

УДК 541(64+515):542.952

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ ЗАМЕЩЕННЫХ *n*-(МЕТАКРИЛОИЛОКСИ)-N-ФЕНИЛМАЛЕИМИДОВ В ПРОЦЕССАХ ИХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2007 г. Л. Ю. Грищук, Л. А. Вретик, В. Г. Сыромятников

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
01033 Киев, ул. Владимирская, 64

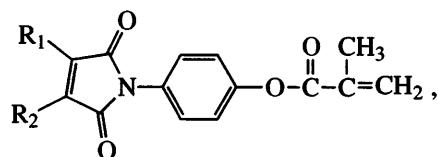
Поступила в редакцию 04.08.2005 г.  
Принята в печать 15.08.2006 г.

Исследована термоинициированная радикальная полимеризация модельных систем – метилметакрилата и производных N-фенилмалеимида. Показано, что при полимеризации *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов выход полимера, молекулярно-массовое распределение (уни- или бимодальное), степень полидисперсности зависят от степени замещения и природы заместителя в малимидном фрагменте. Строение малимидного фрагмента в свою очередь обуславливает его способность к сополимеризации с метакрилоильной группой бифункционального мономера, а также наличие реакций передачи и обрыва цепи.

Мономеры, содержащие две или более двойных связей C=C, способных к полимеризации, представляют большой интерес для синтеза различных полимерных материалов. Они широко используются при получении взаимопроникающих полимерных сеток [1–4], для создания фотоэластичных слоев негативного типа [5–8], как сшивающие агенты при зубопротезировании [9, 10]. В большинстве случаев полимеризация таких соединений происходит одновременно по всем двойным связям [12, 13], и продуктом реакции является полимер трехмерного строения, нерастворимый в органических растворителях. Гораздо сложнее получить полимеры, сохраняющие в боковых цепях реакционноспособные двойные связи. Синтез реакционноспособных полимеров можно осуществить двумя основными методами – полимеризацией мономеров с разноактивными двойными связями только по определенной двойной связи или путем полимераналогичных превращений. Однако следует учитывать, что полимераналогичные превращения требуют тщательного подбора условий реакции, ограниченных растворимостью полимера. Кроме того, реакции в полимерах не происходят на 100%, и очистка полимера от побочных продуктов и непрореагировавших исходных веществ также создает дополнительные сложности. Как следствие – нерегулярное размещение в полимерной цепи групп с реакционноспособными двойными связями, риск получения загрязненного продукта.

При полимеризации мономеров с разноактивными двойными связями образуются цепи, в каждом звене которых содержатся двойные связи, способные к превращениям под действием разного рода излучения, температуры, радикальных или иного типа инициаторов.

В настоящей работе представлены результаты исследований радикальной термоинициированной полимеризации метакриловых мономеров с разноактивными двойными связями – замещенных *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов



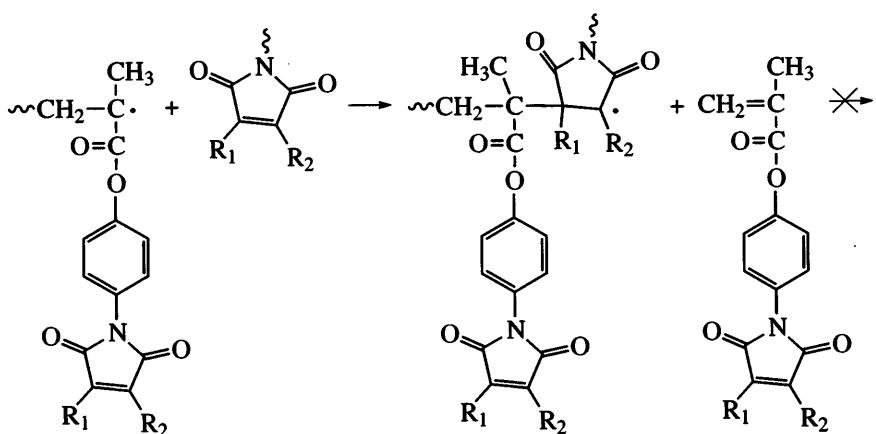
где  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  (I),  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  (II),  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$  (III),  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{Ph}$  (IV),  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Ph}$  (V) и  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$  (VI).

В предыдущих исследованиях полимеризационной способности этих соединений показано [14], что природа заместителя в малимидном

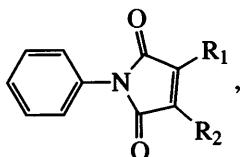
E-mail: [svg@chem.univ.kiev.ua](mailto:svg@chem.univ.kiev.ua) (Сыромятников Владимир Георгиевич).

фрагменте существенно влияет на процесс полимеризации. Соединения I и II при полимеризации в присутствии инициатора образуют сшитые полимеры: двойная связь малеимидного фрагмента молекулы активно вступает в сополимеризацию с метакрилоильным фрагментом (рис. 1). При термоинициированной полимеризации соединений III, IV и VI наблюдается низкая скорость процес-

са, реакция протекает не более чем до 15%-ной конверсии, что мы объясняем дезактивацией растворенного или инициирующего активного центра путем присоединения к двойной связи замещенного малеимида. Вновь образованный радикал из-за пространственных затруднений оказывается неспособным к продолжению цепи, как это видно из схемы



Здесь  $R_1 = R_2 = CH_3$  (III),  $R_1 = H, R_2 = Ph$  (IV). С учетом изложенного выше в настоящей работе в качестве модельной системы были выбраны эквимольные смеси MMA и производных N-фенилмалеимида



где  $R_1 = R_2 = H$  (Ia),  $R_1 = H, R_2 = CH_3$  (IIa),  $R_1 = R_2 = CH_3$  (IIIa),  $R_1 = H, R_2 = Ph$  (IVa),  $R_1 = R_2 = Ph$  (Va) и  $R_1 = R_2 = Cl$  (VIa).

Исследование модельных систем такого состава позволяет в более простом виде представить схему взаимодействия двойных связей малеимидного и метакрилоильного фрагментов при их совместном участии в реакции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез модельных мономеров – N-фенилмалеимида (Ia), N-фенилцитраконилимида (IIa), N-фенил-2,3-диметилмалеимида (IIIa), N-фенил-2-фенилмалеимида (IVa), N-фенил-2,3-дифенилмале-**

имида (Va) и N-фенил-2,3-дихлормалеимида (VIa) осуществлялся в две стадии. Первая заключалась во взаимодействии эквимольного количества соответствующих ангидридов с анилином в среде ледяной уксусной кислоты при 10°C. Продуктами реакции были соответствующие N-фенилмалеимиды, которые по мере образования выпадали из реакционной смеси. Осадки отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции. Выход составлял 89.5–98.0%. Имиды синтезировали согласно методике [15]. Перекристаллизацию синтезированных соединений проводили из смеси толуол : гексан состава 2 : 1 в присутствии силикагеля. Строение и чистоту всех соединений подтверждали спектральными (ИК- и ПМР-спектроскопия) и хроматографическим (ТСХ) методами.

Кинетику полимеризации MMA в присутствии N-фенилмалеимидов изучали дилатометрическим методом в атмосфере аргона с использованием в качестве растворителя ДМФА. Выход полимера определяли гравиметрически. Полученные полимеры исследовали методами ПМР-спектроскопии и эксклюзионной жидкостной хроматографии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

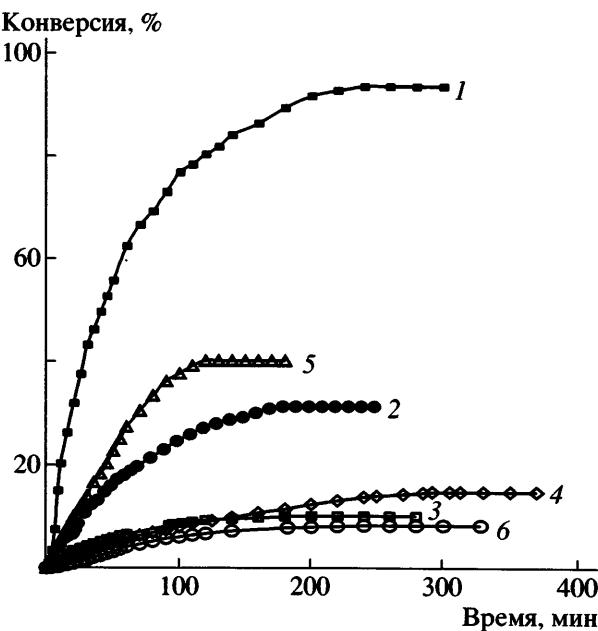


Рис. 1. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации мономеров I (I), II (2), III (3), IV (4), V (5) и VI (6).

Анализ состава полученных полимерных продуктов методом ПМР-спектроскопии показал, что соединения Ia и Pa активно вступают в процесс сополимеризации с MMA. Доказательством служит наличие в спектрах ПМР продуктов полимеризации MMA в присутствии модельных веществ Ia и Pa, выделенных и очищенных переосаждением, сигналов ароматических протонов (в области 7.1–7.7 м.д.), которые свидетельствуют о входжении в макроцепь N-фенилмалеимидных фрагментов (рис. 2). По соотношению интегральных интенсивностей рассчитан мольный состав сополимеров, равный 3 : 2 для MMA : Ia и 3 : 1 для MMA : Pa.

Как видно из кинетической кривой сополимеризации MMA с соединением Ia (рис. 3), процесс протекает с относительно большой скоростью, близкой к скорости гомополимеризации MMA, и характеризуется значительным выходом полиме-

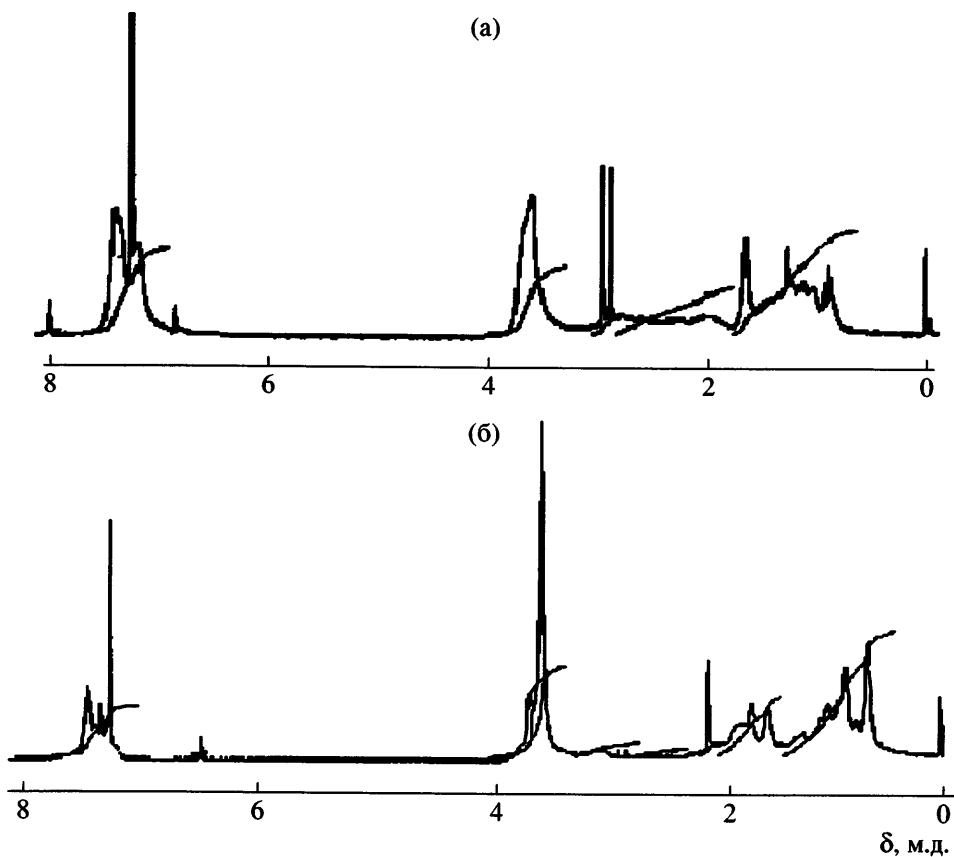


Рис. 2. ПМР-спектры сополимеров MMA-Ia (а) и MMA-Pa (б).  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – тетраметилсиликан, 400 МГц.

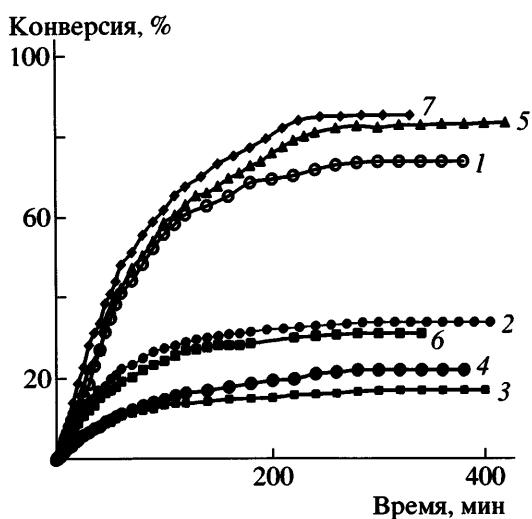


Рис. 3. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации MMA в присутствии N-фенилмалеимидов Ia (1), IIa (2), IIIa (3), IVa (4), Vа (5), VIa (6) и MMA (7).

ра благодаря одновременному участию в полимеризации обоих сомономеров.

Для систем MMA–IIIa, MMA–IVa, MMA–VIa наблюдается образование ПММА, но выход и скорость полимеризации невелики. В спектрах ПМР полученных полимеров хотя и присутству-

ют сигналы ароматических протонов (7.1–7.7 м.д.), но соотношения их интегральных интенсивностей и протонов звеньев MMA (0.7–2.9 м.д.) показывают, что содержание замещенных N-фенилмалеимидов в полимерной цепи очень мало (например, на 73 мономерных звена MMA приходится 1 звено соединения IIIa – рис. 4). Это свидетельствует о том, что замещенные N-фенилмалеимиды практически не сополимеризуются с MMA. Низкий выход образования полимерных продуктов можно считать подтверждением высказанного выше предположения о дезактивации активных центров вследствие присоединения к двойной связи замещенных малеимидов. Следует учитывать также, что малеиновый ангидрид и его производные, такие как 1,2-дизамещенные этилены, плохо полимеризуются из-за увеличения роли реакций передачи и обрыва цепи [16]. Существуют и литературные данные о том, что фенилмалеиновый ангидрид не сополимеризуется с алкил(мет)акрилатами [17]. В свою очередь вполне оправданным объяснением плохой полимерационной способности MMA в присутствии соединения VIa (как и мономера VI) служит тот факт, что при высоких температурах облегчается отщепление атомов хлора, которые могут либо об-

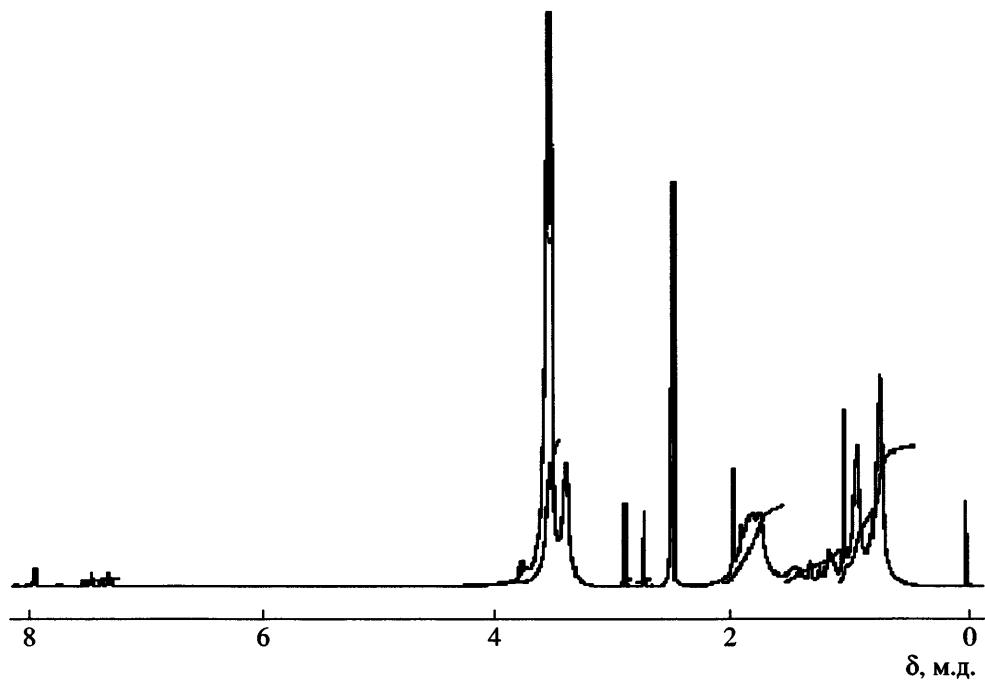


Рис. 4. ПМР-спектр ПММА, синтезированного полимеризацией MMA в присутствии соединения IIIa. ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт – тетраметилсиликан, 400 МГц.

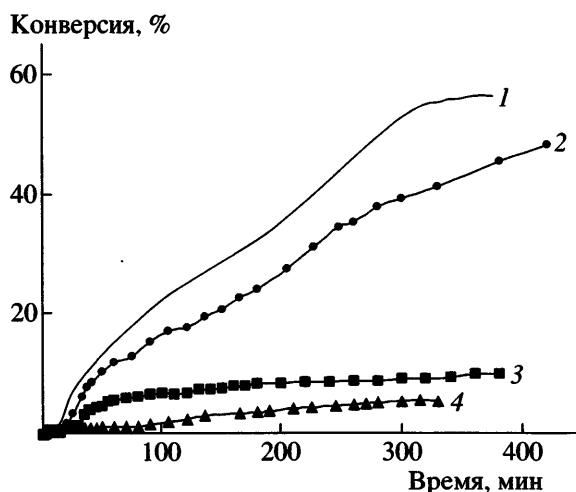


Рис. 5. Зависимость конверсии от продолжительности термической полимеризации 5 мас. % растворов *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилсукининимида в ДМФА при 80 (1) и 60°C (2), а также мономеров I (3) и II (4) при 80°C.

рывать цепь, либо участвовать в реакции передачи цепи.

Согласно данным ПМР-спектроскопии, соединение Vа не входит в полимерную цепь, т.е., вероятно, не взаимодействует с растущим радикалом MMA. Кроме того, скорость полимеризации MMA в присутствии этого соединения на стационарном участке практически не отличается от скорости полимеризации чистого MMA в таких же условиях, что также указывает на "инертность" дифенилзамещенной двойной связи малеинимида в условиях радикальной полимеризации.

Еще одним подтверждением взаимного влияния метакрилоильной и малеимидной двойных связей на полимеризацию *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеинимидов можно считать результаты исследований термической полимеризации (в отсутствие инициатора) соединений I, II и *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилсукининимида в ДМФА. В этих условиях мономеры I и II образуют линейные полимеры, но скорость процесса и выход продукта очень малы (не более 10% для мономера I и 5.5% для мономера II за 6 ч) (рис. 5). С другой стороны, *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилсукининимид – мономер, который не содержит в своем составе двойную связь малеимидного типа, в таких же условиях полимеризуется с высоким выходом и относительно высокой скоростью (выход продукта 48.5 и 56.7% при 60 и 80°C соответственно). Следовательно, для соединений такого строения, как (метакрилоилокси)-N-фенилмалеими-

ды, обе двойные связи (малеимидная и метакрилоильная) принимают участие в полимеризации, но малеимидный фрагмент дезактивирует метакрилоильный.

Для определения ММ и ММР полученных полимеров использовали метод эксклюзионной жидкостной хроматографии (хроматограф фирмы "DuPont Instruments" с бимодальными колонками Sorbax PSM, интегрирующей машиной SP 4100, ультрафиолетовым детектором ( $\lambda = 278$  нм)).

На рис. 6 представлены кривые ММР линейных полимеров на основе замещенных *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеинимидов. Поскольку для мономера I в процессе термоинициированной радикальной полимеризации растворимый (несшитый) полимер получить не удалось, исследования проводили только для полимеров на основе мономеров II–VI.

ММР представляли в виде зависимостей  $A$  (процента площади каждого слоя от общей площади под хроматографической кривой, выделенной интегрирующим устройством, который отвечает доле макромолекул определенной ММ) от  $\lg M_w$ .

Как видно из приведенных на рис. 6 кривых, ММР для полимера на основе мономера II является бимодальным. Как указывалось выше, этот мономер полимеризуется с образованием смешанного продукта за счет сополимеризации цитраконилимидного и метакрилоильного фрагментов, но на ранних стадиях процесса (до конверсии 10%) можно выделить растворимый полимер. Бимодальное распределение и очень высокое значение ММ в области второго пика можно объяснить тем, что перед стадией гелеобразования значительно увеличивается масса макромолекул за счет взаимодействия либо двух макрорадикалов, либо присоединения макрорадикала по двойной связи цитраконилимидного цикла другой полимерной цепи.

ММР остальных полимеров унимодальны, и их ММ значительно ниже. Кроме того, в случае мономера V, при полимеризации которого малеимидная связь не может принимать участия во взаимодействии с макрорадикалами в связи с наличием объемных заместителей у двойной связи, ММ полимера наиболее высокая.

Как видно из табл. 1, полимеры, образующиеся из соединений III, IV, VI, имеют меньшие ММ и более широкое ММР по сравнению с полимером на основе V. Для таких мономеров при их термоиници-

ированной полимеризации большую роль играют реакции обрыва и передачи цепи вследствие либо присоединения активного центра к двойной связи замещенного малеимида, либо за счет "отрыва" атомов хлора, выступающих в роли телогена.

С целью выяснения влияния заместителей в малеимидном фрагменте на полимеризацию синтезированных мономеров было также изучено ММР некоторых модельных систем. В качестве последних были выбраны полимерные продукты, полученные при проведении инициированной радикальной полимеризации MMA в присутствии модельных N-фенилмалеимидов. Данные по ММР полимеров представлены на рис. 7. В случае полимеризации MMA с соединениями Ia и Pa, как и в случае с гомополимером на основе II (рис. 6), наблюдается бимодальное распределение. Этот факт можно объяснить двойственной природой малеимида, способностью к гомополимеризации и сополимеризации с MMA:

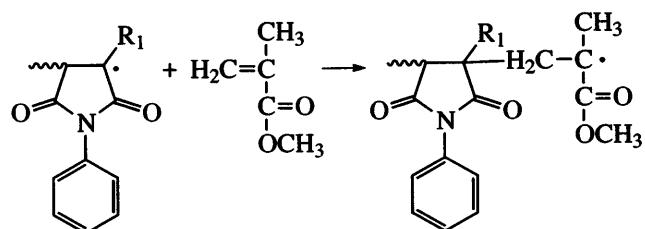
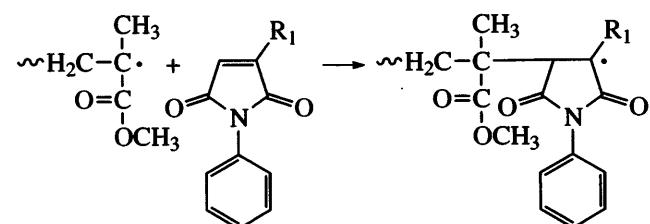


Таблица 1. Характеристики полимерных *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов на основе мономеров II–VI с малеимидными фрагментами в боковых цепях

Мономер	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	$M_w/M_n$
II	4.6	9.3	2.02
III	1.7	2.2	1.29
IV	1.9	3.3	1.74
V	2.4	3.0	1.25
VI	1.0	1.3	1.3

или



Образование сополимера приводит к значительному увеличению ММ и появлению второго пика на кривой ММР в области высоких ММ.

В такой системе возрастает также роль реакций передачи и обрыва цепи [16]:

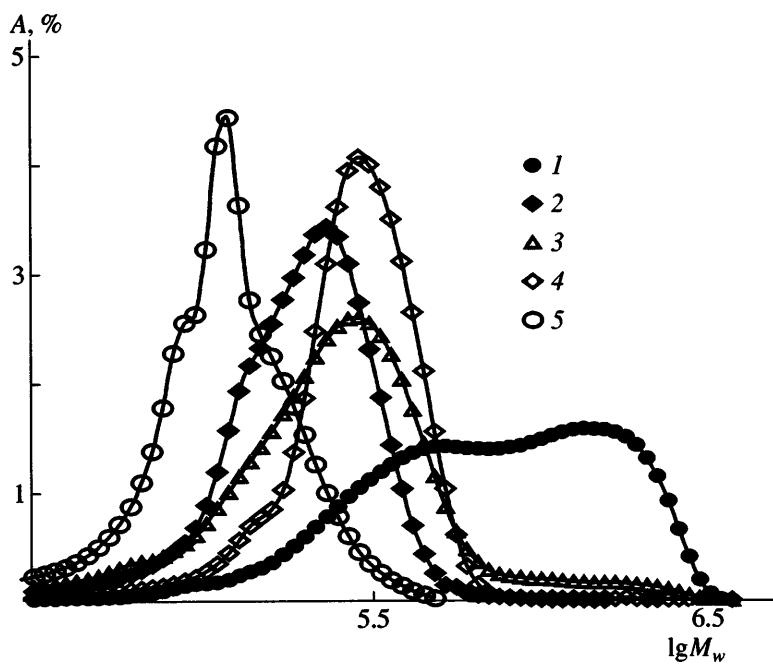
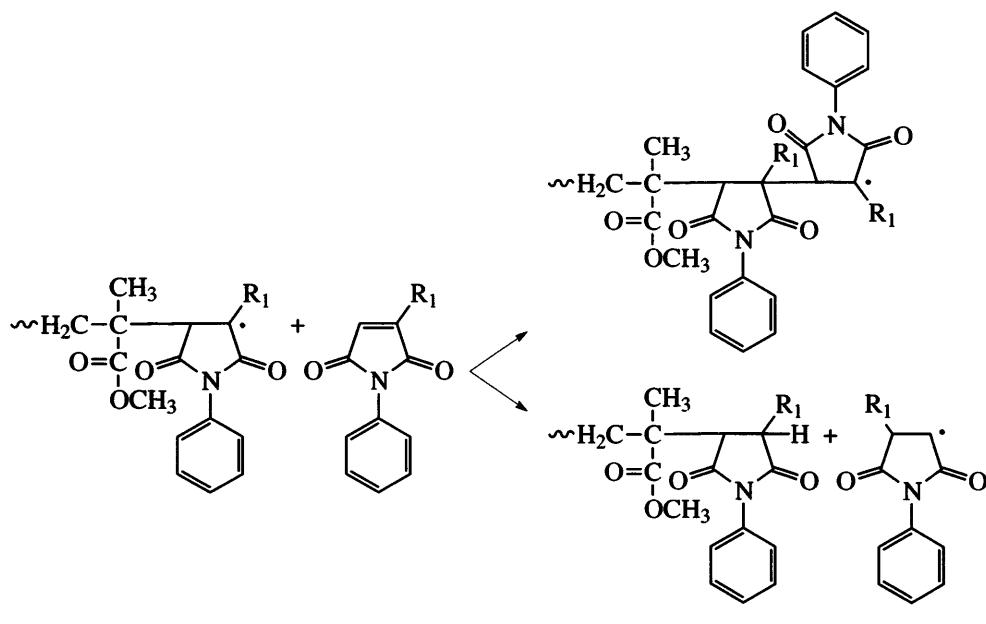


Рис. 6. ММР для полимеров на основе *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов II (1), III (2), IV (3), V (4) и VI (5).



Последней реакцией можно объяснить появление максимума на кривых MMP в области низких MM в случае полимеризации MMA в присутствии соединений Ia и Pa (рис. 7).

Поскольку соединение Pa – менее активный сомономер, чем Ia, содержание фракции с высокой MM для продукта полимеризации MMA в присутствии соединения Pa меньше, высокомолекулярный пик смещается в область более низких MM. Кроме того, растет содержание макромолекул меньшей MM.

MMP полимеров, полученных полимеризацией MMA в присутствии соединений IIIa, IVa и VIa, становится унимодальным. Это можно объяснить

тем, что вследствие замещенности двойной связи малеимида реакция его сополимеризации практически невозможна, а для гомополимеризации MMA роль реакций обрыва и передачи цепи существенно возрастает. Как следствие, снижается MM полимеров, расширяется MMP по сравнению с системой MMA:Va и исчезает второй максимум на кривой MMP.

Для системы MMA:Va (рис. 7), для которой нет перекрестного роста метакрилоильного фрагмента с 2,3-дифенилмалеимидным вследствие недоступности двойной связи последнего, снижается роль реакций передачи и обрыва цепи на дизамещенном малеимидном фрагменте. По-

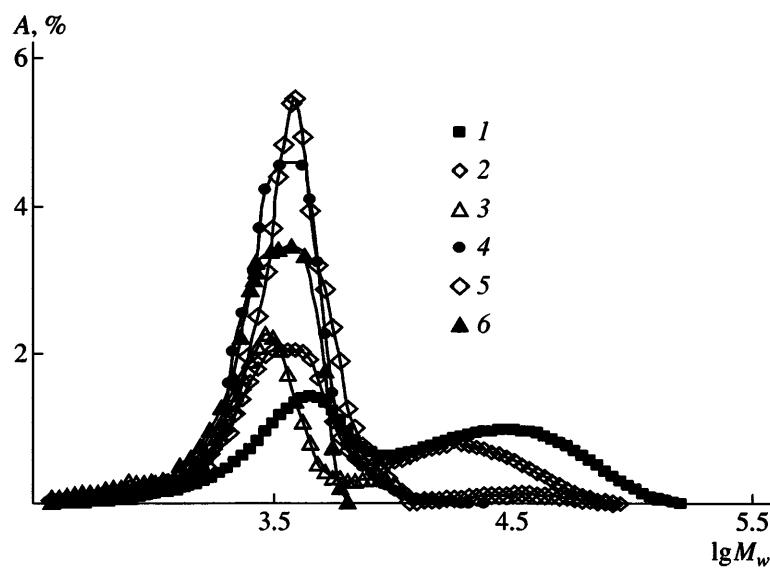


Рис. 7. MMP для полимеров, полученных при полимеризации MMA в присутствии N-фенилмалеимидов Ia (1), Pa (2), IIIa (3), IVa (4), Va (5) и VIa (6).

**Таблица 2.** Характеристики синтезированных полимеров, полученных при полимеризации MMA в присутствии N-фенилмалеимидов Ia–VIa

N-фенилмалеимид	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
Ia	5.3*	19.9	3.75
IIa	4.9*	13.4	2.73
IIIa	2.9	5.3	1.83
IVa	3.0	3.9	1.30
Va	27.5	32.5	1.18
VIa	3.0	3.6	1.20

\* Бимодальное ММР.

этому положение максимума ММР по сравнению с полимерами, полученными в присутствии соединений IIIa, IVa и VIa, сдвигается в область больших ММ и наблюдается более узкое ММР.

Характеристики полимеров на основе MMA и производных N-фенилмалеимида представлены в табл. 2.

Бимодальное ММР наблюдается только для сополимеров MMA с соединениями Ia и IIa. ММР остальных полимеров унимодальное, они характеризуются меньшей полидисперсностью и более низкой ММ. Для полимера, синтезированного полимеризацией MMA в присутствии соединения Va, характерна достаточно высокая ММ и существенно меньшая полидисперсность.

Таким образом, особенности ММР полимеров замещенных *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов зависят от строения малимидного фрагмента. Унимодальность или бимодальность ММР и степень полидисперсности продукта полимеризации определяются способностью малимидного фрагмента к сополимеризации с метакрилатным фрагментом и наличием или отсутствием реакций передачи и обрыва цепи на малимидном фрагменте.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baidak A.A., Liegeois J.M., Sperling L.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 12. P. 1973.
2. Robert Vabrik, Istvan Czajlik, Gabor Tury, Istvan Rusznak, Attila Ille, Andras Vig // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 68. № 1. P. 111.
3. Jeanine A. Burmania, Gabriel J. Martinez-Diaz, Weiyuan John Kao // *J. Biomedical Mater. Res. A.* 2003. V. 67. № 1. P. 224.
4. Wen-Yen Chiang, Fan-Chun Ding // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. № 8. P. 1878.
5. Lee J.S., Hong S.I. // *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. № 2. P. 387.
6. Chae K.H., Sun G.J., Kang J.K., Kim T.K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. № 5. P. 1172.
7. Balaji R., Grande D., Nanjundan S. // *Reactive Functional Polymers.* 2003. V. 56. № 1. P. 45.
8. Rehab A. // *Eur. Polym. J.* 1998. V. 34. № 12. P. 1845.
9. Ahn K.D., Kim J.M., Lee C.W. // *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 2000. V. 37. № 1–2. P. 117.
10. Atai M., Nekoomanesh M., Hashemi S.A., Yeganeh H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. № 13. P. 3246.
11. Ekkehard M., Hans Weickmann, Joachim E. Klee, Holger Frey, Rolf Ihaupt // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 18. P. 3484.
12. Decker C. // *Acta Polymerica.* 1994. V. 45. № 5. P. 333.
13. Morel F., Decker C., Jansson S., Clark S.E., Hoyle C.E. // *Polymer.* 1999. V. 40. № 9. P. 2447.
14. Gryshchuk L. Yu., Vretik L.O., Syromyatnikov V.G. // *Mater. Sci.* 2002. V. 20. № 3. P. 5.
15. Chris W. Miller, E. Sonny Jönsson, Charles E. Hoyle, Viswanathan K., Valente E.J. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. № 14. P. 2707.
16. Odian G. *Principles of Polymerization.* New Jersey: Wiley-VCH, 2004.
17. Schneider Christel, Wolff Joachim // *Polym. Alloys. Proc. Symp. London,* 1983. P. 253.

## Reactivity of Double Bonds of Substituted *p*-(Methacryloyloxy)-N-phenylmaleimides in Free-Radical Polymerization

**L. Yu. Grishchuk, L. A. Vretik, and V. G. Syromyatnikov**

*Shevchenko National University,  
ul. Vladimirskaia 64, Kiev, 01033 Ukraine*

*e-mail:* [svg@chem.univ.kiev.ua](mailto:svg@chem.univ.kiev.ua)

**Abstract**—The thermoinduced free-radical polymerization of model systems, namely, methyl methacrylate and N-phenylmaleimide derivatives, has been studied. It has been shown that, in the polymerization of *p*-(methacryloyloxy)-N-phenylmaleimides, the yield of the polymer and its molecular-mass distribution (mono- or bimodal) and polydispersity depend on the degree of substitution and the nature of substituent in a maleimide fragment. The structure of the maleimide fragment, in turn, determines its capability to copolymerize with the methacryloyl group of a bifunctional monomer as well as the occurrence of chain-transfer and termination reactions.