

УДК 541(64+515):547.39

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛ-2-ХЛОРАКРИЛАТА С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ФЕНИЛМЕТАКРИЛАТАМИ

© 2008 г. О. Б. Абдыев, А. Д. Алиев, А. М. Мустафаев, Н. Б. Муталлимова

Институт полимерных материалов
Национальной академии наук Азербайджана
AZ5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124

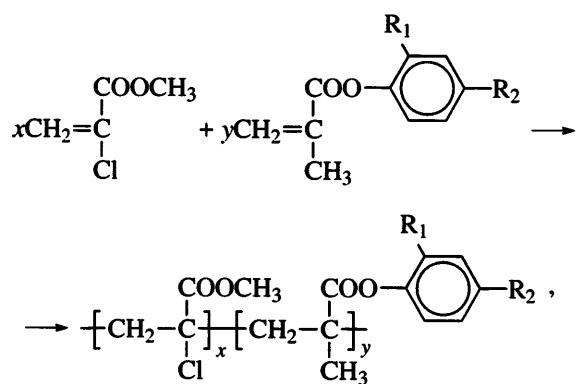
Поступила в редакцию 13.08.2007 г.
Принята в печать 01.04.2008 г.

Радикальной сополимеризацией метил-2-хлоракрилата с *o*-, *n*-ацетилфенилметакрилатами и *o*-, *n*-формилфенилметакрилатами получены новые хлор- и карбонилсодержащие полиметакрилаты. Выяснено, что константы сополимеризации и выход сополимеров *o*-изомеров фенилметакрилата ниже, чем соответствующих *n*-изомеров, что обусловлено стерическими препятствиями, созданными заместителями в фенильном ядре. Полученные сополимеры по некоторым физико-механическим показателям (предел прочности при растяжении, сжатии, изгибе и теплостойкости по Вика) превышают значения таких показателей полиметилметакрилата.

Известно, что метакриловые полимеры имеют ряд недостатков: низкую теплостойкость, ударопрочность, предел прочности при растяжении и изгибе и т.д. Эти недостатки устраняют синтезом сополимеров различных метакриловых эфиров, имеющих в своем составе фенильные и нафтильные группы или атомы хлора [1–5]. Среди таких сополимеров особое место занимают хлорсодержащие полиакрилаты, полученные сополимеризацией метил-2-хлоракрилата (МХА) с разными мономерами [6]. Однако их сополимеризация изучена мало [7–9]. Не исследована также и сополимеризация указанных соединений с различными карбонилсодержащими фенилметакрилатами, приводящая к образованию сополимеров, имеющих в своем составе хлор и карбонильную группу. Наличие в боковой цепи таких групп может придать макромолекулам способность взаимодействовать с разными веществами, такими как оксимы, меркаптаны и другие, приводить к получению полимеров с ценными механическими свойствами. Также не исследовано влияние хлора МХА на основные параметры указанной выше сополимеризации.

Настоящая работа посвящена исследованию радикальной сополимеризации МХА с карбонил-

содержащими фенилметакрилатами и синтезу хлорсодержащих сополимеров:



где x и y – целые числа; $R_1 = H$, $R_2 = -COCH_3$ (I); $R_1 = -COCH_3$, $R_2 = -H$ (II); $R_1 = -H$, $R_2 = -CHO$ (III); $R_1 = -CHO$, $R_2 = -H$ (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эфиры карбонилсодержащих производных фенилметакриловых кислот без следов ингибитора получали взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими производными фенола: *n*-ацетофенонметакрилат (*n*-АФМА) – по методу [10], *o*-формилфенилметакрилат (*o*-ФФМА) и *n*-формилфенилметакрилат – (*n*-ФФМА) по методу [11].

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

o-АФМА синтезировали по следующей методике. Смесь, состоящую из 33.8 г (0.24 моля) *o*-оксиацетофенона, 15 г (0.13 моля) этилата магния и 5 г однобромистой меди, при перемешивании нагревали 2 ч при 50–60°C в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром. Затем обратный холодильник заменяли дефлегматором, снабженным холодильником и приемником, и добавляли к содержимому колбы 150 мл абсолютного диоксана. Из смеси при 75–85°C перегоняли образовавшийся во время реакции метанол. Далее, убрав дефлегматор, холодильник и приемник, колбу дополняли перемешивающей установкой и обратным холодильником. Перемешивая при 65–70°C в колбу в течение 4–5 ч при капывали 27 г метакрилоилхлорида в 30 мл абсолютного диоксана. Смесь нагревали еще 1 ч и отфильтровывали водяным насосом в фильтре Шотта. Сначала отгоняли от фильтрата растворитель, затем разгонкой в вакууме остатка получили 32.9 г (68.5%) *o*-АФМА. $T_{\text{кип}} = 108$ – $109^{\circ}\text{C}/0.5 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.5285$, $d_4^{20} = 1.1282$, MR_D (найдено/вычислено) 55.22/55.76.

Найдено, %:	C 70.61;	H 5.88.
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$		
вычислено, %:	C 71.05;	H 5.98.

ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д.: 1.9 с (3Н, $\text{CH}_3-\text{C}=$), 2.30 с (3Н, CH_3CO), 5.6 д (1Н, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, цис), 6.18 д (1Н, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, транс), 6.88–7.68 м (4Н C_6H_4). ИК (тонкий слой, ν , cm^{-1}): 1595($\text{C}_6\text{H}_4\text{<}$), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 940, 3115 ($\text{CH}_2=$), 1712 ($>\text{C}=\text{O}$), 1725 ($-\text{C}=\text{O}$ сложный эфир), 1175 ($-\text{C}-\text{O}$), 1376, 1386 ($-\text{CH}_3$).

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре BS-48B фирмы “Tesla”, ИК-спектры – на приборе UR-20 в четыреххлористом углероде или в чистом виде (в случае жидких веществ).

Перед использованием *n*-АФМА очищали перекристаллизацией из диэтилового эфира, а остальные мономеры – перегонкой в вакууме в присутствии CuCl_2 .

Сополимеризацию проводили в растворе и в массе при 353 К в запаянных ампулах при различных мольных соотношениях мономеров в атмо-

сфере сухого чистого азота. В качестве инициатора применяли свежеочищенный ДАК, а в качестве растворителя – абсолютный диоксан. Полученные сополимеры 3 раза очищали осаждением метанолом сначала из их раствора в диоксане, а затем – в хлороформе. После фильтрации сополимер высушивали в вакууме при 50–60°C до постоянной массы. Теплостойкость полимеров по Вика определяли по методике [12, с. 230], предел прочности и ударную вязкость – по работе [12, с. 238].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные в растворе сополимеры хорошо растворяются в хлороформе, диоксане и ацетоне. Но растворимость полученных полимеров в массе несколько отличается в зависимости от типа производного фенилметакрилатов, соотношения мономеров и условий реакции.

Это явление также ранее было отмечено для продуктов сополимеризации альдегидсодержащих фенилметакрилатов с *L*-(–)-ментилметакрилатом (*L*-(–)-ментилМА) [2]. Было показано, что при сополимеризации *n*-ФФМА с *L*-(–)-ментилМА при содержании *n*-ФФМА в исходной смеси выше 30% даже при небольшой конверсии (~30%) образуется нерастворимый сополимер. Данный факт был объяснен реакционной способностью альдегидной группы, которая обеспечивает межмолекулярную сшивку, приводящую к гелеобразованию. В случае сополимеризации *n*-АФМА с *L*-(–)-ментилМА, не имеющим в своем составе альдегидной группы, образования межмолекулярной сшивки не происходит. Поэтому указанные сополимеры растворяются в растворителях независимо от соотношений исходных мономеров. Сополимеризация *o*- и *n*-ФФМА с МХА привела к образованию нерастворимого сополимера при содержании фенилметакрилатов в исходной смеси выше 34 мол. % и конверсии более 27%. При сополимеризации *o*- и *n*-АФМА с МХА в растворе при любом соотношении сомономеров образуется растворимый сополимер.

Строение сополимеров было доказано ИК-спектроскопией и элементным анализом. В ИК-спектре сополимеров обнаружены полосы поглоще-

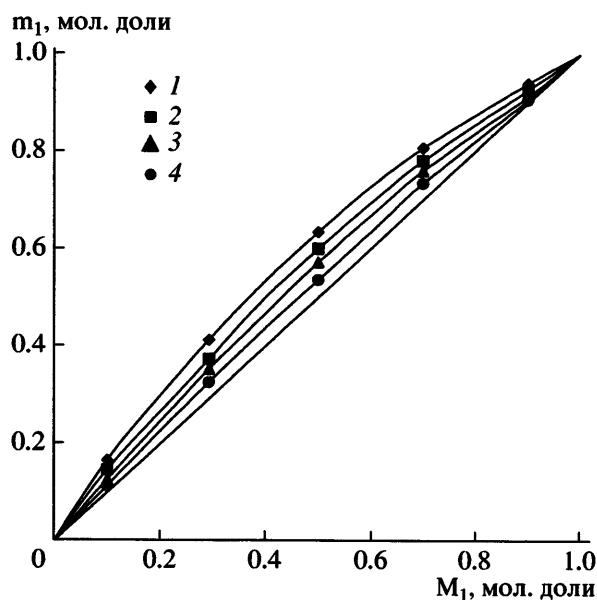


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от соотношения исходных мономеров при сополимеризации МХА (M_1) с фенилакрилатами (M_2). 1 – σ -АФМА, 2 – σ -ФФМА, 3 – n -АФМА, 4 – n -ФФМА.

ния (ν , cm^{-1}): 1510–1600, 3030–3055 (аром.), 1750–1758 ($\text{COO}-$), 2945 ($-\text{CH}_2-$), 1650–1660 ($-\text{C=O}$), 710 (C-Cl), 1374, 1385 ($-\text{CH}_3$).

Состав сополимера (рис. 1) рассчитан по содержанию хлора в звеньях МХА. Для выявления активности мономеров были определены константы сополимеризации МХА (r_1) с σ -, n -АФМА и σ -, n -ФФМА (r_2) по методу Файнемана–Росса [6, с. 120]. Значения приведены в табл. 1.

Видно, что во всех случаях $r_1 > r_2$, поэтому сополимер обогащен звеньями МХА. Высокую активность МХА, по сравнению с σ -АФМА, n -АФМА и ФФМА можно объяснить наличием хлора в 2-положении относительно карбоксильных групп.

Сравнение значений констант сополимеризации n -ФФМА с n -АФМА при их сополимеризации с МХА показывает, что указанные параметры имеют близкие значения. Также близки относительные активности их *ортого*-изомеров. По-видимому, причиной этого является приблизительно одинаковое электронное взаимодействие ацето- и формильных заместителей с двойной связью акриловой группы мономера.

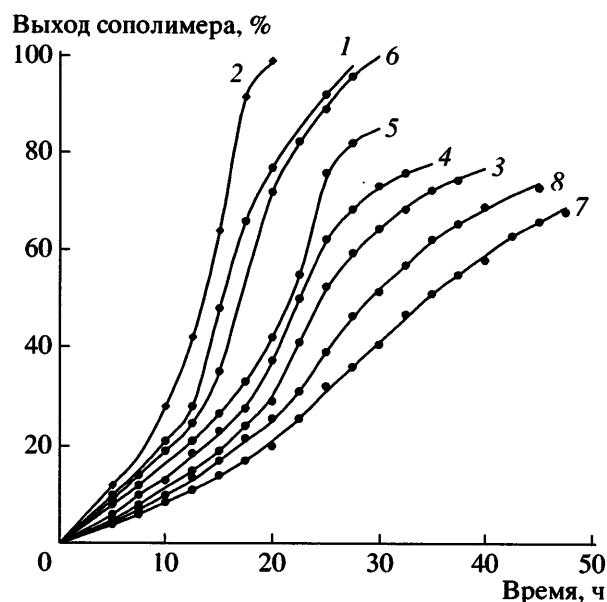


Рис. 2. Изменение выхода сополимеров в процессе сополимеризации МХА с n -ФФМА (1, 2), σ -ФФМА (3, 4), n -АФМА (5, 6), σ -АФМА (7, 8). Мольное соотношение МХА : фенилакрилат = 1 : 1, совместная концентрация мономеров в диоксане 5 (1, 3, 5, 7) и 10 мол. % (2, 4, 6, 8).

Из табл. 1 следует, что константы сополимеризации мономеров, отличающихся только *ортого*- и *пара*-расположением заместителей в фенильном ядре, отличаются: *пара*-изомеры более активны в сополимеризации, чем *ортого*-изомеры.

Этот факт подтверждают также кинетические кривые (рис. 2). Причину его можно объяснить, если допустить, что ацетильные (или формильные) заместители в фенильном ядре, находящиеся в *ортого*-положении по отношению к метакрилатной группе, создают заметные стерические препятствия для присоединения макрорадикала к указанному мономеру. Нужно отметить, что влияние данного фактора в случае σ -ФФМА не-

Таблица 1. Параметры сополимеризации МХА (M_1) с карбонилсодержащими фенилметакрилатами (M_2)

Метакрилаты	r_1	r_2	r_1r_2
n -АФМА	1.31	0.82	1.07
σ -АФМА	1.46	0.54	0.79
n -ФФМА	1.20	0.89	1.07
σ -ФФМА	1.36	0.65	0.88

Таблица 2. Физико-механические свойства сополимеров

Полимеры	Предел прочности, МПа			Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	Теплостойкость по Вика, °С
	при растяжении	при изгибе	при сжатии		
<i>n</i> -АФМА	94	173	126	22–27	145
<i>o</i> -АФМА	92	177	119	24–28	149
<i>n</i> -ФФМА	98	174	123	24–27	143
<i>o</i> -ФФМА	95	175	125	26–31	152
Плексигум М-272 [6, с. 120]	70	120	105	18–25	90

сколько меньше, чем в случае *o*-АФМА, из-за меньшего размера формильной группы по сравнению с ацетильной.

Из табл. 2 видно, что полученные сополимеры характеризуются повышенными физико-механическими и тепловыми показателями по отношению к применяемому в промышленности полиметилметакрилату марки “Плексигум М-272”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сыромятников В.Г., Паскаль Л.П., Савченко И.А. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 9. С. 861.
- Абдыев О.Б. // Азерб. хим. журн. 2006. № 1. С. 157.
- Vijayanand P.S., Pendilis A., Nanjundan S.J. // J. Macromol. Sci. A. 2003. V. 40. № 2. Р. 125.
- Coşkun M., İlter Z. // J. Polym. Sci. A. 2002. V. 40. № 8. Р. 1184.
- Гололобов Ю.Г., Груббер В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 1052.
- Marek I.O., Tomka I.M. Akrulove Polymery. Praha: Statni Makladatelstue Technike Univerathiry, 1964.
- Богуславская Л.С., Пантелейева И.Ю., Морозова Т.В., Карташов А.В., Чувакин Н.Н. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 9. С. 1155.
- Сивергин Ю.М., Киреева С.М. М., 2004. 87 с.–Деп. в ВНИТИ 11.10.04. № 1578–В.
- Moore George C.I., Cormick Fred B., Chattoraj Mito, Cross Elisa M. Pat. 9/382300 England, 2001.
- Ханмамедов Т.Г., Абдыев О.Б. А.с. 701998 СССР // Б.И. 1979. № 45. С. 7.
- Абдыев О.Б., Ахмедов И.М., Муталлимова Н.Б., Караваева А.М. А.с. 1394660 СССР // Б.И. 1988. № 6. С. 7.
- Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высшая школа, 1977. С. 230, 238.

Radical Copolymerization of Methyl 2-Chloroacrylate with Carbonyl-Containing Phenyl Methacrylates

O. B. Abdyev, A. D. Aliev, A. M. Mustafaev, and N. B. Mutallimova

Institute of Polymeric Materials, Academy of Sciences of Azerbaijan,

ul. S. Vurguna 124, Sumgait, AZ5004 Azerbaijan

e-mail: ipoma@science.az

Abstract—New chlorinated and carbonyl-containing polymethacrylates were prepared via the radical copolymerization of methyl 2-chloroacrylate with *ortho*- and *para*-acetylphenyl methacrylates or *ortho*- and *para*-formylphenyl methacrylates. It was shown that the reactivity ratios and the yields of copolymers of the *ortho* phenyl methacrylate isomers are lower than those for the corresponding *para* isomers because to the steric hindrance created by the substituents on the phenyl ring. Some mechanical parameters (ultimate tensile strength, compressive strength, flexural strength, and the Vicat softening point) of the copolymers are better than those of poly(methyl methacrylate).