

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 9, с. 1461–1471

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547(538.141+39)

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ФТАЛИДОВ<sup>1</sup>

© 2000 г. Ю. И. Пузин\*, А. Е. Егоров\*\*,  
Е. А. Хатченко\*\*, Г. А. Кириллов\*, Р. Х. Кудашев\*\*,  
В. А. Крайкин\*\*

\*Уфимский государственный нефтяной технический университет  
450062 Уфа, ул. Космонавтов, 1

\*\*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 69

Поступила в редакцию 04.10.1999 г.  
Принята в печать 06.03.2000 г.

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии фталидов разной структуры. Показано, что фталиды, содержащие атомы галогенов, являются передатчиками цепи; определены значения констант передачи цепи на них. Обнаружено, что присутствие в молекуле атома хлора, непосредственно связанного с атомом углерода фталидного цикла, приводит к существенному росту значения константы передачи цепи. Показано, что фталиды, содержащие подвижные атомы водорода, могут участвовать как в процессах передачи цепей, так и в формировании инициирующих систем с инициатором. Обсужден механизм участия фталидов в процессе полимеризации. Обнаружено, что блоки ПММА флуоресцируют, а некоторые и фосфоресцируют в видимой части спектра при УФ-освещении, а растворы ПММА в концентрированной серной кислоте интенсивно окрашиваются.

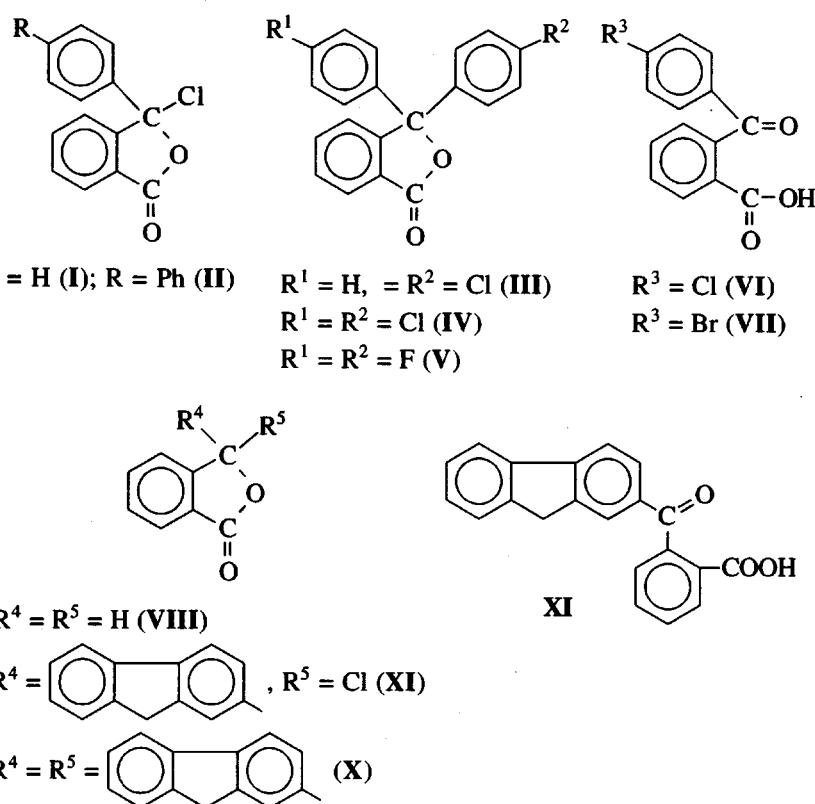
В настоящее время активно исследуют процессы перехода недопированных полимеров в высокопроводящее состояние. В качестве объектов таких исследований наибольший интерес привлекают фталидсодержащие полимеры [1, 2]. Но их синтезируют методами поликонденсации, и часто их пленкообразующие свойства недостаточны. Полиакрилаты, в частности ПММА, лишены таких недостатков, поэтому введение фталидсодержащих соединений в макромолекулы ПММА представляет как научный, так и практический интерес.

Введение фталидов в полимерную молекулу методами радикальной полимеризации можно

осуществить их вовлечением в реакции передачи цепи или инициирования полимеризации. В этой связи особый интерес вызывают фталидсодержащие соединения, содержащие в молекуле атомы галогенов и(или) подвижные атомы водорода, так как С–Н-кислоты участвуют как в формировании окислительно-восстановительных инициирующих систем с ацил(ароил)пероксидами, так и в процессах передачи цепи [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования полимеризации MMA и стирола в присутствии фталидов, содержащих галогены (соединения I–VII, IX), подвижные атомы водорода (фталиды VIII–XI), а также некоторые свойства полученных полимеров.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33322).

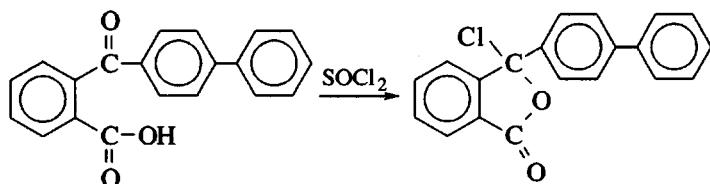


## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА очищали от стабилизатора встряхиванием с 5–10%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{CaCl}_2$  и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с  $T_{\text{кип}} = 42^\circ\text{C}/13.3 \text{ кПа}$ .

ДАК многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы.

Соединение I получали по методике [4], III–VII синтезировали и очищали, как в работе [5]. Соединение II в литературе не описано. Его получали по схеме



В двугорлую колбу на 1 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 180 г *ортого*-(4'-фенилбензоил)бензойной кислоты, 900 мл хлористого тионила, 4 капли пиридиния. Смесь в колбе кипятили 4 ч (температура в бане 90–95°C). Затем при этой же температуре отгоняли непрореагировавший хлористый тионил, вначале при атмосферном давлении, за-

тем в вакууме водоструйного насоса с защитой от паров воды хлоркальциевой трубкой, а затем в вакууме масляного насоса. Хлорангидрид *ортого*-(4-фенилбензоил)бензойной кислоты выделяется в виде белой комковатой массы. После трех перекристаллизаций из абсолютированного бензола (2 первые кристаллизации – с углем) и сушки при 100°C в вакууме получают 148 г (77%) хлорангид-

рида *ортото*-(4-фенилбензоил)бензойной кислоты с  $T_{\text{пл}} = 167.5\text{--}168.5^\circ\text{C}$ .

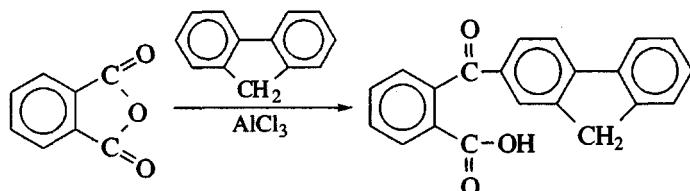
Найдено, %: C 74.60; H 4.22; Cl 10.90.

Для  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$

вычислено, %: C 74.89; H 4.08; Cl 11.06

Масс-спектр ( $z/e$ ): 321  $\text{M}^+$ . ИК-спектр ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ): 1785 (C=O фталидного цикла).

Фталид VIII использовали товарный, перед применением очищали перекристаллизацией из метанола,  $T_{\text{пл}} = 73^\circ\text{C}$ . Фталиды IX, X синтезировали и очищали по методике [4]. Соединение XI получали по следующей схеме:



В двугорлую колбу на 1 л, снабженную рамочной мешалкой, загружали 89 г фталевого ангидрида, 160 г хлорида алюминия и 350 мл тетрахлорэтана. Суспензию нагревали до  $55^\circ\text{C}$ , через 1 ч перемешивания при этой температуре смесь охлаждали до комнатной температуры и засыпали 150 г флуорена. Смесь при перемешивании нагревали до  $60^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 1 ч. Охлажденную до  $20^\circ\text{C}$  реакционную массу выгружали в смесь 1 кг льда и 50 мл концентрированной соляной кислоты. Продукты разложения помещали в колбу на 2 л и отгоняли с водяным паром тетрахлорэтан. Через 6–8 ч в колбе образуется коричневая смолообразная масса, при охлаждении хрупкая. После охлаждения и промывки водой измельченную смолу при перемешивании растворяли в щелочном растворе (23 г KOH в 300 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ), в образовавшийся коричневый раствор засыпали 10 г активированного угля, через 20 мин перемешивания раствор фильтровали от угля и подкисляли соляной кислотой до  $\text{pH } 2\text{--}3$ . Выпавший *ортото*-(карбоксибензоил)флуорен отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, этанолом, 10 ч сушили в вакууме при  $100^\circ\text{C}$ . Выход 100 г (50%). После трех перекристаллизаций из уксусной кислоты, промывки водой и сушки при  $100^\circ\text{C}$  10 ч в вакууме получили 65 г *ортото*-(карбоксибензоил)флуорена с  $T_{\text{пл}} = 228\text{--}230^\circ\text{C}$  (по лит. данным [5]  $T_{\text{пл}} = 227\text{--}230^\circ\text{C}$ ).<sup>2</sup>

Фталиды II, IV, V, VIII–XI ограниченно растворимы в MMA.

Кинетику полимеризации в массе изучали дилатометрическим методом [6]. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ .

Характеристическую вязкость бензольных растворов ПММА измеряли в видоизмененном

<sup>2</sup> Нами использована ранее не опубликованная методика.

вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ . Образцы полимеров для этого получали на начальных степенях превращения мономера в полимер (до 5%), дважды переосаждали из бензольных растворов в гексан, сушили в вакууме до постоянной массы при  $40^\circ\text{C}$ . Молекулярную массу ПММА рассчитывали из соотношения

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где  $K = 0.94 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.76$ .

Относительные константы передачи цепи на фталиды  $C_s$  определяли по уменьшению средней степени полимеризации в их присутствии, исходя из наклона прямых, по уравнению

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n_0}} + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

Здесь  $P_n$  и  $P_{n_0}$  – средние степени полимеризации в присутствии и в отсутствие добавки соответственно;  $[S]$  и  $[M]$  – концентрации добавки и мономера.

УФ-спектры сернокислотных растворов ПММА регистрировали на приборе "UV-VIS-NIR 3100" фирмы "Shimadzu".

Спектры люминесценции и фосфоресценции записывали на спектрофлуориметре MPF-4 фирмы "Hitachi".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Галоидсодержащие фталиды I–VII

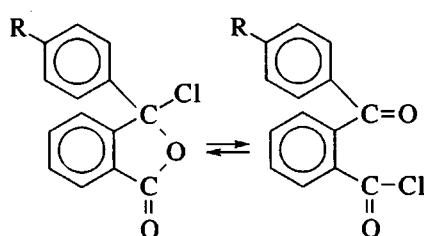
Обнаружено, что при полимеризации, инициированной ДАК, фталидсодержащие соединения I–VII практически не влияют на начальную скорость полимеризации  $w_0$  и свойствами сильных

Таблица 1. Полимеризация MMA при 60°C, инициированная ДАК, в присутствии фталидов I–VII

Соединение	Концентрация инициатора $[I]_0 \times 10^3$ , моль/л	Концентрация фталида $[S]_0 \times 10^3$ , моль/л	Скорость полимеризации $w_0 \times 10^3$ , моль/л мин	Степень полимеризации $P_n \times 10^{-3}$
I	3.65	0	13.25	3.80
		167	13.12	3.25
		250	13.07	1.21
		500	13.16	1.00
II	3.65	10.0	12.70	3.21
		20.0	12.97	2.73
		30.0	13.15	2.43
III	3.65	120	13.15	3.65
		240	13.19	3.04
		480	13.31	2.34
IV	3.65	10.0	12.30	3.61
		25.0	12.16	3.27
		43.0	12.40	2.99
V	3.65	4.4	12.43	3.73
		9.9	12.63	3.63
		23.4	13.17	3.48
VI	2.00	0	9.20	6.52
		100	9.57	6.49
		417	9.53	6.39
VII	2.00	100	9.31	6.49
		150	9.26	6.46

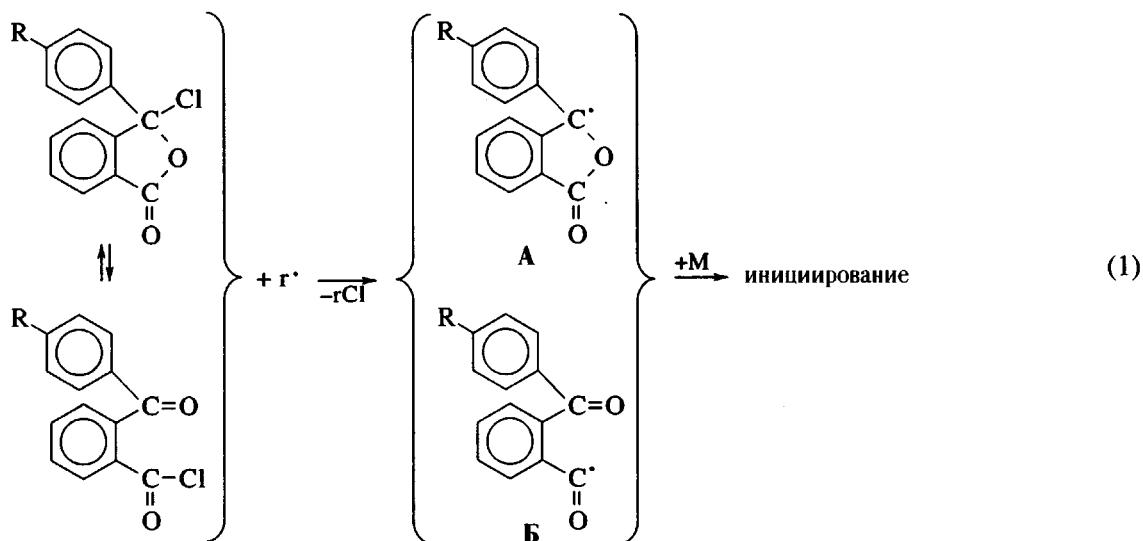
ингибиторов не обладают (табл. 1). В присутствии соединений II, IV–VII лишь незначительно меняется скорость полимеризации (до 7%), однако при повышении их концентрации скорость процесса приближается к исходному значению. При этом средняя степень полимеризации заметно понижается (табл. 1). Слабое влияние фталидов I–VII на  $w_0$  и значительное – на степень полимеризации  $P_n$  позволяет предположить, что эти соединения являются главным образом передатчиками цепей. Значения относительных констант передачи цепи на исследованные фталиды при полимеризации MMA (60°C) следующие ( $C_s \times 10^2$ ): 1.44 (I); 4.49 (II); 0.67 (III); 1.22 (IV); 0.93 (V); 0.0060 (VI); 0.0082 (VII). Как передатчики цепи все изученные соединения гораздо активнее, чем бензол, хлор- или фторбензол [7, 8].

Значения  $C_s$  для соединений I и II близки друг к другу и заметно выше, чем для соединений III–VII. Это может быть вызвано повышенной активностью атома хлора. Установлено [9, 4], что для химических превращений хлорфталидов характерна двойственная реакционная способность, связанная с их существованием в двух формах – циклической и раскрытой:



Способность атома хлора к миграции, а также более высокая активность хлорангидридов кислот в реакциях передачи цепи, чем у ароматических

соединений, позволяет предположить следующую схему процесса передачи цепи на соединения I и II:

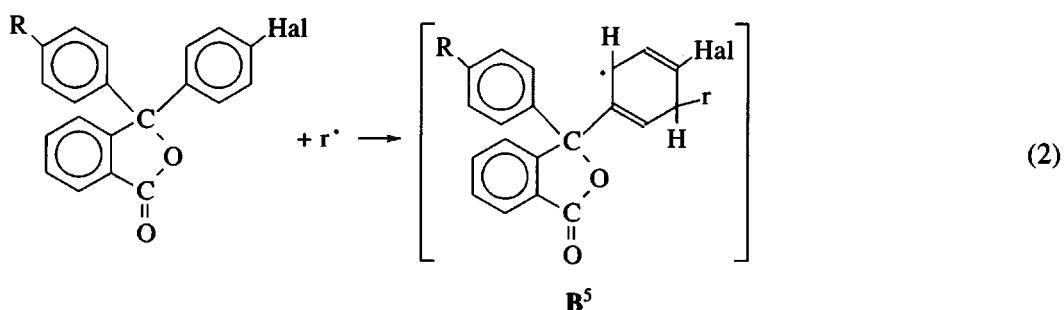


Радикал А (в отличие от Б) должен быть несколько менее активен в реакциях роста цепей вследствие дополнительной стабилизации ароматическим заместителем R. Для соединения II наличие дифенильного заместителя (R = Ph) обуславливает более значительную стабилизацию<sup>3</sup> радикала А, что является причиной некоторого понижения  $w_0$  в присутствии фталида II, а также более высокого значения  $C_s$  на него.

Соединения III–VII не являются псевдохлорангидридами карбоновых кислот и не имеют подвижного атома галогена. Значения  $C_s$  для них

ниже, чем в случае I и II, но передача цепи протекает на них гораздо активнее, чем на фтор- или хлорбензолы.

Известно [8], что передача цепи на галоидароматические соединения чаще всего не затрагивает связь C–Hal. С другой стороны, наличие нескольких ароматических заместителей у третичного атома углерода облегчает разрыв связи последнего с ароматическим кольцом. Тогда процесс передачи цепи на фталиды III–VII можно представить следующим образом:<sup>4</sup>

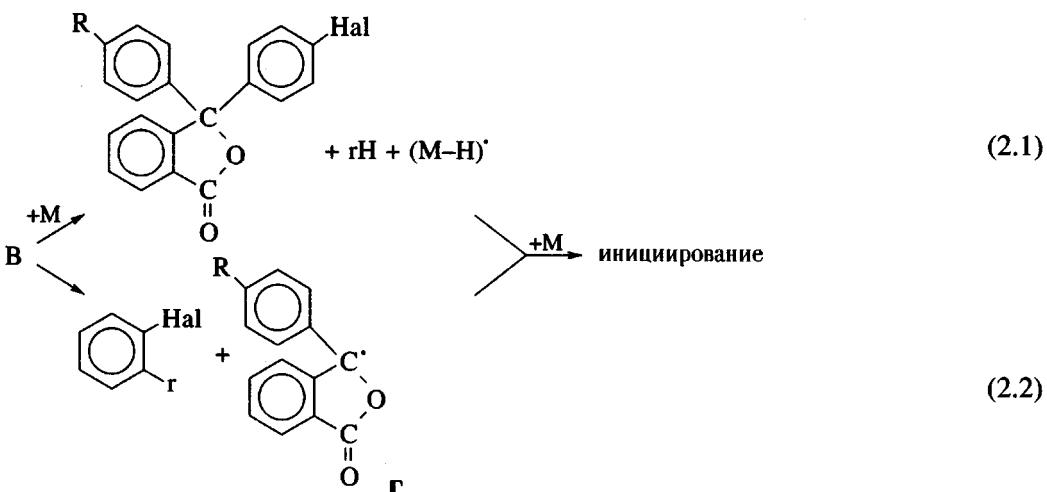


(R = H; Hal; Hal = Cl; F).

<sup>3</sup> В пользу этого свидетельствует, например, большее сродство дифенила к радикалу, чем бензола [8].

<sup>4</sup> Передача цепи на VI и VII затрагивает ароматическое кольцо, непосредственно связанное с атомом галогена.

<sup>5</sup> Орто-положение подвергается радикальной атаке с большей вероятностью [8].



Направление (2.1) отражает общепринятый механизм передачи цепи на галоидсодержащие ароматические соединения [6, 8]. Однако в случае фталидов III–V разрыв связи третичного атома углерода представляется весьма вероятным (направление (2.2)), так как образующийся радикал Г стабилизирован ароматическими заместителями<sup>6</sup>, а миграция второго заместителя у четвертичного атома фталидного цикла отмечена многими исследователями [4, 9].

На возможность протекания процесса передачи цепи по направлению (2.2) указывает присутствие фталидных групп в молекуле ПММА. Действи-

<sup>6</sup> Структуры А и Г имеют похожее строение.

**Таблица 2.** Окрашивание сернокислотных растворов ПММА, полученного в присутствии фталидсодержащих соединений

Соединение	Длина волны поглощения $\lambda$ , нм	Цвет раствора
I	402	Желтый
II	307	Светло-желтый
III	318, 441	Желтый
IV	307, 481	Желтый
V	326, 455	Лимонно-желтый
VIII	322	Не окрашен в видимой части спектра
IX	307, 396, 488, 509	Вишнево-красный
X	312, 456, 581	Синий
XI	322, 395, 509	Вишневый

вительно, растворы полимеров, полученных в присутствии соединений III–V<sup>7</sup>, в концентрированной  $H_2SO_4$  приобретают яркую окраску (табл. 2), что характерно для фталидов [2].

Соединения VI и VII содержат только галоидароматические фрагменты, и других центров передачи цепи в молекулах нет. Действительно, значения  $C_s$  на них и на хлорбензоле<sup>8</sup> одного порядка [8]. Это значит, что передача цепи с участием этих соединений осуществляется по схеме (2.1) и не приводит к включению их молекул в полимерные цепи. Данный факт подтверждается тем, что растворы ПММА, полученного в их присутствии, в конц.  $H_2SO_4$  не имеют цвета, хотя растворы VI и VII в серной кислоте ярко окрашены.

Значение  $C_s$  для соединения III, содержащего одну хлорфенильную группу, меньше, чем для фталида IV с двумя такими группами. Это связано, видимо, с относительным повышением электронной плотности на бензольном кольце вследствие положительного мезомерного эффекта атома хлора, что облегчает радикальную атаку по кольцу. Аналогичный эффект атома фтора меньше [10], поэтому соединение V вступает во взаимодействие с радикалом слабее, что и проявляется в понижении величины  $C_s$ .

Следовательно, для введения фталидсодержащих фрагментов в молекулу полимера предпочтительным является использование фталидов, содержащих атомы галогенов (лучше бром, хлор, чем фтор), непосредственно связанных с углеродом фталидного цикла.

<sup>7</sup> Как и полимеров, полученных в присутствии соединений I, II.

<sup>8</sup> Значения  $C_s$  для хлор- и бромбензола близки между собой [8].

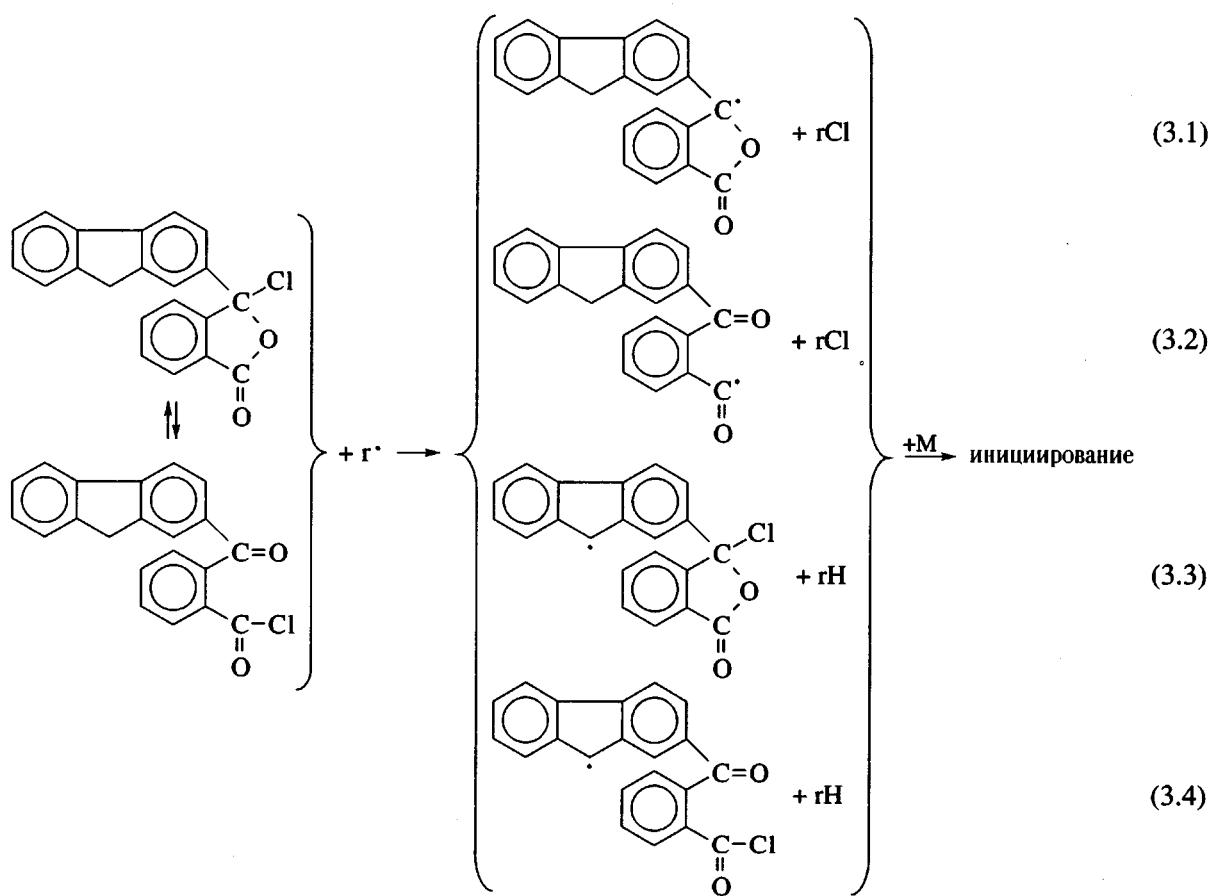
*Фталиды, содержащие подвижные атомы водорода (VIII–XI)*

Если в качестве инициатора использовать ДАК, то в присутствии фталида VIII скорость полимеризации сначала несколько понижается, а затем увеличивается, не достигая, однако, исходного значения, наблюдаемого в отсутствие соединения VIII (в исследованном интервале концентраций VIII) (табл. 3). При этом степень полимеризации меняется симбатно скорости, что указывает на возможное участие VIII в инициировании полимеризации [6, 8]. В таком случае оценить участие соединения в процессе передачи цепи не представляется возможным.

Если же в качестве инициатора использовать пероксид бензоила, то введение соединения VIII приводит к росту скорости полимеризации  $w_0$ , сопровождающимся сначала падением, а затем ростом степени полимеризации  $P_n$  (табл. 3). Симбатное изменение  $w_0$  и  $P_n$  при повышении концентрации VIII означает, что фталид участвует в формирова-

нии окислительно-восстановительной инициирующей системы с пероксидом бензоила.

Присутствие фталида IX в полимеризующемся MMA приводит (если инициатор ДАК) к некоторому повышению  $w_0$  и значительному падению  $P_n$  (табл. 3). Видимо, фталид IX участвует и в инициировании полимеризации, и в процессе передачи цепи, но последнее преобладает. Понижение молекулярной массы ПММА при повышении концентрации соединения IX позволило оценить величину относительной константы передачи цепи  $C_s$  на этот фталид:  $C_s = 0.190$ . Данный факт означает, что фталид IX весьма активен как передатчик цепи. Для сравнения, в табл. 3 приведены данные по полимеризации в присутствии фталида I. Видно, что хлорфталид, не содержащий флуореновых групп, не влияя на  $w_0$ , понижает  $P_n$ , участвуя в процессе передачи цепи с  $C_s = 0.0144$ . Учитывая это, а также схему (1), можно предположить, что процесс передачи цепи на соединение IX протекает следующим образом:



Казалось бы, введение во фталид флуоренового фрагмента должно приводить к появлению но-

вого, и довольно активного, центра передачи цепи. Так, значение  $C_s$  на флуорен при полимеризации

Таблица 3. Данные по полимеризации мономеров при 60°C в присутствии фталидов

Соединение	Мономер	Инициатор	Концентрация инициатора [ $I_0 \times 10^3$ , моль/л]	Концентрация соединения [ $S_0 \times 10^3$ , моль/л]	Скорость полимеризации $w_0 \times 10^3$ , моль/л мин	Степень полимеризации $P_n \times 10^{-4}$
VIII	MMA	ДАК	1.0	0	5.42	0.63
				0.25	4.60	1.59
				0.50	4.47	1.65
				0.75	4.41	1.81
				1.00	4.58	1.71
				1.50	4.75	1.57
	MMA	Пероксид бензоила	1.0	0	4.11	1.43
				0.25	4.77	1.24
				0.50	6.11	1.26
				0.75	7.19	1.29
IX	MMA	ДАК	1.0	1.00	9.64	1.34
				1.50	12.33	1.39
	MMA	Пероксид бензоила	1.0	7.5	6.00	0.24
				15.0	5.85	0.21
				15.0	4.07	1.11
IX	Стирол	ДАК	3.65	15.0	4.03	1.74
				0	2.72	0.31
				10.00	2.74	0.13
III	MMA	ДАК	3.65	24.90	2.81	0.05
				0	13.25	0.38
				167	13.12	0.33
				250	13.07	0.12
				500	13.16	0.10
X	MMA	ДАК	1.0	2.73	6.46	1.09
				5.45	6.04	0.93
				10.90	6.05	0.84
	MMA	Пероксид бензоила	1.0	2.73	4.50	0.91
				5.45	5.92	1.00
				10.90	7.84	1.12
	Стирол	ДАК	3.65	5.76	2.82	0.21
				11.55	2.80	0.16
				23.10	2.84	0.13
XI	MMA	ДАК	1.0	3.22	6.55	1.12
				6.43	6.22	0.94
	MMA	Пероксид бензоила	1.0	3.22	4.30	1.05
				6.43	5.31	1.07

стирола ( $60^{\circ}\text{C}$ ) равно 0.075, что в 4170 раз выше, чем на бензол [6]. Но фталид XI, в отличие от IX, содержит лишь флуореновый фрагмент. Присутствие соединения XI в полимеризующемся MMA приводит к заметному росту  $w_0$  и симбатному изменению  $P_n$ , что, как уже отмечено, означает участие соединения в формировании окисительно-восстановительных инициирующих систем.<sup>9</sup> Следовательно, соединения, содержащие флуореновые фрагменты, преимущественно участвуют во взаимодействии с инициатором. Видимо, это связано с подвижностью атомов водорода группы  $\text{CH}_2$ .

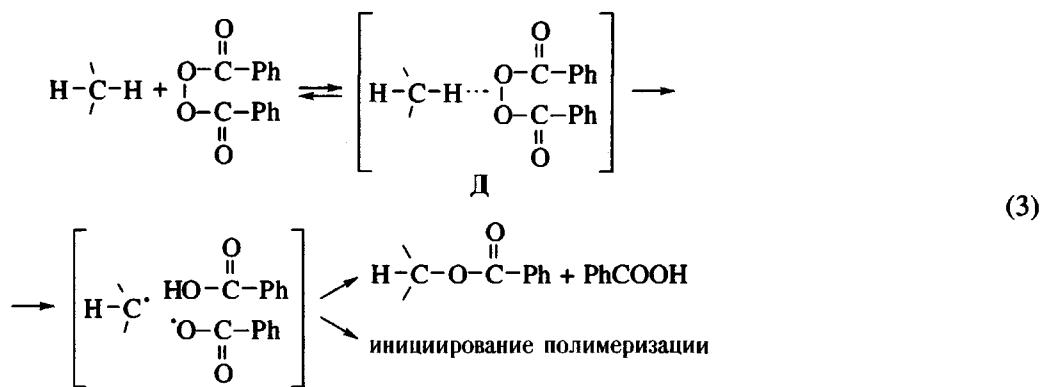
Значит, если выдвинутые предположения верны, то фталид X, содержащий два флуореновых заместителя у четвертичного атома углерода, должен вызывать наиболее значительный рост  $w_0$  среди исследованных соединений и быть малоактивен как передатчик цепи. Именно это и наблюдается в действительности (табл. 3).

Ранее нами показано [12, 13], что соединения, содержащие подвижные атомы водорода, активно взаимодействуют с пероксидным или азо-ини-

циатором с образованием окисительно-восстановительных инициирующих систем. При этом отмечено и влияние мономера на инициирование: MMA усиливает, а стирол – понижает взаимодействие. В случае фталидов это также отмечается (табл. 3). При повышении концентрации соединений IX или X скорость полимеризации стирола меняется незначительно, а степень полимеризации ПС сильно уменьшается. Это значит, что в данном случае указанные соединения проявляют себя как передатчики цепи, что позволило рассчитать значения относительных констант передачи  $C_s$  на них: 0.532 и 0.170 ( $60^{\circ}\text{C}$ ) для соединений IX и X. Важно, что значение  $C_s$  для X почти равно удвоенному значению  $C_s$  для флуорена (0.075).

Сравнение величин  $C_s$  для фталидов IX и X подтверждает вывод о том, что наиболее активной связью, участвующей в передаче цепи, является связь галогена с третичным атомом углерода фталидного цикла.

Общую схему участия флуоренсодержащих фталидов в инициировании полимеризации можно представить следующим образом:



В случае инициирования полимеризации ДАК комплекс Д может иметь следующее строение:



Взаимодействие СН-кислот, в том числе флуорена, с CN-группой ДАК отмечали ранее [12, 14].

Известно [15], что полярность среды влияет на процесс образования донорно-акцепторного комплекса. Поэтому образование комплекса Д, види-

мо, активно происходит в MMA, но гораздо слабее – в стироле, что и проявляется в слабом влиянии СН-кислот на  $w_0$  стирола. Однако при повышении кислотности протона в СН-кислоте формирование комплекса Д (схема (4)) вновь становится определяющим, меняя тем самым функцию соединения в радикальной полимеризации. Это было нами показано на примере более активных, чем флуорен, СН-кислот – малонового эфира и ацетилацетона [12].

В макромолекулах ПММА, полученного в присутствии соединений VIII–XI, находятся фталидные группы, что подтверждается окрашиванием их растворов полимеров в концентрирован-

<sup>9</sup> Ароматические карбоновые кислоты, например бензойная, не влияют на  $w_0$  и являются очень слабыми передатчиками цепей [11].

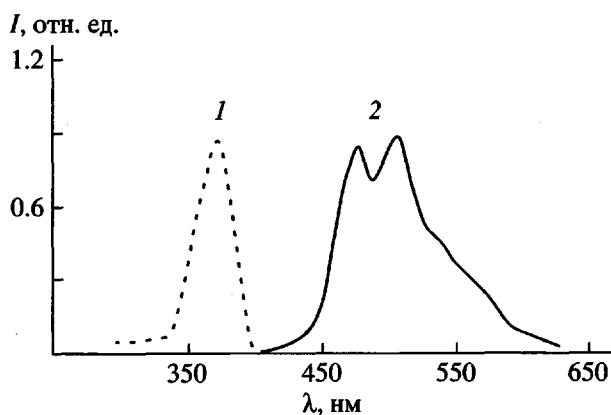
**Таблица 4.** Люминесцентные свойства ПММА, полученного в присутствии фталидсодержащих соединений

Фталид	Длина волны $\lambda$ , нм	
	возбуждения	эмиссии
I	378	480
		517
II*	375	480
		510
III**	372	473
		508
IX	375	477
		510
XI	375	473
		508

\* Время половинного понижения интенсивности фосфоресценции  $\tau_{1/2} = 12$  с.

\*\*  $\tau_{1/2} = 15$  с.

ной  $H_2SO_4$  (табл. 2). Мы использовали этот метод для количественного определения числа фталидных групп в макромолекуле. Для анализа применяли многократно экстрагированный метанолом в аппарате Сокслета полимер.



**Рис. 1.** Спектры возбуждения (1) и эмиссии (2) люминесценции блока ПММА, полученного в присутствии соединения II.

Спектр сернокислотного раствора ПММА<sup>10</sup>, полученного в присутствии соединения X, содержит те же полосы поглощения, которые характерны для раствора самого фталида в  $H_2SO_4$  (табл. 2). Используя калибровочную зависимость оптической плотности раствора X в  $H_2SO_4$  от его концентрации ( $\lambda = 581$  нм), определили количество фталидсодержащих групп (моль/моль мономерного звена), равное 1/1900. Значения молекулярной массы ПММА рассчитывали по данным ГПХ ( $M_n = 3.4 \times 10^5$ ) и вискозиметрии ( $M_n = 3.65 \times 10^5$ ). Тогда на одну макромолекулу приходится 1.92 фталидной группы (по вискозиметрии 1.80). Следовательно, фталидсодержащие группы могут находиться как на конце цепи, так и в самой цепи. Вероятно, в процессе инициирования участвуют два флуореновых фрагмента фталида, в результате чего добавка оказывается "внутри" макромолекулы. Действительно, выше отмечено участие двух флуореновых фрагментов в передаче цепи, что свидетельствует об их относительной свободе друг от друга.

#### Оптические свойства полученных полимеров

Стекла ПММА, полученные в присутствии фталидов I, II, III, IX, XI, обладают флуоресценцией в видимой части спектра при УФ-освещении (табл. 4)<sup>11</sup>. Типичный спектр возбуждения и люминесценции приведен на рис. 1.

Известно [17, 18], что в спектрах свечения сополимеров MMA, содержащих группы, способные к флуоресценции, присутствуют две компоненты свечения: молекулярная (мономерная) и эксимерная. Свечение эксимерного типа приписывается агрегатам люминофора – эксимерообразующим центрам. Последние представляют собой как заранее подготовленные конформации полимерных цепей, благоприятные для образования эксимеров, так и участки, энергетический барьер которых для принятия эксимерной конфигурации очень мал.

Так как значения длины волн возбуждения и эмиссии для разных фталидсодержащих соединений очень близки, наиболее вероятным является свечение по молекулярному типу, связанное с наличием фталидного цикла.

<sup>10</sup> Синтезировали при 60°C,  $[ДАК]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[X]_0 = 0.046$  моль/л.

<sup>11</sup> Авторы благодарны Г.В. Леплягину и С.И. Кравченко за помощь при проведении спектральных исследований. Более подробно результаты представлены в работе [16].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров А.А., Гоникберг М.Г., Салазкин С.Н., Анели Дж.Н., Выгодский Я.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 2. С. 279.
2. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 422.
3. Nikonorov V.V., Leplyanin G.V. // Sulfur Reports. 1989. V. 9. Pt 1. P. 1.
4. Салазкин С.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979.
5. Brandlow H.L., Wander Welf C.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 654.
6. Гладышев Г.П., Гибов Е.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
7. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981.
8. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
9. Вальтер Р.Э. Кольчато-цепная изомерия в органической химии. Рига: Зинатне, 1978.
10. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1973.
11. Мельниченко В.И., Енальев В.Д., Бовкуненко О.П. М., 1977. 16 с. Деп. в ВИНТИ 12.03.77, № 2932.
12. Пузин Ю.И. Дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 1996.
13. Пузин Ю.И., Леплянин Г.В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький: Горьковский гос. ун-т, 1989. С. 83.
14. Бруман Э.Г., Фадеев Ю.А. // Изв. вузов. Физика. 1982. Т. 25. № 3. С. 108.
15. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
16. Пузин Ю.И., Егоров А.Е., Кравчени С.И., Леплянин Г.В., Кузнецова С.И. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. Йошкар-Ола; Москва; Казань: Марийский гос. техн. ун-т, 1998. Ч. 3. С. 58.
17. Барашков Н.Н., Гундер О.А. Флуоресцирующие полимеры. М.: Химия, 1987.
18. Гиллем Д. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.

## Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in the Presence of Phthalides

Yu. I. Puzin\*, A. E. Egorov\*\*, E. A. Khatchenko\*\*, G. A. Kirillov\*,  
R. Kh. Kudashev\*\*, and V. A. Kraikin\*\*

\*Ufa Oil Technical State University,  
ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Bashkortostan, Russia

\*\*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 69, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

**Abstract**—The free-radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of phthalides of varying structure was studied. It was shown that phthalides containing halogens act as the chain-transfer agents; the rate constants of chain transfer to these compounds were determined. It was demonstrated that the presence of chlorine atoms directly linked to the carbon of a phthalide cycle leads to an appreciable increase in the rate constant of chain transfer. It was found that phthalides containing mobile hydrogens can be involved in the reactions of chain transfer and formation of initiating systems with initiator. The mechanism for the participation of phthalides in the polymerization process is discussed. It was established that the PMMA blocks fluoresce, some of them phosphoresce in the visible spectral range upon UV irradiation, and PMMA solutions in the concentrated sulfuric acid are intensively colored.