА в реакционной смеси скорость сополимеризации этих мономеров с ММА увеличивается. Скорость сополимеризации ФФМА с ММА несколько выше по сравнению со скоростью реакции

Результаты сополимеризации АФМА с ММА при 343 К

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Конверсия, %	Содержание функциональных групп в сополимере, мол. %	[η], дл/г
АФМА	ММА			
5	95	8,8	8,9	0,54
5	95	87,5	5,6	0,65
10	90	8,4	16,2	0,47
10	90	65,0	11,1	0,68
20	80	11,6	25,5	0,53
20	80	92,7	20,1	0,72
30	70	13,6	37,5	0,49
20 *	80	21,8	22,5	0,51

\* Сополимеризацию проводили в растворе в диоксане (50 вес. %).

Таблица 3

Константы сополимеризации ФФМА ( $M_2$ ) и АФМА ( $M_2$ ) с ММА ( $M_1$ ) и стиролом ( $M_1$ )

$M_2$	$M_1$	$r_1$	$r_2$	$Q_2$	$e_2$
АФМА	ММА	0,50	0,70	2,28 *	1,42
АФМА **	ММА	0,47	0,67	2,41	1,47
ФФМА	ММА	0,43	0,90	2,53	1,37
АФМА ***	Стирол	0,15	0,49	1,82	0,82
ФФМА	Стирол	0,27	0,50	1,20	0,61

\* Расчет  $Q_2$  и  $e_2$  проводили, приняв для стирола  $Q_1=1,00$ ,  $e_1=-0,80$ ; для ММА  $Q_1=0,74$ ,  $e_1=0,40$  [6].

\*\* Данные из работы [2].

\*\*\* Данные из работы [3].

так и со стиролом в блоке приводит к гелеобразованию даже при небольших конверсиях (выше 20%). В случае сополимеризации АФМА с указанными мономерами в таких же условиях получают растворимые сополимеры с высокими выходами.

Такое специфическое поведение ФФМА в условиях радикальной сополимеризации в блоке с ММА и стиролом по сравнению со схожим строением и активности АФМА можно объяснить реакционной способностью альдегидной группы в условиях радикальной сополимеризации.

Присутствие растворителя значительно снижает эффективность реакции передачи цепи. В этих условиях оказывается возможным получить растворимые сополимеры с высоким выходом. Так, при сополимеризации ФФМА (до 50 мол. % в исходной смеси) с ММА в растворе диоксана удастся получить растворимые сополимеры с выходом 80–90% и характеристической вязкостью 0,40–0,50 дл/г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Szumilewicz J., Polowinski S. // Makromolek. Chem. 1980. В. 181. № 1. С. 105.
2. Katachi M., Liaw D. J., Nozakura Sh. // Polymer J. 1978. V. 10. № 6. Р. 641.
3. Otsu T., Ito T., Fujii Y., Imoto M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. № 1. Р. 204.
4. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. 2-е изд. М., 1967. С. 454.
5. Fineman M., Ross S. D. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. № 3. Р. 269.
6. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 372.

Белорусский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
22.II.1987