

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

НІКОЛАЄВА ОЛЕНА АРКАДІЇВНА

УДК 541.64+541.147

**ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ СЕЛЕКТИВНОСТІ ПРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ
(МЕТ)АКРИЛАМІДОАРИЛ(МЕТ)АКРИЛАТІВ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Дисертація
на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
доктор хімічних наук,
професор В.Г. Сиром'ятніков

Київ – 2011

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ЦИННАМАТИ, ЯК ФОТОРЕЗИСТНІ МАТЕРІАЛИ	12
1.1. Методи одержання фоточутливих полімерів	12
1.1.1. Синтез мономерів	13
1.1.2. Гомополімеризація	15
1.1.3. Кополімеризація	17
1.1.4. Поліконденсація та полімер аналогічні перетворення	23
1.2. Фотофізичні та фотохімічні властивості	28
1.3. Композиції на основі циннаматів	41
1.4. Фотоіндукована оптична анізотропія	41
1.4.1. Якість орієнтації	42
1.4.2. Стабільність орієнтації	47
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	50
2.1. Методи очистки реагентів та розчинників	50
2.2. Методики синтезу досліджуваних об'єктів	52
2.3. Методи дослідження	63
2.3.1. Методика дилатометричного дослідження кінетики термоініційованої радикальної полімеризації	63
2.3.2. Методика дилатометричного дослідження кінетики фотоініційованої радикальної полімеризації	64
2.3.3. Методика вивчення фотохімічного перегрупування Фріса	65
2.3.4. Методика проведення гомополімеризації синтезованих мономерів	65
2.3.5. Методика визначення молекулярних мас та молекулярно-масового розподілу (ММР) синтезованих полімерів	66

2.3.6. Методика проведення кополімеризації синтезованих мономерів	66
2.3.7. Методика розрахунку складу кополімера, констант кополімеризації та параметрів Алфрея-Прайса	67
2.3.8. Методика визначення фотоіндукованої оптичної анізотропії (ФОА) полімерних плівок	71
РОЗДІЛ 3. ДОВЕДЕННЯ БУДОВИ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК СПЕКТРАЛЬНИМИ МЕТОДАМИ	73
3.1. Доведення будови мономерів M1 – M11 методом ГЧ-спектроскопії	73
3.2. Доведення будови мономерів M1 – M11 методом ¹ H ЯМР-спектроскопії	78
3.2.1. ПМР- спектри диметакрилоїльних похідних феніленвмісних мономерів (сполуки M1- M6, M11)	78
3.2.2. ПМР- спектри диметакрилоїльних та триметакрилоїльних похідних 1,4- та 1,5- заміщених амінонафтолів (сполуки M7- M10)	79
3.3. Дані УФ-спектроскопії	81
РОЗДІЛ 4. ІНІЦІЙОВАНА РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СИНТЕЗОВАНИХ МОНОМЕРІВ	84
4.1. Термоініційована радикальна полімеризація	90
4.1.1. Термоініційована радикальна полімеризація мономерів M1-M6 та M11	91
4.1.2. Термоініційована радикальна полімеризація мономерів M7-M10	100
4.1.3. Термоініційована радикальна полімеризація метакрилоїламінофенілметакрилатів при різних температурах	104
4.2. Фотоініційована радикальна полімеризація	107
4.3. Кополімеризація	111
РОЗДІЛ 5. ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ БІФУНКЦІОНАЛЬНИХ МОНОМЕРІВ	122

ТА ПОЛІМЕРІВ НА ЇХ ОСНОВІ	
5.1. Фотохімічне перегрупування Фріса	122
5.2. Дослідження орієнтуючої здатності щодо РК	128
ВИСНОВКИ	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	138

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- п-ААФМА – п-ацетиламінофенілметакрилат
- АІБН – 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил
- ДМАП – 4-диметиламінопіридин
- ДМФА – диметилформамід
- ДЦГК – дициклогексилкарбодіімід
- М1** – *4-(метакрилоїламіно)феніл-2-метилакрилат* {4-метакрилоїламідо-фенілметакрилат}
- М2** – *4-(метакрилоїламіно)феніл-акрилат* {4-метакрилоїламідо-фенілакрилат}
- М3** – *2-[4-(метакрилоїламіно)феніл]етил-2-метилакрилат* {4-метакрилоїламідофенетилметакрилат}
- М4** – *4-[2-(метакрилоїламіно)етил]феніл-2-метилакрилат* {4-(2-метакрилоїламідоетил)фенілметакрилат}
- М5** – *4-(метакрилоїл(метил)аміно)феніл-2-метилакрилат* {4-метил-4-метакрилоїламідофенілметакрилат}
- М6** – *2-(метакрилоїламіно)-5-(метакрилоїлокси)бензойна кислота* {диметакрилоїльне похідне 5-гідроксіантранілової кислоти}
- М7** – *4-(метакрилоїламіно)-1-нафтил-2-метилакрилат* {диметакрилоїльне похідне 1,4-амінонафтолу}
- М8** – *5-(метакрилоїламіно)-1-нафтил-2-метилакрилат* {диметакрилоїльне похідне 1,5-амінонафтолу}
- М9** – *4-(диметакрилоїламіно)-1-нафтил-2-метилакрилат* {триметакрилоїльне похідне 1,4-амінонафтолу}
- М10** – *5-(диметакрилоїламіно)-1-нафтил-2-метилакрилат* {триметакрилоїльне похідне 1,5-амінонафтолу}
- М11** – (4'-метакриламід)феніл-4-метакрилоїлоксибензоат
- МКХ – метакрилоїлхлорид
- ММР – молекулярно-масовий розподіл
- ОФПМ – 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуорпентилметакрилат

ПВС – полівініловий спирт

ПС – полістирол

$T_{\text{скл}}$ - температура склування

ТГФ – тетрагідрофуран

ТЕА – N,N,N-триетиламін

ТФПМ – 2,2,3,3-тетрафлуорпропілметакрилат

РК – рідкий кристал

п-СІФМА – п-сукцинімідофенілметакрилат

ФМА – фенілметакрилат

ФОА – фотоіндукована оптична анізотропія

ВСТУП

Синтез та промислове застосування полімерів з фотоактивними групами протягом останніх десятиріч привернули до себе особливу увагу через можливість їх застосування у таких сучасних виробництвах, як мікроелектроніка, фотолітографія, виробництво рідкокристалічних та голографічних дисплеїв, матеріалів нелінійної оптики, тощо. УФ-опромінення, як виявилось, є могутнім інструментом для швидкого зшивання фоточутливих полімерів та для селективної зміни їх фізико-хімічних характеристик у опромінених місцях.

Полімери з подвійним зв'язком, супряженим з карбонільною групою у головному чи бічному ланцюзі, піддаються зшиванню при УФ опроміненні і можуть застосовуватись як негативні фоторезисти. Ці полімери, маючи високу фоточутливість, здатність утворювати плівки, гарну розчинність перед опроміненням, стійкість до дії розчинників, пластмас та агресивних агентів і хорошою термостабільністю після зшивання, є дуже важливими у промисловому виробництві фоторезистів.

Такі полімери з фотоактивними групами, як циннаматні похідні полі(акрилатів), полі(вінілового спирту), полі(2-гідроксіетилметакрилату) та багато інших систем були запропоновані як негативні фоторезисти. Більшість з них було одержано прищепленням фотоактивних груп до полімерного ланцюга або хімічною модифікацією інших відомих фоточутливих полімерів. Навпаки, синтез кополімерів, що мають відомий склад з фотоактивних мономерів і різних мономерів промислового застосування, є привабливим та економічно вигідним шляхом отримання макромолекул з добре визначеною структурою для практичного використання.

Актуальність теми. Сучасні електроніка і поліграфія повністю базуються на використанні літографії, фоторезистних технологій. В фоторезистних технологіях паралельно з фоточутливими композиціями

використовуються фотополімери. В фотополімерах біля основного ланцюга знаходяться фоточутливі бічні групи, головним чином з подвійними зв'язками. Вже протягом 50-ти років як негативні фоторезисти використовуються полівінілциннамат, в яких фоточутливими фрагментами є циннаматний залишок і які одержуються з полівінілового спирту шляхом полімераналогічних перетворень. В тому числі цей полімер використовується в полімерних шарах для орієнтації рідких кристалів (РК), хоч у нього є багато недоліків, що заважають його широкому застосуванню.

Ми пропонуємо інший підхід до створення фоточутливих полімерів – селективну полімеризацію мономерів, що містять на менше двох різноактивних зв'язків. При цьому головний ланцюг формується за рахунок більш активного подвійного зв'язку, а менш активні залишаються бічними, вільними для подальших фотоперетворень. Одним з варіантів фоторезистних технологій є фотоорієнтація рідких кристалів, що має значні переваги перед раніше застосовуваним раббінг- процесом. В шарі фоточутливого полімера під дією поляризованого УФ-світла спочатку виникає фотоіндукована анізотропія (ФОВА), яка потім фіксується в результаті фотополімеризації. Такий вид орієнтації може знайти застосування у виробництві рідкокристалічних дисплеїв.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано відповідно до досліджень, що проводяться на кафедрі хімії високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках держбюджетних тем Кабінету Міністрів України: № 0101U002162 "Розробка теоретичних основ макромолекулярного дизайну полімерних матеріалів нової генерації" та №06БФ037-07 «Полімерні нанокомпозити, їх компоненти та полікомплекси з унікальними оптичними, електричними і біологічними властивостями для оптоелектроніки, медицини та екології».

Мета і завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи було встановлення закономірностей впливу будови біфункціональних

ароматичних мономерів з подвійними зв'язками метакрилатного та метакриламідного типів на можливість проведення їх селективної радикальної гомо- та кополімеризації та визначення перспектив використання одержаних полімерів як фотоактивних шарів. Поставлена мета зумовила необхідність вирішення низки **задач**, основними з яких є наступні:

- синтез і дослідження полімеризаційної здатності нових біфункціональних (мет)акрилоїл-вмісних мономерів з різноактивними (мет)акрилатними та метакриламідними подвійними зв'язками в умовах термо- та фотоініційованої радикальної полімеризації та кополімеризації;
- визначення умов проведення їх селективної гомо- та кополімеризації, які б дозволяли отримувати розчинні полімерні продукти з вільними фотоактивними подвійними зв'язками в бічних ланцюгах;
- вивчення можливості використання одержуваних полімерів в якості фоторезистних шарів негативного типу, зокрема для орієнтації рідких кристалів.

Об'єкт дослідження – методи синтезу полімерів з вільними фотоактивними подвійними зв'язками в бічних ланцюгах для створення анізотропних полімерних шарів.

Предмет дослідження – метакрилові мономерні з різноактивними подвійними зв'язками метакрилатного та метакриламідного типів.

Основні результати роботи одержано за допомогою сучасних фізичних та хімічних **методів дослідження**: УФ-, ІЧ-, ПМР-спектроскопії; кінетику термоініційованої та фотоініційованої полімеризації досліджували методом дилатометрії; процеси фотоперегрупування Фріса - за даними УФ-спектроскопії; молекулярні маси та молекулярно-масовий розподіл синтезованих гомо- та кополімерів вивчали методом гел-проникної хроматографії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше

досліджено кінетику термо- та фотоініційованої радикальної гомополімеризації та кополімеризації синтезованих біфункціональних метакрилових мономерів з точки зору пошуку шляхів підвищення селективності при їх полімеризації по одному з наявних полімеризаційноздатних зв'язків. Знайдено умови селективної гомо- та кополімеризації синтезованих мономерів по метакрилатному подвійному зв'язку з утворенням полімерів з вільними фото- та термоактивними метакриламідними подвійними зв'язками.

Вперше показано, що при УФ-опроміненні в результаті перегрупування Фріса такі гомо- та кополімери можуть використовуватись як орієнтанти для рідких кристалів. Термостабільність фотонаведеної анізотропії забезпечується здатністю вільних метакриламідних груп до зшивання під дією світла.

Нами були запропоновані нові полімери, в яких, як ми вважаємо, фотоорієнтація наводиться не завдяки цис-транс ізомеризації, а за рахунок перегрупування Фріса. Окрім того, процес фотозшивання відбувається не завдяки циклоприєднанню (як у випадку циннаматів, кумаринів, халконів), а за рахунок реакції фотополімеризації. Таким чином, наведена фотоорієнтація має підвищену фото- та термостабільність.

Практичне значення одержаних результатів полягає перш за все у розробці методів селективного проведення полімеризаційного процесу по метакрилатному подвійному зв'язку для акрилоїл- та метакрилоїламідоарилметакрилатів, що дозволяє створювати полімерні матеріали, які в бокових ланцюгах містять фото- та термоактивні подвійні зв'язки.

Показана можливість застосування синтезованих полімерних фоточутливих матеріалів для орієнтації рідких кристалів в технології створення РК дисплеїв.

Особистий внесок здобувача полягає у виборі об'єктів досліджень,

безпосередній участі в реалізації визначених завдань на всіх етапах роботи, самостійному виконанні експериментальної частини, аналізі, узагальненні і інтерпретації одержаних результатів, формулюванні основних положень та висновків, що виносяться на захист. Дисертанту належить оптимізація методик синтезу нових речовин, що досліджувались. Постановка задачі та обговорення результатів проведені з науковим керівником. В роботі брали участь наукові співробітники Паскаль Л.П. (загальні методики синтезу метакрилоїламідифенілметакрилатів), Вретік Л.О. (загальні методики синтезу метакрилоїламідонафтилметакрилатів, загальні консультації, поточне керівництво експериментальною роботою як керівника підрозділу бюджетної наукової теми), Загній В.В. (постановка експериментів фотохімічних досліджень), Ярошук О.В. (дослідження якості орієнтації РК).

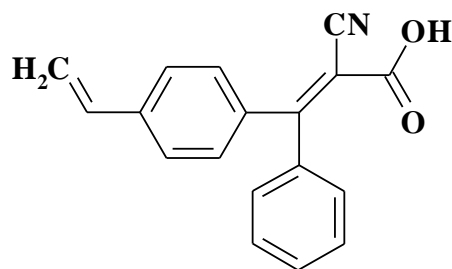
Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідались на таких наукових форумах: 24 міжнародної щорічної науково-практичної конференції “Композиційні матеріали в промисловості” (Славполицьком) (Ялта, 2004), III Polish-Ukrainian Conference “Polymers of Special Applications” (Radom, 2004), III науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (Львів, 2004), 5-th International Conference in Kyiv (ICEROM-5) (Kyiv, 2004), The third joint scientific conference in chemistry (Kyiv, 2005), 7-th European technical symposium on polyimides & high performance functional polymers (Montpellier, 2005), European Polymer Congress (Moscow, 2005), Сьома всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2006), IV Polish-Ukrainian Conference “Polymers of Special Applications” (Дніпропетровськ, 2006), V науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (Львів, 2009).

Публікації. За матеріалами дисертації вийшло 14 публікацій, з них 5 статей в наукових журналах (2 статті в українських наукових фахових журналах та 3 статті в закордонних наукових журналах), тези 9 доповідей на українських та міжнародних конференціях.

полівінілциннаміденацетат та його похідні, полівінілфурилакрилат, світлочутливі естери ПВС з іншими ненасиченими кислотами, полівінілстиролсульфонат, полівініл(мет)акрилат і –малеїнат, полівінілтетрагідрофталат та інші естери ПВС [3].

Розроблено методи синтезу циннамоїлвмісних полімерів як шляхом поліконденсації та полімераналогічних перетворень, так і гомо- або кополімеризацією відповідних мономерів. Відома велика кількість різноманітних методик, що дозволяють синтезувати циннамоїлвмісні мономеру майже будь-якої складності.

1.1.1. Синтез мономерів. Японські вчені у роботі [4] етиловий ефір 4-етил- α -ціано- β -фенілкоричної кислоти, одержаний взаємодією 4-етилбензофенону з етилціаноацетатом в присутності оцтової кислоти, дією N-бромсукциніміду переводять в 4-(1-брометильне) похідне, яке далі дегідробромують, одержуючи наступне 4-вінільне похідне:



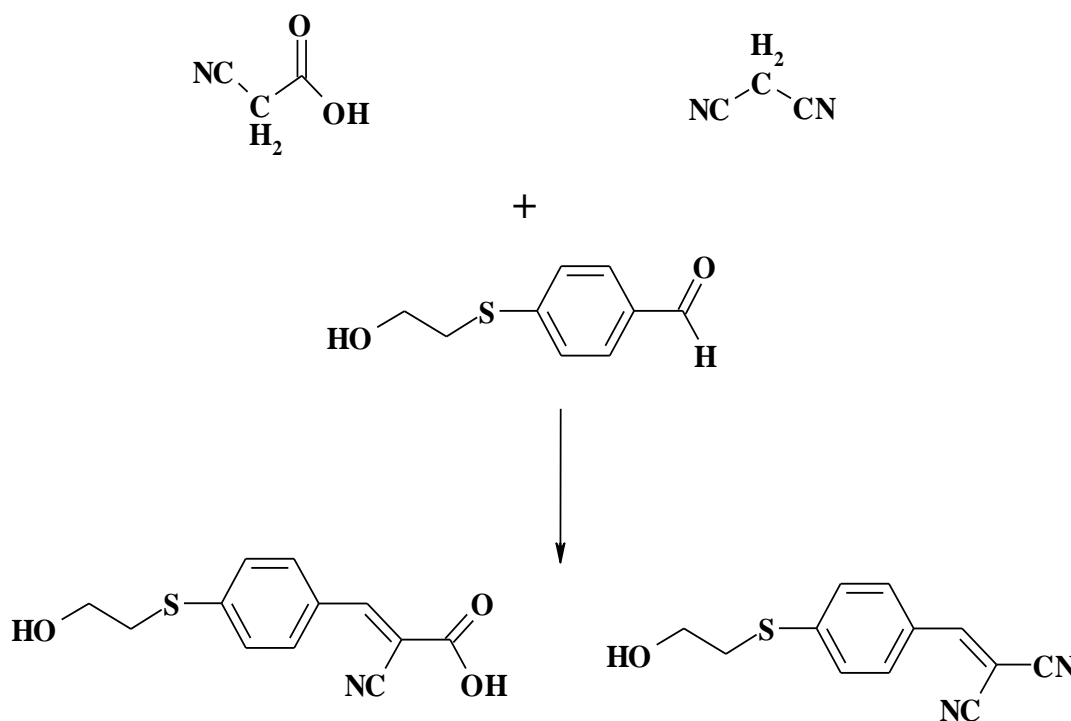
Метод одержання метилциннаматів і ацетофенону наведений у американському патенті [5], включає окисне карбонілювання стиrolу CO, O₂ та CH₃OH в присутності каталізатора і дегідратуючого агента (диметоксиметан, триметоксиметан, 2,2-диетоксипропан, 2,2-диметоксипропан, HC(OEt)₃, HC(O-ізо-Pr)₃, HC(O-трет-Bu)₃, диметоксициклогексан, триетилборат, триоктилборат) у менш ніж стехіометричних кількостях. Як каталізатор використовують галогенід, карбоксилат або дикарбоксилат металу (Pd, Rh, Pt) і сіль Cu.

Пізніше, авторами роботи [6] синтезовано п-(ω -гідроксіалкіл)тіо- α -ціаноциннамат, де алкіл – (CH₂)₂, (CH₂)₆, *транс*- і *цис-транс*-CH₂ = C₆H₁₀ = CH₂. п-(ω -Гідроксіалкіл)тіо- α -ціаноциннамат одержували реакцією

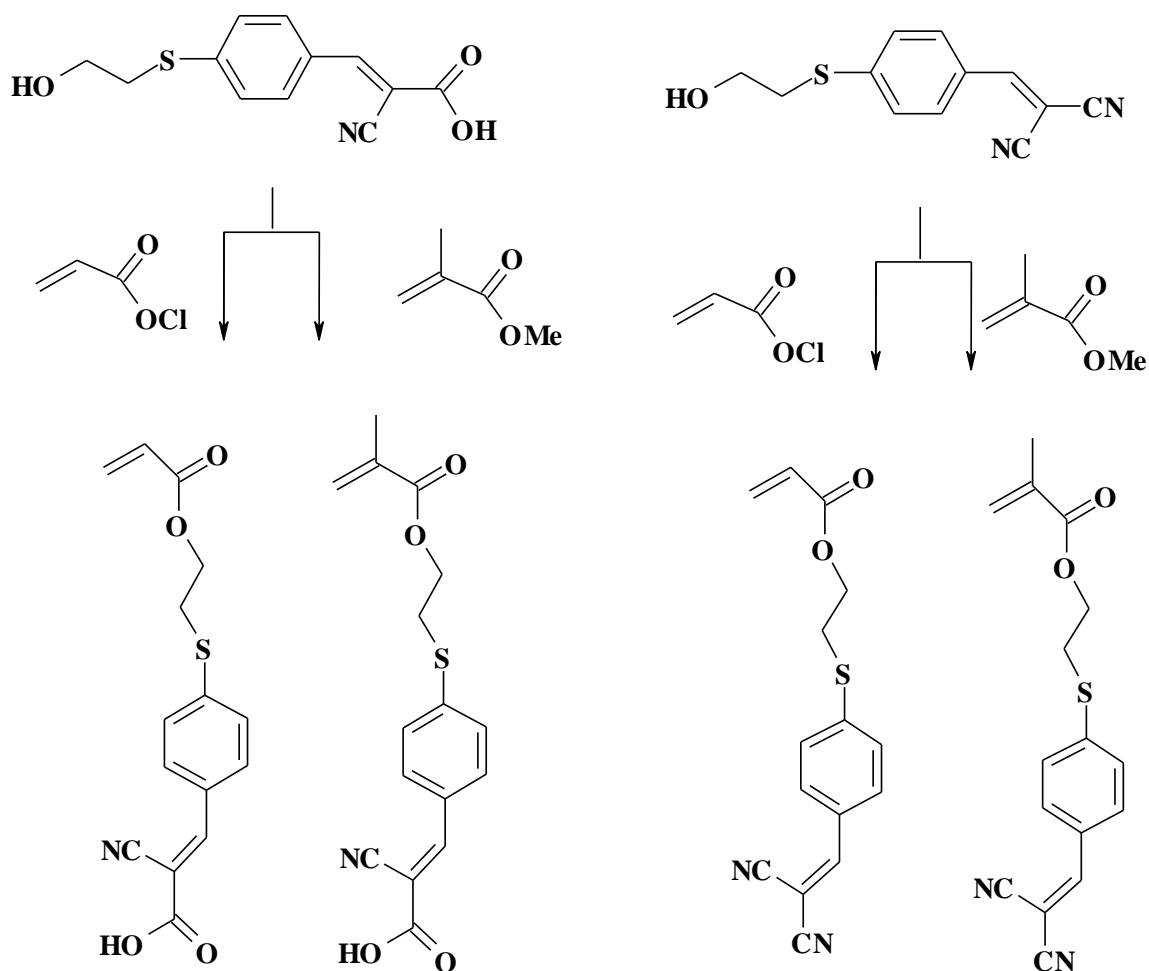
нуклеофільного заміщення п-фторбензальдегіду з ω -гідроксіалкантіолами в ДМФА при 25°C.

Одночасно, індійськими науковцями одержано 2,2'-біс(циннамоїлокси)-4-диетиламіно-4'-нітро- і 2,4'-біс(циннамоїлокси)-4-диетиламіно-3'-нітроазобензол, шляхом взаємодії 4-диетиламіно-2,2'-дигідрокси-4'-нітро- або 4-диетиламіно-2,4'-дигідрокси-3'-нітроазобензолу з циннамоїлхлоридом в тетрагідрофурані (ТГФ) в присутності TEАу [7].

Того ж року, конденсацією п-[(2-гідроксиетил)тіо]бензальдегіда з ціанометилацетатом і малононітрилом



та наступною реакцією утворених відповідно п-[(2-гідроксиетил)тіо]- α -ціаноциннамата і п-[(2-гідроксиетил)тіо]бензиліденмалононітрила з метилметакрилатом або акрилоїлхлоридом група вчених синтезувала метил-п-{[(метакрилоїлокси)етил]тіо}- α -ціаноциннамат і п-{[(метакрилоїлокси)тіо]-бензиліден}малононітрил відповідно, або відповідні акрилоїлоксильні мономери [8].



1.1.2. Г о м о п о л і м е р и з а ц і я . Одним з найбільш простих та широкозастосовуваних методів одержання полімерів є гомополімеризація, яка дозволяє одержувати високомолекулярні сполуки з максимальним вмістом функціональних, наприклад фоточутливих груп.

В статті [9] описано синтез полі-2-вінілоксиетилциннаматів, які містять замісники H; ізо-Pr; OMe; CN; NO₂ в пара-положенні бензольного ядра циннамоїльної групи.

Авторами роботи [6] 1991 року досліджено полімеризацію п-(ω-гідроксіалкіл)тіо-α-ціаноциннаматів (де алкіл – (CH₂)₂, (CH₂)₆, транс- і цис-транс-CH₂C₆H₁₀CH₂) під дією Bu₃SnOCOMe при підвищеній температурі з виходом полімерів до 97 – 100%. Ідентифікація проміжних сполук проводилася методами ЯМР та ІЧ спектроскопії. Одержані полімери є кристалічними або крихкими, прозорими склоподібними речовинами,

розчиняються лише в полярних розчинниках. На основі даних полімерів та кополімерів поливом з розчинів було одержано тонкі прозорі плівки, які містять нелінійні оптичні фрагменти в основному ланцюзі.

У американському патенті [10] описано синтез і властивості полімерів на основі естерів коричної кислоти. Полімери одержують іонною або радикальною полімеризацією відповідних мономерів, наприклад циннамоїлоксиметилстиролу.

Полімеризація метил-п-{[(метакрилоїлокси)етил]тіо}- α -ціаноциннамату, метил-п-{[(акрилоїлокси)етил]тіо}- α -ціаноциннамату і п-{[(акрилоїлокси)тіо]-бензиліден} малононітрилу, ініційована азодіізобутиронітрилом (АІБН) в розчині бензолу і полімеризація п-{[(метакрилоїлокси)тіо]-бензиліден} малононітрилу, ініційована АІБН в розчині диметилформаїду (ДМФА) або хлорбензолу при 60°C дає полімери з виходом 40 – 80%. Вихід полімеру п-{[(метакрилоїлокси)тіо]-бензиліден} малононітрилу при полімеризації в бензолі <10%. При високих концентраціях метил-п-{[(метакрилоїлокси)етил]тіо}- α -ціаноциннамату та п-{[(метакрилоїлокси)тіо]-бензиліден} малононітрилу при полімеризації утворюються лише полімери, які набухають в ТГФ і дихлорметані. Полімеризація метил-п-{[(метакрилоїлокси)етил]тіо}- α -ціаноциннамату в масі дає зшиті полімери [8].

В статті [11] представлено нові фотореакційні полімери, що містять бокові хлороциннамоїльні групи. Полімери було синтезовано гомополімеризацією акрилових мономерів. Різноманітні структури були охарактеризовані за допомогою різних спектроскопічних методів. Термічні властивості фоточутливих полімерів були досліджені термогравіметричним аналізом на повітрі та диференціальною скануючою калориметрією в атмосфері азоту. Склад полімерів був визначений за допомогою ¹H-ЯМР аналізу.

1.1.3. К о п о л і м е р и з а ц і я . Кополімеризація використовується для створення полімерних матеріалів з характеристиками, яких можна досягти лише поєднанням властивостей різних мономерів та у випадках, коли мономер не гомополімеризується, чи утворювані гомополімерні продукти не задовольняють конкретних технологічних вимог.

У вісімдесятих роках минулого сторіччя проведено кополімеризацію вінілциннамата з вінілацетатом в бензолі при 60°C, з використанням в якості ініціатора пероксиду бензоїлу. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено зміни на різних стадіях реакції і побудовано калібрувальну криву, яка дозволяє оцінити вміст мономерів в кополімері. Знайдено також константи кополімеризації мономерів [12].

Приблизно в той самий час на американській конференції японськими науковцями було запропоновано новий метод синтезу кополімеру 2-циннамоїлоксietiлвінілового ефіру з 2,4-нітро-1-нафтокси-, 2,2,4-нітрофеноксietiокси- і 2,4-нітрофеноксietiлвініловими ефірами, а також полі-2-хлоретилвінілового ефіру з заміщеними хлоретильними групами на 4-нітрофенолят калію, 4-нітро-1-нафтолят калію при опроміненні на повітрі світлом ртутної лампи високого тиску [13].

В роботі [11] представлено нові фотореакційні кополімери, що містять бокові хлороциннамоїльні групи. Полімери було синтезовано кополімеризацією акрилових мономерів з гліцидилметакрилатом. Структури були охарактеризовані за допомогою спектроскопічних методів. Також були досліджені термічні властивості фоточутливих полімерів. Обговорені оптимальні умови для їх використання як негативних фоторезистів у промисловості.

У американському патенті [10] описано синтез і властивості полімерів на основі естерів коричної кислоти. Полімери одержують кополімеризацією відповідних мономерів, наприклад циннамоїлоксиметилстиролу зі стиरोлом, хлорметил-, оксиметил-, α -метилстиролом, акриловою кислотою та її

естерами, акриламідом, метакриловою кислотою та її естерами, метакриламідом, малеїновим ангідридом, вінілацетатом тощо.

У 1996 році також у Японії радикальною кополімеризацією 6-(4'-циннамоїлбifenілокси)гексилметакрилату з метилметакрилатом синтезовано кополімери різного складу [14].

А через два роки синтезовано кополімери з бічними рідкокристалічними групами, здатні до фотозшивання. Вони складаються з фотореактивних 4-(2-циннамоїлетокси)бifenільних бічних груп та фотонеактивних 4-ціанобifenільних груп [15].

У «Британському полімерному журналі» [16] описано одержання кополімерів мезогенного мономеру 4-ціанофеніл-4'-(6-метакрилоїлоксигексил-окси)бензоату і немезогенного фотоактивного 2-метакрилоїлоксietил-β-(1-нафтил)пропеноату (2, 10 і 40%) за допомогою вільнорадикальної кополімеризації. Відповідні поліакрилати приготували методом, який включає синтез кополімеру із мезогенного мономеру 4-ціанофеніл-4'-(6-акрилоїлоксигексилокси)бензоату і 2-гiдроксietилакрилату (2, 5, 10 і 20%) з обробкою одержаних кополімерів β-(1-нафтил)пропеноїлхлоридом, а також циннамоїлхлоридом і β-(9-антрил)пропеноїлхлоридом.

Пізніше, досліджено кополімеризацію полістиролу (ПС) з метил-α-ціаноциннамом, ініційовану АІВН при 60° в розчині толуолу. Знайдений розподіл сигналів за даними ЯМР-спектроскопії одержаних кополімерів показав, що ріст ланцюга при кополімеризації відбувається не лише по типу “голова-до-хвоста”, але і за типом “голова-до-голови” між ланками ПС і метил-α-ціаноциннаму. Метил-α-ціаноциннама не гомополімеризується, а збільшення вмісту метил-α-ціаноциннаму в мономерній суміші призводить до утворення альтернантного кополімеру [17].

Кополімеризація метил-п-{[(метакрилоїлоксietил)тіо]}-α-ціаноциннаму з метилметакрилатом дає полімери, які набухають, навіть

при вмісті метил-п-{[(метакрилоїлокси)етил]тію}- α -ціаноциннамату у мономерній суміші <5мол.%, в той час як у розчині бензолу при 60°C утворюються оптично прозорі кополімери, які легко розчиняються в ТГФ і дихлорметані. Усі гомополімери мають сильно розгалужену структуру і дають крихкі плівки. А кополімери метил-п-{[(метакрилоїлокси)етил]тію}- α -ціаноциннамату з п-{[(акрилоїл-окси)тію]-бензиліден} малононітрилом дають плівки з хорошими механічними властивостями [8].

Пізніше, японськими науковцями одержано кополімери 4-вінільного похідного 4-етил- α -ціано- β -фенілциннамової кислоти зі стиролом і метилметакрилатом [18].

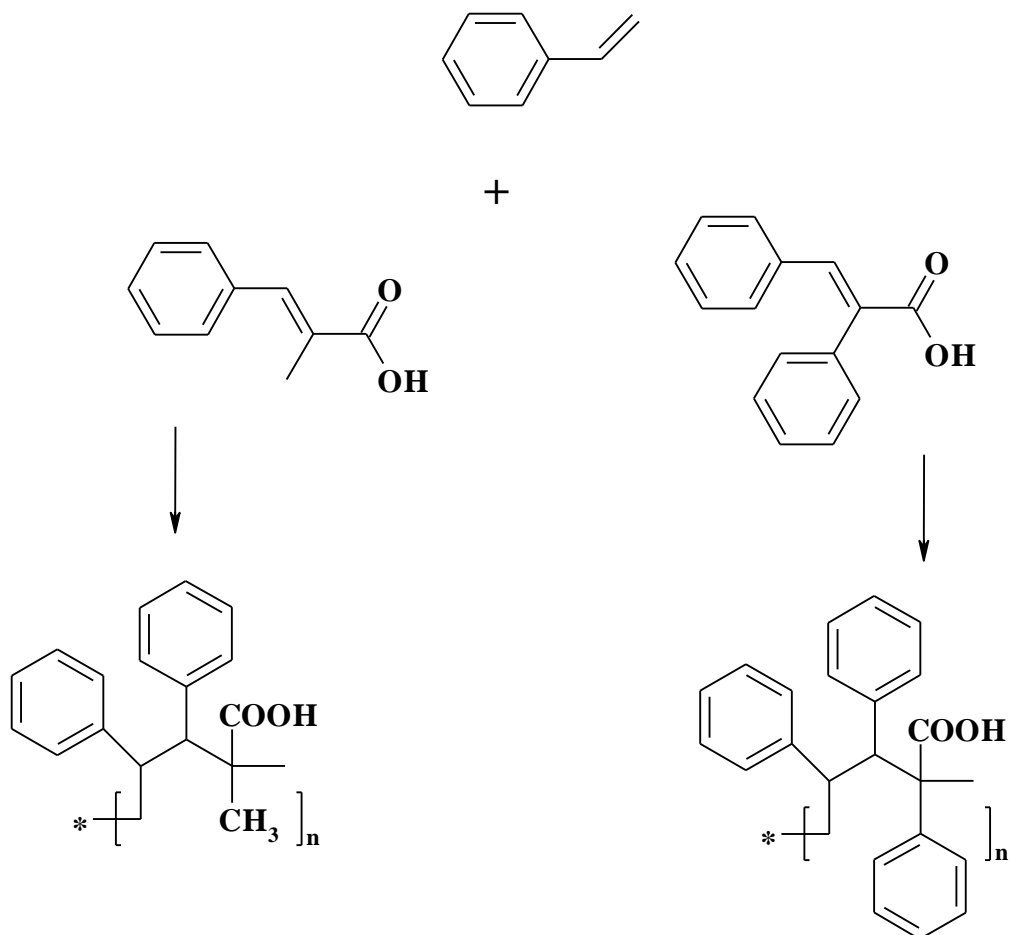
У американському патенті [19] описано синтез та дослідження методами ЯМР-спектроскопії кополімерів стиролу і α -ціанометилциннамату. Знайдено суттєве відхилення від моделі кополімеризації, у якій вірогідності приєднання визначаються природою кінцевої ланки ланцюга, який росте. Виявлено також приєднання за типами “голова-до-голови” і “голова-до-хвоста”. Кополімеризацію можна описати механізмом, у якому має вплив передостання ланка ланцюга. За цією моделлю не відбувається зворотнього приєднання ланки стиролу, але радикали стиролу можуть атакувати мономер α -ціанометилциннамату з обох боків.

Також досліджували радикальну кополімеризацію заміщених у кільце метил-2-ціан-3-феніл-2-пропеноатів зі стиролом. Кополімеризацію проводили у розчині при 80°C. Склад кополімеру визначали за допомогою елементного аналізу. Було розраховано константи кополімеризації у рамках кінцевої моделі [20].

Наприкінці сімдесятих [21] вивчали кополімеризацію стиролу з коричним альдегідом при 60°C, ініційовану АІБН. Було розраховано параметри кополімеризації. Із зменшенням долі альдегіду у вихідній суміші швидкість кополімеризації різко зростає. В'язкість кополімеру, виміряна у

розчині бензолу при 30°C, знижується із збільшенням долі альдегіду у суміші мономерів.

У той же час було досліджено температурну залежність констант кополімеризації стиролу з α -метил- та α -фенілкоричною кислотою в температурному інтервалі 40 – 130°C. Склад кополімерів визначали за їх активністю рідинним сцинтиляційним лічильником [22].



У середині вісімдесятих у Японії досліджено та описано [23] «живу» катіонну кополімеризацію 2-вінілоксиетилметакрилату і циннамату під дією суміші $\text{HI} + \text{I}_2$ в толуолі при температурах від -40 до -15°C . Кополімеризація 2-вінілоксиетилметакрилату і циннамату протікає за механізмом живих ланцюгів: молекулярна маса полі-2-вінілоксиетилметакрилату і циннамату зростає лінійно з конверсією і зворотнопропорційна концентрації; додавання нової порції мономера призводить до збільшення молекулярної маси. Ширина молекулярно-масового розподілу (ММР) полі-2-

вінілоксиетилметакрилату і циннамату складає 1,1 – 1,15, в той час коли ширина ММР полі-2-вінілоксиетилметакрилату, одержаного під дією етилату трифтористого бору, складає 2,5. Дані ЯМР-спектроскопії показали, що полімеризація 2-вінілоксиетилметакрилату і циннамату протікає лише по оксивінільній групі.

Трохи раніше американські науковці досліджували поведінку *транс*-метилциннамату при радикальній полімеризації. За даними ЯМР-спектрів встановлено, що гомополімери *транс*-метилциннамату, синтезовані в присутності радикальних ініціаторів, є атактичними. Полі-*транс*-метилциннамат, одержаний у відсутності етилалюмінійсесквіхлориду, являє собою аморфний полімер, тоді як рентгенограма полі-*транс*-метилциннамату, одержаного в присутності пероксиду бензоїлу і етилалюмінійсесквіхлориду, або лише одного етил-алюмінійсесквіхлориду дає 2 піки кристалічності. Термічна кополімеризація *транс*-метилциннамату зі стиролом дає кополімер із співвідношенням *транс*-метилциннамат:стирол = 1:2, а при кополімеризації в присутності пероксиду бензоїлу співвідношення *транс*-метилциннамат:стирол = 1:1. Спроби кополімеризації *транс*-метилциннамату і стиролу в присутності суміші пероксиду бензоїлу і $ZnCl_2$, або одного лише $ZnCl_2$ призводять до утворення полістиролу [24].

Іноді, для одержання полімера з певними властивостями, застосовують потрібну кополімеризацію.

У [25] описано синтез триблоккополімеру ізопрен/2-циннамоїлетилметакрилат /трет-бутилакрилат, який складається із блоків ізопрену (370 ланок кожний), блоків 2-циннамоїлетилметакрилату (420 ланок) і блоків трет-бутилакрилату (550 ланок).

У статті [26] розглянуто потрібну кополімеризацію акрилонітрилу, стиролу і наступних ефірів α -ціаноциннамової кислоти: метилового, етилового, н-бутилового, н-гексилового, циклогексилового, бензилового і 2-етилгексилового. Кополімеризацію проводили при $70^\circ C$, використовуючи як ініціатор пероксид бензоїлу. Було побудовано трикутні діаграми залежності

складу кополімерів. В усіх випадках існує азеотропна лінія. Між нею і вершиною трикутника, яка відповідає за 100% вмісту стиролу, концентрація стиролу у кополімері менша ніж у вихідній мономерній суміші. Для жодного із кополімерів точку потрійного азеотропу не виявлено. Визначено значення відношення констант швидкостей елементарних реакцій зростання ланцюга K_{31}/K_{32} , яке змінюється у межах 0,31 – 0,47. Виявлено лінійну залежність $T_{\text{скл}}$ від мольної долі ефіру в кополімері при постійній мольній долі стиролу.

Болгарські науковці досліджували потрійну кополімеризацію акрилонітрилу з вінілацетатом та коричною кислотою у водному розчині і у розчині метанолу. Одержані кополімери є статистичними і складаються з довгих послідовностей акрилонітрилу і коротких ділянок вінілацетату та коричневої кислоти. Також виведено рівняння складу і показано, що коричнева кислота не гомополімеризується, але входить до складу кополімеру [27].

На декілька років раніше, тією ж групою [28] було досліджено терполімеризацію акрилонітрилу (90 мольних %), коричневої кислоти і α -метилстиролу в розчині і в суспензії. Враховуючи те, що в досліджуваній системі не відбувається гомополімеризації акрилонітрилу, коричневої кислоти і кополімеризації акрилонітрилу, коричневої кислоти та α -метилстиролу одержано рівняння складу терполімера для двох випадків: можливість чи неможливість гомополімеризації α -метилстиролу.

Міцели блок-кополімерів ПС з полі- α -циннамоїлетилметакрилатом, утворені в розчині ТГФ-циклопентан при високому вмісті циклопентану з полі- α -циннамоїлетилметакрилатним ядром і полістирольною оболонкою адсорбували SiO_2 . При об'ємі фракції циклопентан між 0.67 і 0.90, адсорбовані міцели розподілялись на SiO_2 з утворенням полімерної щітки, у якій блоки полі- α -циннамоїлетилметакрилату розподілялись по поверхні, а ланцюги ПС витягувались у розчинній фазі подібно до щетини щітки [29].

Також досліджено утворення міцел в розчинах одинадцяти зразків кополімерів ПС/полі-2-циннамоїлетилметакрилат в ТГФ, циклопентані та їх

сумішах. Показано, що міцели утворюються в розчинах кополімерів, які містять $\geq 82\%$ ПС. Характеристики міцел визначали після осадження їх на поверхню SiO_2 [30].

1.1.4. Поліконденсація та полімераналогічні перетворення. З метою створення матеріалів для одержання рельєфних зображень синтезовано нові полімери, здатні до фотозшивання, які містять циннаматні групи в основному ланцюзі. Синтез таких полімерів проводять шляхом поліконденсації біфункціональних похідних коричної кислоти. Так, описано метод одержання поліконденсаційного циннамоїлвмісного полімеру, виходячи з біфункціональних похідних коричної кислоти та діамінів або діолів [31].

Групою науковців досліджено і описано синтез та властивості полімерів на основі 4'-гідроксифеніл-4-гідроксициннамата [32].

Того ж року на семінарі у Будапешті було розглянуто можливість одержання поліенаміноєфірів за механізмом вінілогічного нуклеофільного заміщення (взаємодія біс- β -кетоефірів з діамінами) на прикладі дослідження методом гель-хроматографії кінетики модельної реакції *n*-гексиламіну з етил- β -метоксициннаматом. Реакція має 2-й порядок, $k=1.37 \cdot 10^{-6}$ моль⁻¹·с⁻¹ [33].

З метою створення матеріалів для одержання рельєфних зображень синтезовано нові полімери, здатні до фотозшивання, які містять циннаматні групи в основному ланцюзі. Синтез проводили шляхом хімічної модифікації ПВС багатфункціональними похідними коричної кислоти [31].

Також описано метод одержання полімерів кватернізацією бромалкілмісткими естерами циннаміліденоцтової, ціаноциннаміліденоцтової і коричної кислот, полі-4-вінілпіридину, кополімеру вінілпіридину з метилметакрилатом і полі-4-вінілпіридину зі стиролом [34].

У Польщі запатентовано метод синтезу поліестерів на основі полівінілового спирту та коричної кислоти, які використовуються у

виробництві рідкої світлочутливої емульсії при одержанні негативів для друкарських схем з хорошою світлочутливістю та адгезією до підложки. Полімер одержують із ПВС з константою Фікентчера 40 – 70 та ефірним числом 125 – 135 при температурі – 7 +2°C ацилюванням його хлорангідридом коричної кислоти у водно-органічному середовищі, що містить метилетилкетон з наступним осадженням продукту бензином марки “для екстракції” із органічної фази, промивкою і сушкою. Одержані поліестери добре розчиняються у сумішах хлорбензол-циклогексанон [35].

У той же час в Японії фоточутливі полімери синтезували взаємодією 4-нітрофеніл або 4-нітро-1-нафтилциннамата з епоксидними групами кополімера метилметакрилата та гліцидилметакрилата у N-метилпіролідоні, діоксані, сульфолані під дією галогенідів четвертинного амонію при 90 – 130°C. Ступінь приєднання 4-нітрофеніл та 4-нітро-1-нафтилциннамата до епоксидних груп кополімера метилметакрилата та гліцидилметакрилата у присутності каталізатора зростає при підвищенні температури і сягає 95 та 85% відповідно; молекулярна маса кополімера метилметакрилата з гліцидилметакрилатом практично не змінюється. За відсутності каталізаторів ступінь приєднання 4-нітрофеніл та 4-нітро-1-нафтилциннамата до епоксидних груп кополімера метилметакрилата з гліцидилметакрилатом не перевищує 30%, причому утворюються нерозчинні продукти, появу яких автори пояснюють полімеризацією по епоксидних групах [36].

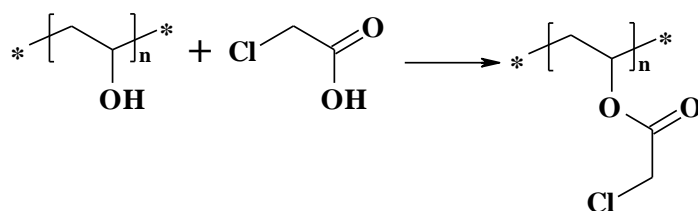
Пізніше знайдено метод синтезу фотополімерів з бічними циннамоїльними, бензильними і четвертинно-амонієвими групами, фотореактивність і відносна фоточутливість яких підвищені через зміну конформації за рахунок електростатичного відштовхування четвертинно-амонієвих груп. Циннамоїльні, бензильні і четвертинно-амонієві групи вводили в полімер шляхом послідовної взаємодії бічних груп полі-(п-хлорметилстиролу) відповідно з циннаматом калію протягом 24 годин при 60° в присутності тетрабутиламонійброміду в ДМФА (концентрація

тетрабутиламонійброміду – 50% від концентрації циннамату калію), потім з бензоатом калію [37].

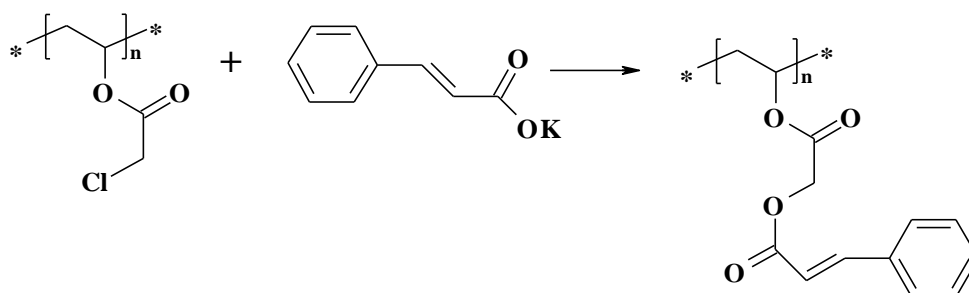
Процес одержання фоточутливих смол запатентовано в США [38]. Фоточутливі полімери, які містять залишки циннамової кислоти, одержують взаємодією поліаліламіну або його солі з коричною кислотою, її галогенангідридами, коричним альдегідом або гліцидилциннаматом. Продукти охарактеризовано методами ЯМР-, УФ- та ІЧ-спектроскопії.

Аморфний поліепіхлоргідрин етерифікували тетраметилалюміній-циннаматом, ступінь перетворення визначали методами ^1H ЯМР- та ІЧ-спектроскопії [39].

Японськими науковцями шляхом естерифікації ПВС хлороцтовою кислотою було одержано полівінілциннамоїлацетат



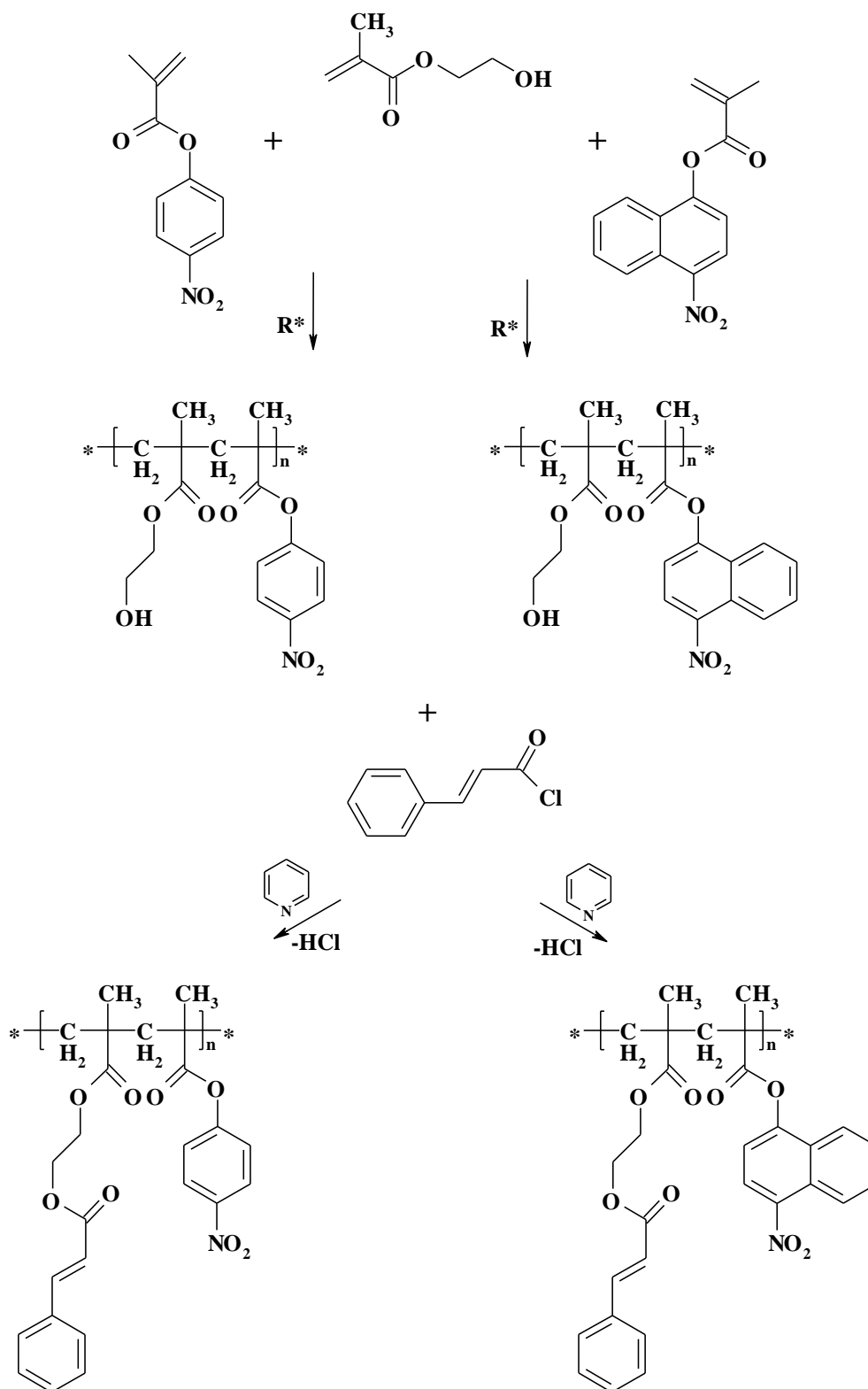
з послідуючою взаємодією продукту з калієвою сіллю коричної кислоти [40].



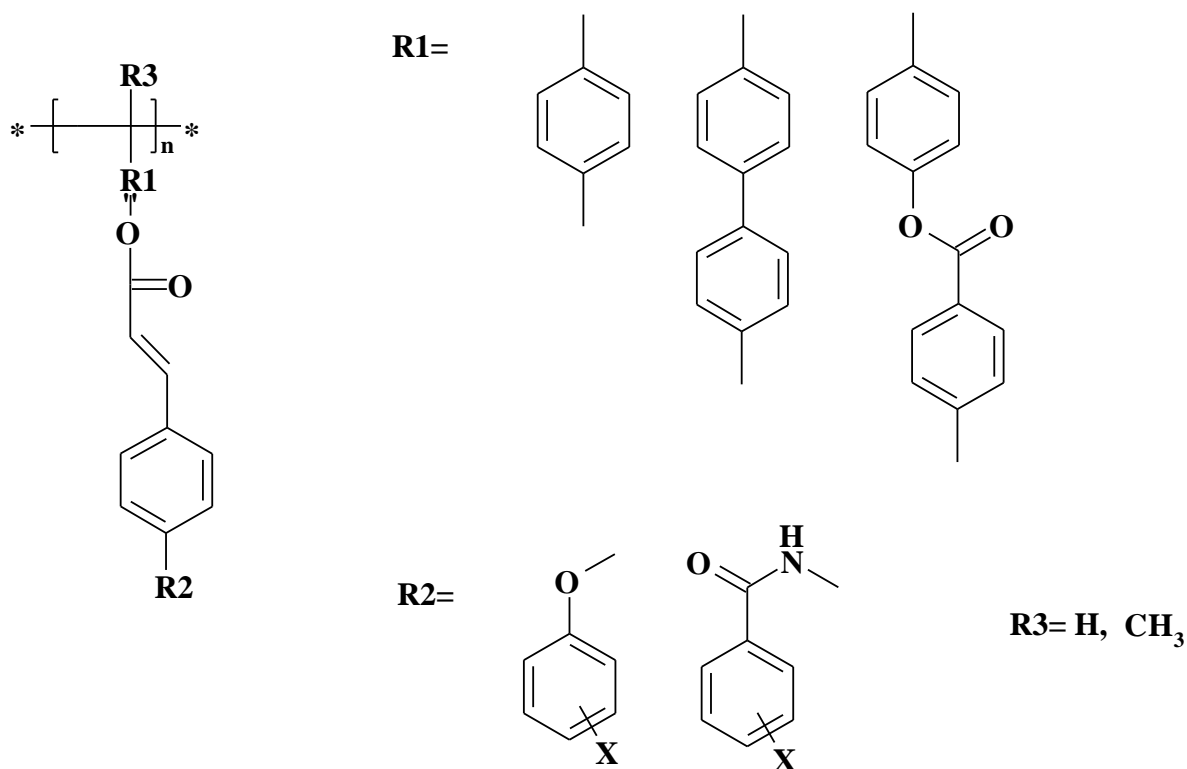
Описано також синтез циннаматних похідних тіоксантону та полімера з бічними п-(2-бензоїлвініл)-циннамоїлоксигрупами [41, 42].

Японськими науковцями у статті [43] описано синтез в одній колбі самосенсибілізованого фотополімера і його фотохімічні властивості. Фоточутливі в УФ-області негативні полімерні резистні матеріали одержували радикальною кополімеризацією 2-гідроксиетилметакрилата і сенсибілізуючих мономерів 4-нітрофенілметакрилата або 4-нітро-1-

нафтилметакрилата в ДМФА з ініціатором азодізутиронітрилом, з наступною реакцією поліконденсації кополімера з хлорангідридом коричної кислоти, використовуючи піридин як акцептор HCl. Весь синтез проводився в одній реакційній колбі. Кополімеризацію проводили при 60° протягом 5 годин, а поліконденсацію при 50° протягом 5 годин.



У американському патенті [44] описано синтез фотоорієнтованих полімерних матеріалів з полігідроксистирольним основним ланцюгом та циннамоїлвмісними бічними групами, з загальною формулою:



Сполуки одержано шляхом взаємодії полігідроксистиролу з похідними коричної кислоти.

Крім вже розглянутих методів у [45] описано стереоселективний синтез фотохімічним методом із застосуванням матричного ефекту. На основі стиролу, дивінілбензолу і ненасичених ефірів стереоізомерів димеру *транс*-коричної кислоти – α -труксинової кислоти, β -труксинової кислоти і δ -труксинової кислоти – одержано зшиті кополімери, після кислотного гідролізу яких у матрицях відповідних кополімерів α , β і δ залишаються порожнини, геометрія яких відповідає молекулам α -труксинової кислоти, β -труксинової кислоти і δ -труксинової кислоти. Дві бензильні ОН-групи, які утворилися у кожній порожнині, естерифікували дією хлорангідриду *транс*-циннамової кислоти, після чого піддавали УФ-опроміненню, що призводило до фотодимеризації приєднаних груп *транс*-коричної кислоти. Наступним

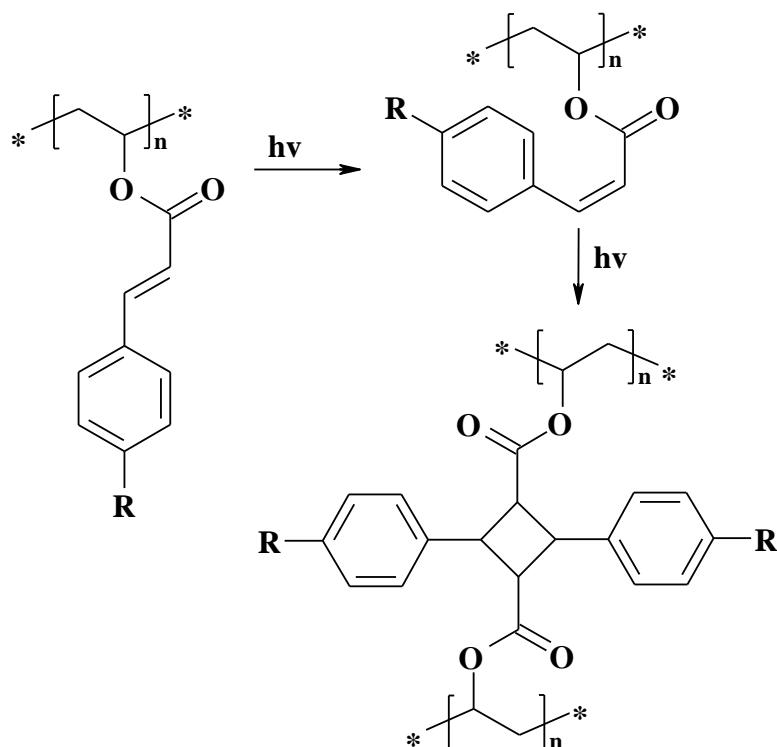
гідролізом показано наявність матричного ефекту при фотодимеризації, оскільки на основі кополімеру- α утворюється α -труксилова кислота з виходом 100%, а на основі кополімеру- β і δ утворюються 47% α -труксилової кислоти і 53% β -труксинової кислоти або δ -труксинової кислоти відповідно.

Також фоточутливі полімерні системи одержували кватернізацією бромалкілмісткими естерами циннамліденоцтової, ціаноциннамліденоцтової і коричної кислот, полі-4-вінілпіридину, кополімеру вінілпіридину з метилметакрилатом і полі-4-вінілпіридину зі стиролом [34].

У середині вісімдесятих єгипетські науковці досліджували кінетику поліестерифікації ангідриду циннамоїлбурштинової кислоти з етиленгліколем в інтервалі температур 130 – 170°C в атмосфері CO₂. Реакція має другий порядок як у присутності каталізатора (п-толуолсульфо кислота), так і за його відсутності. Процес, який не каталізується, протікає повільніше ніж каталітичний і з меншою енергією активації. Поліестери з більшою молекулярною масою одержані з використанням каталізатора. Структуру поліетиленглікольциннамоїлсукцинату встановили методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії [46].

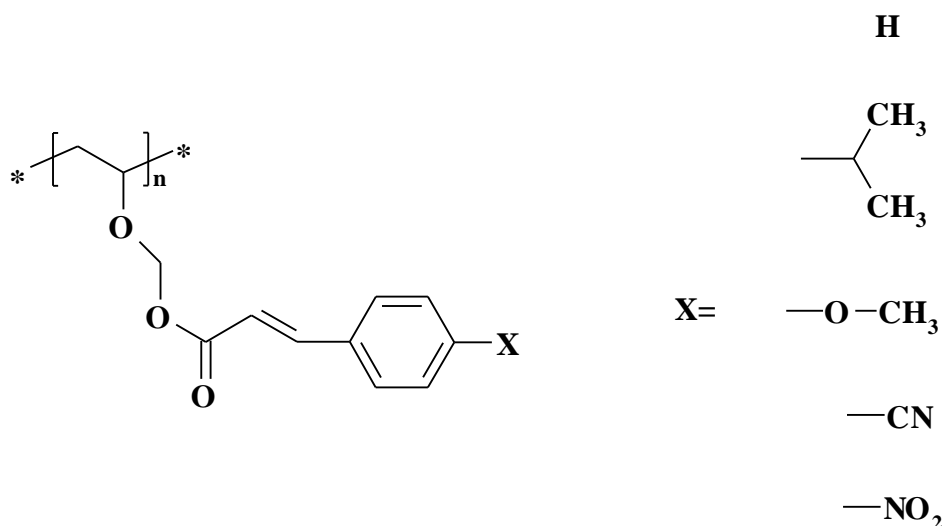
1.2. Фотофізичні та фотохімічні властивості

Оскільки циннаматні найчастіше використовувались для фоторезистних технологій, у 50 – 80-х роках минулого сторіччя було докладно вивчено фотофізичні та фотохімічні властивості речовин з циннаматними фрагментами. Під дією УФ-опромінення в сполуках такого типу можуть відбуватися як процеси *транс-цис*-ізомеризації, так і [2+2] циклоприєднання, що призводить до фотозшивання циннамоїлвмісних полімерних матеріалів.



Опубліковані дані великої кількості досліджень, присвячених фотохімії циннамоїлвмісних полімерів та модельних сполук.

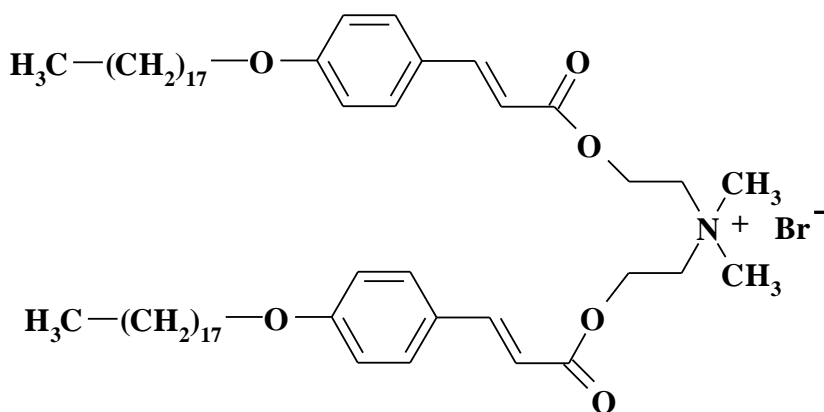
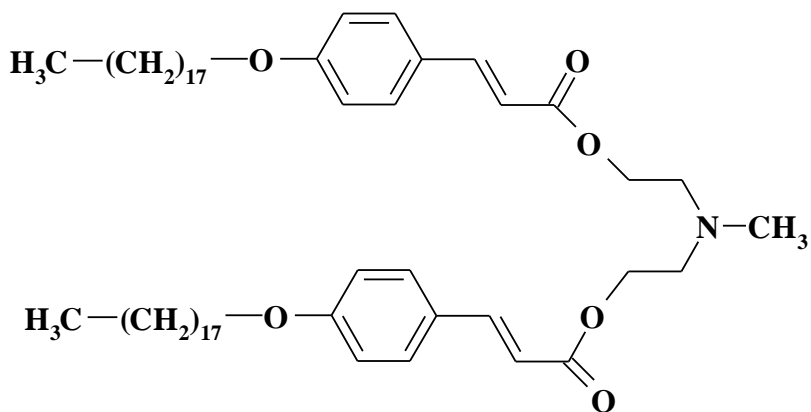
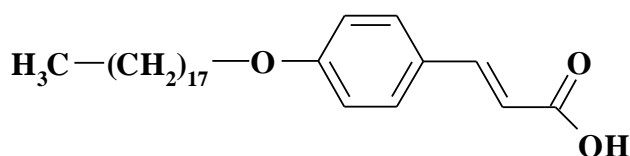
Японськими вченими описано дослідження фотохімічного зшивання полі-2-вінілоксиетилциннаMATів [47], наступної будови:



На прикладі сполуки з замісником CN показано, що при опроміненні його плівки світлом з $\lambda=290$ нм спостерігається зменшення смуги поглинання при 282 нм до нуля і з'являється та зростає інтенсивність смуги поглинання при 238 нм. Наступне опромінення плівки світлом з $\lambda=240$ нм призводить до

відновлення смуги поглинання при 282 нм. Це обумовлено протіканням реакції димеризації бічних циннаматних груп при опроміненні світлом з $\lambda=290$ нм і подальшому розпаді циклобутанових структур, які утворюються при опроміненні УФ-світлом з $\lambda=240$ нм. При однакових умовах опромінення фоточутливість полі-2-вінілоксиетилциннаматів змінюється в ряду $\text{OMe} > \text{H} > \text{CN} > \text{ізо-Pr} > \text{NO}_2$.

Описано [48] фотодимеризацію та фотополімеризацію амфифільних похідних коричної кислоти в орієнтованих моношарах, везикулах і у розчині. Досліджували фотореакції (УФ-опромінення, $\lambda=254$ нм) амфифільних сполук на основі коричної кислоти, які містять один та два n-алкільних ланцюга будови:



Дані ліпоїдні сполуки з фотореакційноздатними ланками самоорганізуються у моношари (на поверхні газ-вода) і у двошарові структури – везикули (у водних розчинах). В кристалічному стані відбувається швидка фотодимеризація одноланцюгових амфифільних сполук. Фотополімеризація дволанцюгових амфифільних сполук через циклобутанові угруповання відбувається як за внутрішньо- так і за міжмолекулярним механізмом з утворенням відповідно ди- і полімерів. На відміну від одноланцюгових, дволанцюгові амфифільні сполуки димеризуються в органічних розчинниках.

Пізніше, автори [49] описують фотозшивання великої групи нових полімерів з циннаматними групами в основному ланцюгу, яке досліджували під дією світла ртутної лампи низького тиску на плівки цих полімерів. Як кількісну характеристику фотозшивання використовували виміряну спектрофотометричну швидкість зменшення концентрації циннаматних груп. Для виявлення можливостей прискорення фотозшивання досліджували вплив додавання різних фотосенсибілізаторів і фотоініціаторів. Найбільше прискорення було зафіксоване при додаванні у плівку 2-гідрокси-2-метилпропіофенону – відомого фотоініціатора радикальних реакцій.

Того ж року групою науковців [50] запропоновано спосіб підвищення стабільності полімеру, що має оптичну нелінійність 2-го порядку, шляхом його фотохімічного зшивання у поверхневому шарі. Із розчинів в суміші толуолу з хлорбензолом складу 1:3 одержували плівки промислового полівінілциннамату (фоточутливий полімер) з добавкою азобарвника 3-циннамоїлокси-4-[4-(N,N-діетиламіно)-2-циннамоїлоксифенілазо]-нітробензолу. Ці плівки протягом трьох хвилин обробляли коронним розрядом при температурі 70°C для орієнтації молекул 3-циннамоїлокси-4-[4-(N,N-диетиламіно)-2-циннамоїлоксифенілазо]нітробензолу, які відповідають за оптичну нелінійність матеріалу, а потім опромінювали світлом ртутної лампи низького тиску потужністю $\sim 2 \text{ мВт/см}^2$ протягом 10 хвилин для поверхневого фотозшивання полімерної плівки. Полімер з добавкою 20% 3-

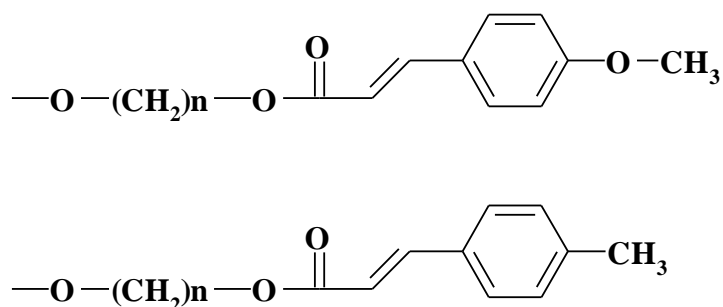
циннамоїлокси-4-[4-(N,N-диетиламіно)-2-циннамоїлоксифенілазо]нітро-бензолу має коефіцієнт оптичної нелінійності $d_{33}=5,1$ пм/В при довжині хвилі 1,540 мкм і не здатний до релаксації при термічній обробці за 60°C протягом 30 хвилин.

Фоточутливість і швидкості фотозшивки полівініл- α -ціаноциннамату і полівініл- α -ціаноциннамоксіацетату досліджено і описано японськими науковцями [51].

Японськими вченими проведено теоретичний розгляд процесу фотодимеризації під впливом УФ-опромінення в полідієнових еластомерах, які містять фоточутливі бічні циннамоїльні групи, прищеплені в процесі взаємодії полідієнових еластомерів з хлорангідридом циннамової кислоти. Показано, що процес фотодимеризації в таких еластомерах визначається концентрацією циннамоїльних груп, інтенсивністю УФ-опромінення, температурою опромінення і температурою склування ($T_{\text{скл}}$) прищепленого і вихідного еластомера [52].

Через десять років також у Японії описано фотодимеризацію амфифільних похідних коричної кислоти на впорядкованій двошаровій поверхні [53]. Описано та порівняно спектри поглинання амфифільних амонієвих похідних коричної кислоти. Досліджено фотозбудження залишку коричної кислоти при УФ-опроміненні у кристалічному стані і у вигляді двошарової структури.

Досліджували вплив кількості CH_2 груп (n) та типу ароматичного ядра у полімерах, які містять 76 – 79% бічних фрагментів типу:





де $n=0, 3, 6$, на ефективність фотоіндукованого внутрішньо- та міжмолекулярного зшивання ланцюгів за рахунок цих груп. Отримані результати було інтерпретовано із залученням ідеї утворення донорно-акцепторних комплексів між бічними фрагментами ланцюга, а також їх рухливості [54].

Також розглянуто вплив фотозшивання на механічні властивості полівінілциннаматів [55]. Зміну механічних властивостей полівінілциннаматів, обумовлену модифікацією молекулярної структури полімера при фотозшиванні, досліджували вимірюванням модуля релаксації. Із збільшенням долі гель-фракції до 7,5% максимальні часи релаксації τ_m і пов'язані з ними модулі релаксації E_m збільшуються. Величина τ_m прямує до нескінченості при долі гель-фракції $>7,5\%$, де зникає гранична зона. Число фотохімічних зшивок, розраховане із кінетичних параметрів реакції, але не число реологічних зшивок, лінійно залежить від теоретичного числа зшивок, розрахованого за теорією гелеутворення, запропонованою Чарлзбі. Це свідчить про те, що гелеутворення пов'язане, в основному, з фотохімічними зшивками, а вклад переплетінь в гелеутворення незначний.

Того ж року авторами роботи [56] було досліджено вплив реакцій внутрішньомолекулярних зшивок на утворення мікрогелю та макрогелю при реакції фотозшивання в розчині. Досліджували утворення мікро- та макрогелевих часток при фотодимеризації циннамоїльних груп в кополімері

2-циннамоїлоксіетилметакрилат – метилметакрилат в ТГФ при 20 – 50°. Концентрація циннамоїльних груп в кополімері зменшується в ході опромінення. При цьому молекулярна маса кополімеру різко зростає. При вмісті циннамоїльних груп 12 мол.% в кополімері спочатку утворюються мікрогелеві частки, а потім – макрогелеві. Встановлено, що в мікрогелевих частках кополімеру, які містять 26 мольних % циннамоїльних груп, більше 50% цих груп прореагувало внутрішньомолекулярно. Розмір клубка кополімеру зменшується в 10 – 300 разів в результаті внутрішньомолекулярного зшивання.

У статті [57] наведено деякі аспекти реакційної здатності складних естерів, що фотодимеризуються, щеплених на полімери з силіконовим основним ланцюгом. Методом ЯМР-спектроскопії досліджено молекулярну структуру, а спектрофотометрично і за зміною розчинності – фотохімічне перетворення полісилоксанів, що містять бічні циннамоїльні або α -ціано- β -стирилакрильні ефірні групи.

Авторами роботи [58] досліджено конформаційні стани кополімеру вінілацетат/вініловий спирт, який містить циннамоїльні групи, в деаерованому водному розчині (концентрація кополімеру 5%) при фотохімічній реакції [2+2]-циклоприєднання при опроміненні світлом ртутної лампи низького тиску потужністю 200 Вт. Введення циннамоїльних груп проводили в процесі естерифікації кополімеру (50 г) у піридині за допомогою *транс*-циннамоїлхлориду (3,5 г) протягом 12 годин. При температурі 20°C полімерний клубок знаходиться у зжатій конформації з гідروفобними бічними групами, орієнтованими назовні, що обумовлює при опроміненні утворення міжмолекулярних зшивок за реакцією другого порядку. При температурі 10 і 50°C полімерний клубок стає більш рихлий і процес міжмолекулярного зшивання перестає бути домінуючим.

На європейській конференції у травні 1987 група вчених представила результати досліджень кінетики і механізму отвердження під дією УФ-світла з різними довжинами хвиль ртутної лампи високого тиску епоксидних

полімерів (товщина плівки ~ 8 мкм, молекулярна маса $\sim 6 \cdot 10^3$), які містять бічні циннамоїльні групи. Епоксидні полімери містили 16 – 17 циннамоїльних груп на макромолекулу. При опроміненні епоксидних полімерів з циннамоїльними групами зшивання обумовлено витратою 50% циннамоїльних груп в процесі [2+2] циклоприєднання. Додаток 0,5 – 5% модифікаторів, які містять складноєфірні групи циннамової кислоти, прискорює процес міжмолекулярного зшивання в кілька разів, не змінюючи порядку реакції. Відмічено, що не всі зв'язки утворюють міжмолекулярні зшивки [59].

У 1998 році російські вчені опублікували результати досліджень релаксації дипольної поляризації у фоточутливому гребнеподібному полі-6-метакрилоїлоксигексилциннаматі і його статистичних кополімерах з метилметакрилатом або октафторамілметакрилатом при температурах нижчих за кімнатну і частоті 0,1 – 100 кГц. У кожній із досліджених систем виявлено дві області діелектричного поглинання, зв'язаного з локальним рухом в бічних ланцюгах. Встановлено, що термічне або фотоініційоване зшивання, яке відбувається при розкритті подвійних зв'язків у бічних ланцюгах фоточутливого компонента, призводить до зростання часів релаксації і енергій активації поляризації локальних процесів молекулярної рухливості, як і у бічних ланцюгах другого компонента, який не бере участі в реакції зшивання. Гальмуючий вплив молекулярної сітки, яка утворюється по бічним ланцюгам, на локальну рухливість вільних від зшивок фрагментів полімера пов'язаний зі зростанням жорсткості його основних і бічних ланцюгів [9].

Деяко раніше авторами статті [60] було описано дослідження ряду полімерів, що містять бічні фоточутливі групи, такі як халконові, циннаматні і диметилмалеїмідні. Полімери одержували за допомогою реакцій хлорангідридів кислот, які містять вказані групи, з полівініловим спиртом з $M_w=13000$. УФ-опромінення цих полімерів призводить до утворення

циклобутанових фрагментів в результаті циклодимеризації подвійних С=C- зв'язків двох бічних груп, що досліджувалось спектроскопічно. При опроміненні монохроматичним світлом з довжиною хвилі 365 нм малеїмідилвмісні полімери виявляються на порядок більш чутливими, ніж халкон- і циннамоїлвмісні.

У 1982 році японські науковці синтезували і досліджували властивості fotocутливих каучуків різних типів: циклізованих полідієнів з бічними циннамоїльними групами, поліпентенамерів з різним віддаленням циннамоїльних груп від основних ланцюгів за рахунок введення поліметиленових містків, поліізопренів, що включають сусідні циннамоїльні і карбоксильні групи, *цис*-1,4-полібутадієнів з пара-заміщеними циннамоїльними групами. Досліджено кінетику фотодимеризації бічних циннамоїльних груп і визначено залежність константи швидкості реакції від температури склування зразків. Встановлено кореляції між fotocутливістю і будовою вихідних каучуків і їх температурою склування [61].

Для визначення порогової енергії опромінення, при якій спостерігається повне зшивання опромінюваних ділянок полімерів, (одержаних кватернізацією бромалкілмісткими ефірами циннаміденоцтової, ціаноциннаміденоцтової і коричної кислот, полі-4-вінілпіридину, кополімеру вінілпіридину з метилметакрилатом і полі-4-вінілпіридину зі стиролом), розроблено спрощену методику. Плівки кватернізованих полімерів наносили на поліефірну підложку без бісмута. Після опромінення і промивки ділянки плівки, які піддавали фотозшиванню, візуалізували промивкою плівок розчинами барвника кислотного червоного №57. Фоточутливість плівок визначали із співвідношення: $S=K/E=K/It$, де E – енергія, необхідна для повної втрати розчинності 1 см² плівки; t – відповідний проміжок часу; I – інтенсивність опромінення; K – константа, яку довільно обрали рівною 1. Величина S/f_E , яка також характеризує фоточутливість, де f_E – доля бромалкілмістких ефірів циннаміденоцтової, ціаноциннаміденоцтової і коричної кислот, відповідно в кватернізованих

макромолекулах для ряду одержаних систем значно вища в порівнянні із зразками, які використовуються у промисловості. Полімер, кватернізований бромалкілмісткими ефірами циннамліденоцтової кислоти проявляє максимальну фоточутливість, але положення максимуму поглинання при 310 нм виключає його використання у відсутності сенсibilізатора при опроміненні через скло. Полімер, кватернізований бромалкілмісткими ефірами коричневої кислоти має дуже низьку фоточутливість. Оптимальну фоточутливість та інші характеристики має полімер, кватернізований бромалкілмістними естерами коричневої кислоти, який має максимум поглинання при 355 нм. Уявне зменшення величини S/f_E , яке спостерігається зі збільшенням кватернізації бромалкілмістних естерів ціаноциннамліденоцтової кислоти обумовлене екрануванням процесу фотозшивання хромофорами, розташованими на поверхні плівки. Найближче оточення кватернізованих груп має значний вплив на фоточутливість. Величина фоточутливості кватернізованих кополімерів полі-4-вінілпіридину з метилметакрилатом вища в порівнянні з кватернізованими кополімерами полі-4-вінілпіридину зі стиролом. Одержано значення кінетичних характеристик досліджених фоточутливих систем [34].

У [62] досліджували спектри поглинання в УФ та ІЧ-областях естерів епоксидної смоли і циннамліденоцтової кислоти. Спектральна чутливість поліефірів знаходиться у діапазоні 272 – 275 нм. Застосування деяких сенсibilізаторів дозволяє зсунути чутливість переважно у довгохвильову область. Загальну фоточутливість можна збільшити модифікацією епоксидної смоли.

Методами оптичної абсорбційної спектроскопії в ІЧ- та УФ-областях, ЯМР і денситометрії досліджено фотохімічні властивості і фоточутливість полі-п-(п-азидоциннамоїлокси)стиролу і 1,4-біс-п-азидоциннамоїлоксибензолу при опроміненні УФ-світлом [63].

У [64] описано вплив структури полімерів на фоточутливість циклізованих каучуків типу *цис*-1,4-полібутадієну, 1,2-полібутадієну і

поліпентенамеру, які містять бічні циннаматні групи. Дослідження проводили на полімерних плівках, одержаних поливом розчинів полімерів в хлороформі на пластини NaCl. Показано, що температура склування полімерів підвищується із збільшенням часу опромінення плівок. Загальна швидкість фотодимеризації циннаматних груп у вказаних полімерах знижується із збільшенням температури склування. Відсутність лінійної залежності між загальною швидкістю фотодимеризації і кількістю циннаматних груп в полімері пов'язана з тим, що температура склування полімера не залежить від кількості циннаматних груп, а зростає із збільшенням кількості циклізованих ланок. Приведено відомості теоретичного аналізу кінетики фотодимеризації в твердих полімерах, які узгоджуються з одержаними експериментальними даними.

Швидкість фоторозкладу модифікованого гліцидилметакрилату досягає максимального значення при ступені приєднання 4-нітрофеніл та 4-нітро-1-нафтилциннамата до епоксидних груп гліцидилметакрилату, який дорівнює 80 та 50% відповідно, при цьому швидкість фоторозкладу нижча в продуктах, модифікованих груп гліцидилметакрилатом, однак вони мають найбільшу фоточутливість [36].

Охарактеризовано методом ІЧ-спектроскопії полівінілциннамат і його суміші з полі-4-вінілфенолом перед і після УФ-опромінення [65].

У статті японських авторів описано, швидкість фотодимеризації полімера з бічними циннамоїльними, бензильними і четвертинно-амонієвими групами. Показано, що вона зростає зі збільшенням вмісту у ньому четвертинно-амонієвих груп і при їх концентрації 26,6 мол.% фотореактивність циннамоїльних груп – найбільша. Відносна фоточутливість полімерів також зростає зі збільшенням вмісту в них четвертинно-амонієвих груп [37].

Також описано поведінку ПВС (ступінь гідролізу 88%), який містить циннамоїльні групи, у водному розчині при різних температурах [66]. В області температур 10 - 50°C відбуваються різкі конформаційні зміни, при

цьому мінімальні молекулярні розміри спостерігали при 18 – 20°C. В ході фотолізу відбувається [2+2]-циклоприєднання з найбільшою ефективністю при 10 і 50°C, яке супроводжується розширенням клубка. Процес іде внутрішньомолекулярно, описується кінетичним рівнянням першого порядку і обумовлюється асоціацією циннамоїльних груп. Міжмолекулярне зшивання переважно іде при 20°C.

1996 року японські вчені, дослідивши кополімери метилметакрилату з 6-(4'-циннамоїлб'іфенілокси)гексилметакрилатом зробили висновок, що кополімери із вмістом 6-(4'-циннамоїлб'іфенілокси)гексилметакрилату 35-90 % мають нематичну рідкокристалічну фазу; а із вмістом 6-(4'-циннамоїлб'іфенілокси)гексилметакрилату $\geq 90\%$ – смектичну, яка при нагріванні переходить в нематичну. При УФ-опроміненні кополімера відбувається зшивання циннамоїльних груп. Швидкість зшивання в ізотропному та нематичному стані набагато вища ніж за кімнатної температури у склі [14].

Здатність дванадцяти похідних тіоксантону до фотосенсибілізації гелеутворення полівінілового естеру коричної кислоти досліджено у роботі [67]. 2,4-Діізопропілтіоксантон і деякі інші похідні тіоксантону мають виключну здатність до фотосенсибілізації гелеутворення полівінілового естеру коричної кислоти (на рівні 5-нітроаценафтена). Так, для системи із 100 часток полівінілового ефіру циннамової кислоти і 5 часток 2,4-діізопропілтіоксантону мінімальна експозиція для гелеутворення при опроміненні хімічною флуоресцентною лампою складає 5 мДж/см². Механізм фотосенсибілізації гелеутворення, напевне, відноситься до процесів фотозшивання при деполімеризації, яка відбувається при передачі енергії з триплетного стану 2,4-діізопропілтіоксантону на основний стан полівінілового естеру коричної кислоти.

Раніше були опубліковані результати досліджень фотоактивності у композитах із полівінілциннаматів з донорними та акцепторними

замісниками. Встановлено, що в таких композитах ефективність фотореакції збільшується за рахунок триплетної сенсibiliзації, що обумовлено міграцією триплетної енергії в твердій полімерній плівці. Величина міграції триплетної енергії збудження корелює зі збільшенням квантового виходу фотореакції. Оскільки в композитах фотоактивні місця являють собою комплекс донор-акцептор, який має більш низьку енергію збудження, ніж окремі полімерні компоненти, то ці місця являються пастками енергії збудження [68].

На початку вісімдесятих було досліджено фотоперетворення полі-*транс*-вінілциннамату і *транс*-триметилен-*біс*-циннамату в CH_2Cl_2 або твердій матриці поліметилметакрилату методом імпульсного лазерного фотолізу ($\lambda_{\text{збудж}}=265$ нм, тривалість імпульсу 20 нс). Показано, що для полі-*транс*-вінілциннамату *транс-цис*-фотоізомеризація і фотоциклоприєднання відбуваються із синглетного збудженого стану з константою швидкості $>3,5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$, причому в твердій матриці ізомеризація пригнічується. Зареєстровано також T – T-поглинання полі-*транс*-вінілциннамату (при 300 – 400 нм). Поведінка *транс*-триметилен-*біс*-циннамату схожа на поведінку полі-*транс*-вінілциннамату і в рідких і в твердих розчинах [69].

1991 року було опубліковано результати досліджень будови і фотоізомеризації ряду похідних (E)- і (Z)-ізомерів амідів коричної кислоти і їх комплексів з BF_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH методами ЯМР, електронної та ІЧ-спектроскопії. Методом Хартрі-Фока розраховано геометричну та електронну структуру (E)- і (Z)-ізомерів. Z-ізомер існує в непланарній *s-транс*, E-ізомер в пласкій енольного типу *s-цис* конформації. Припущено, що в залежності від розчинника і будови I ВЗМО може бути або π або π_N орбіталь, локалізовані на стироловому і амідному фрагментах відповідно. Збудження $\pi_s\pi^*$ -стану призводить, а $\pi_N\pi^*$ не призводить до фотоізомеризації. N-алкілювання підвищує, а комплексоутворення з BF_3 зменшує енергію π_N орбіталі відносно π_s орбіталі, що призводить до зменшення і збільшення квантового виходу фотоізомеризації відповідно [70].

1.3. Композиції на основі циннаматів

Композиції на основі полівінілціннаматів з початку 50-х широко застосовуються у фотолітографії завдяки своїй здатності до фотодимеризації з утворенням циклобутанового кільця. Тривале опромінення циклодимеризованих полімерів призводить до їх деструкції, збільшуючи розчинність опромінених ділянок.

Завдяки циннамоїльній групі полівінілціннамат поглинає в області 270 – 320 нм. Необхідне в умовах практичного застосування зміщення поглинання в область 360 – 440 нм досягається шляхом введення сенсibilізаторів, таких як кетон та тіокетон Міхлера, 5-нітроаценафтен, похідні бензотіазоліну тощо.

Негативні полівінілціннаматні фоторезисти дуже стійкі в агресивних середовищах, мають адгезію практично до будь-яких підкладок і малу чутливість до рівня освітленості при експонуванні. Для цих композицій також характерна стабільність властивостей при тривалому зберіганні як розчинів, так і шарів, одержаних на алюмінії та міді.

Такі композиції згодом почали застосовувати для виготовлення друкарських плат і поліграфічних офсетних друкарських форм. Для покращення експлуатаційних характеристик у склад композицій також додавали інші компоненти.

Дуже детально композиції на основі похідних циннамової кислоти розглянуто у роботі [71].

1.4. Фотоіндукована оптична анізотропія

В останній час достатньо велика кількість досліджень в області розробки фоточутливих полімерних матеріалів спрямована на вивчення рідкокристалічної фотоорієнтації. Для її досягнення використовується опромінення полімерних плівок поляризованим УФ світлом, що спричиняє

структурну анізотропію їх поверхні. Як результат анізотропічної взаємодії між РК та поверхнею плівки відбувається орієнтація РК в певному напрямку. Було досліджено, що РК орієнтація з'являється у випадку плівок, що мають у складі здатні до *цис-транс*-конформаційних переходів хромофори, або здатні до фотозшивання чи фотодисоціації полімерні молекули.

Тонкі плівки з полівінілциннамату, одного з типових, здатних до фотозшивання фоторезистів, привернули до себе особливу увагу завдяки високій фотореакційній здатності циннаматних груп, що важливо для створення фотоактивної поверхні з метою досягнення контролю над площинною орієнтацією РК при опроміненні поляризованим УФ світлом. Однак мають бути виконані додаткові вимоги перш ніж полімер зможе продемонструвати свій потенціал при практичному використанні. Деякі з них включають гарну термостабільність РК фотоорієнтації, яка тісно пов'язана з термостабільністю матеріалу. Через це незначна термічна стабільність РК фотоорієнтації на шарі з полівінілциннамату є суттєвою перешкодою для подальшого прогресу у розвитку рідкокристалічних дисплеїв. Порушення РК орієнтації, як вважається, є результатом значної термічної релаксації ланцюгів полівінілциннамату, що спричиняє порушення у анізотропічному розподілі фотопродуктів. Тому продовжуються пошуки нових циннамоїлвмісних полімерних орієнтуючих шарів, які виявляють незначну терморелаксацію ланцюгів.

1.4.1. Я к і с т ь о р і є н т а ц і ї . Однією з необхідних умов для практичного застосування є забезпечення високої якості орієнтації. Науковці із багатьох країн світу намагалися відшукати необхідні для цього методи та матеріали.

Російськими науковцями досліджено кінетичні особливості наведення, стирання та темної релаксації оптичної анізотропії в тонких плівках полівінілциннамату і його низько- та високомолекулярних аналогів. Встановлено, що паралельно з відомою фотоіндукованою зміною властивостей полівінілциннамату – втратою розчинності в результаті

утворення зв'язків між сусідніми молекулами і формування єдиної макромолекули, під дією лінійнополяризованого (або навіть неполяризованого, але направленого) УФ-випромінення з $\lambda < 370$ нм у вихідній ізотропній плівці наводиться оптична анізотропія. Величина подвійного променезаломлення в області прозорості ($\lambda = 632,8$ нм) досягає $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ і залежить як від дози опромінення, так і від компонентного складу плівки зокрема від наявності пластифікатора. Наведена анізотропія релаксує на кілька відсотків при кімнатній температурі приблизно за 5 хвилин. Залишкова величина подвійного променезаломлення залишається стійкою протягом багатьох років. Швидкість та глибина релаксації зростають зі збільшенням температури або концентрації пластифікатора. Процес допускає оборотність, незважаючи на необоротність фотохімічних реакцій. Опромінення плівок полівінілциннамату УФ-випроміненням перешкоджає появі мікротріщин при зберіганні протягом кількох років. Отже, здійснення структурної модифікації полімерних шарів шляхом оптичної орієнтації дозволяє, судячи з усього, одержувати матеріали з заданими фізико-механічними властивостями. Рентгеноструктурні дослідження показали, що плівки полівінілциннамату до і після опромінення залишаються аморфними [72].

Описано синтез і фотополімеризацію фотозшиваючих полімерних рідких кристалів, які містять 4-(метоксициннамоїл)дифенілову бічну групу. Після опромінення лінійно-поляризованим УФ-світлом у спектрі поглинання знайдено позитивний або негативний дихроїзм, залежно від температури реакції. Нематичні рідкі кристали можна орієнтаційно впорядкувати на утворених полімерних плівках. Напрямок орієнтації РК регулюється зміною доз опромінення [73].

Роком раніше авторами статті [74] досліджено характеристики поверхні фотополімерної плівки на основі полівініл-4-метоксициннамату, яка промотує однорідне орієнтаційне впорядкування у сусідніх рідких кристалах при фотополімеризації під дією лінійнополяризованого УФ-світла. Виявлено,

що при фотополімеризації поверхнева морфологія полімерної плівки змінюється і полімер орієнтується нормально до напрямку поляризації УФ-світлом.

Фотоорієнтаційний контроль рідкокристалічних кополімерних плівок, що здатні до фотозшивки з 4-(4'-метоксициннамоїлокси)дифенільними бічними групами, досліджували автори статті [75].

Також детально вивчено вплив складу кополімерів і температури опромінення на їх фотоіндуковане упорядкування. Було зроблено висновок, що міжмолекулярне фотозшивання мезогенної групи може контролюватися впорядкуванням як фотореактивних, так і фотонеактивних мезогенних груп впродовж E напрямку, при тому що внутрішньомолекулярна фотореактивність групи не може контролюватися укладкою інших мезогенних груп [15].

В 2000 році опубліковано велику кількість статей, у яких описані циннамоїлвмісні полімери, розроблені саме для наведення фотоіндукованої анізотропії.

В статті [76] представлено синтез наступних фотоорієнтуючих матеріалів: полі-(4'-метакрилоїлоксихалкон), полі-(4-фтор-4'-метакрилоїлоксхалкон), полі-(вінілциннамат) та полі-(2-метакрилоїлоксіетилциннамат), зокрема методом фотодимеризації була виявлена їх добра РК орієнтуюча здатність до температури 150°C.

Того ж року у статті [77] охарактеризовані тонкі плівки з полівінілциннамату та полі-(7-метакрилоїлоксикумарину), опромінені плоскополяризованим УФ світлом з використанням УФ-, звичайної та поляризаційної модульованої ІЧ-Фур'є спектроскопії. У випадку полівінілциннамату показано, що хромофори беруть участь у реакціях фотоізомеризації та циклоприєднання. Фотореакції не викликають переважну орієнтацію фотопродуктів, але розташовують хромофори вздовж напрямку поляризації. Таким чином, поява фотоанізотропії обумовлена переважною орієнтацією перпендикулярно до напрямку поляризації *транс*-циннаматних

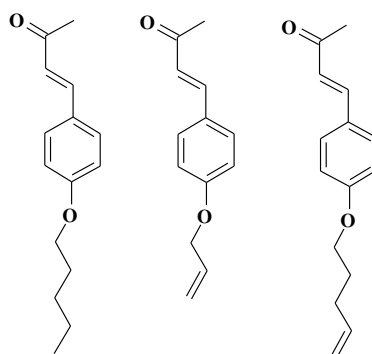
груп, що не вступили в реакцію. У випадку полі-(7-метакрилоїлоксикумарину) хромофори теж грубо орієнтуються перпендикулярно до напрямку поляризації, але на противагу до тонких плівок з полівінілциннамату фотодимери показують переважну орієнтацію вздовж напрямку поляризації. Хоча анізотропічні ефекти є дуже слабкими, помічено різницю в поведінці полівінілциннамату та полі-(7-метакрилоїлоксикумарину). Більш того, показано, що опромінені тонкі плівки з полівінілциннамату гомогенно орієнтують рідкі кристали перпендикулярно до напрямку поляризації. Це пояснюється переважною орієнтацією *транс*-циннаматних груп. Навпаки, опромінені тонкі плівки з полі-(7-метакрилоїлоксикумарину) орієнтують рідкі кристали паралельно до напрямку поляризації. У цьому випадку фотоорієнтація пояснюється РК взаємодією з фотодимерами. Ці експерименти продемонстрували вплив фотореакційності, а отже і хімічної структури фотополімеру на РК орієнтуючу здатність. Нарешті, показано, що РК орієнтація на цих фотополімерах не є стабільною. Стабільність фотоорієнтації є однією з головних передумов для подальшого промислового застосування, тому є потреба працювати над пошуком більш здатних до фотозшивання та стабільних матеріалів або над можливістю міцнішого зв'язування РК з плівкою.

В роботі японських вчених [78] наводяться результати досліджень фотоорієнтації низькомолекулярних рідких кристалів на здатних до фотозшивання кополімерних рідких кристалах з боковими ланцюгами, що містять 4-(2-циннамоїлоксіетокси)біфенільні групи та 4-ціанобіфенільні групи при опроміненні лінійно поляризованим УФ-світлом. Низькомолекулярні рідкі кристали орієнтуються гомеотропно на фотореакційній плівці у початковому стані фотореакції та однорідно змінюють напрямок орієнтації при подальшому опроміненні. Напрямок гомогенної орієнтації (паралельний чи перпендикулярний до електричного вектору лінійно поляризованого УФ світла) може бути контрольовано

шляхом зміни температури опромінення або ступенем завершеності фотореакції. Орієнтація пояснюється взаємодією між низькомолекулярними рідкими кристалами та фотореакційною плівкою з кополімерних рідких кристалів.

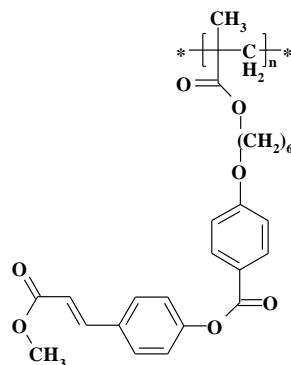
В статті [79] розглянуто вплив опромінення лінійно поляризованим УФ світлом на ізотропні тонкі плівки трьох вихідних фенілзаміщених циннамат-похідних полімерів, позначених як «пара», «мета» та «метамет». Вивчалася їх молекулярна фотоорієнтація. Отримані фотозшиті анізотропні полімерні плівки були охарактеризовані за допомогою УФ, звичайної та поляризаційної модульованої ІЧ-Фур'є спектроскопії. З результатів вимірювання УФ та поляризаційного модульованого-ІЧ лінійного дихроїзму видно, що, як мінімум, два одночасні орієнтаційні процеси грають важливу роль в цих фенілзаміщених циннамат-похідних системах. З одного боку, реакції ізомеризації розташовують хромофори вздовж напрямку поляризації УФ світла та спричиняють переважну орієнтацію решти *транс*-ізомерів перпендикулярно до напрямку поляризації; з іншого боку, реакції циклоприєднання призводять до утворення фотодимерів типу «голова до голови» або «голова до хвоста», які переважно орієнтуються вздовж напрямку поляризації у «пара» та в меншій мірі в «мета» і «метамет» системах. Ці результати відносяться до різниці у властивостях плівок з різною рідкокристалічною орієнтацією.

У результаті співпраці українських та корейських колег було досліджено орієнтаційні параметри для циннамоїлвмісних фотополімерів з целюлозним основним ланцюгом та бічними групами наступної будови:



Виявлено, що одержані полімерні матеріали мають високу фоточутливість ($<0,1 \text{ Дж/см}^2$), велику енергію щеплення та дають кути переднахилу в діапазоні від $0,75^\circ$ до $1,3^\circ$, залежно від часу опромінення, що дозволяє використовувати вищезгадані полімерні матеріали для виготовлення РК дисплеїв [80].

У статті [81] досліджено орієнтуючі шари на основі поліметакрилату з метил-4-(4'-гексилокси)бензоїлоксициннамоатними бічними групами будови:



Зроблено висновок, що визначальну роль у наведенні РК орієнтації під дією плоскополяризованого УФ-світла відіграє реакція [2+2] фотоциклоприєднання у циннамоїльній частині бічного фрагменту. Фотоперегрупування Фріса, виявлене у бензоатній частині бічного фрагменту, за висновками авторів статті, складає менше 5% від реакції фотоциклоприєднання і не впливає на орієнтуючу здатність матеріалу.

У американському патенті [44] описано орієнтаційні характеристики циннамоїльмісних полімерних матеріалів з полігідроксистирольним основним ланцюгом. Виявлено, що контрастність, яскравість, залишкове зображення не гірші ніж у поліімідних матеріалів.

1.4.2. С т а б і л ь н і с т ь о р і є н т а ц і ї . Стабільність фотоорієнтації є однією з головних передумов для подальшого промислового застосування орієнтуючих шарів, тому є потреба працювати над пошуком більш здатних до фотозшивання та стабільних матеріалів або над можливістю міцнішого зв'язування РК з плівкою. Останнім часом науковці намагаються розв'язати саме цю проблему.

У статті [82] описано синтез нового розчинного поліїміду (який може використовуватись як орієнтуючий шар) з прищепленими циннаматними групами, який є похідним 4,4'-(гексафлуороізопропіліден)дифталевого ангідриду та гідроксидіамінопропану. Введення імідного фрагменту у головний ланцюг мало за мету покращити термостабільність РК орієнтації, яка є результатом фотореакцій бічних циннаматних груп. Структурні зміни у полімері протягом опромінення поляризованим УФ світлом та послідоюча РК фотоорієнтація були досліджені при різному вмісті циннамату з метою розуміння механізму РК фотоорієнтації на тонкому шарі поліїміду з боковими циннаматними групами. Також була оцінена термічна стабільність РК фотоорієнтації. Як виявилось, поверхня тонкого шару поліїміду головним чином зайнята боковими циннаматними групами, а рідкокристалічна фотоорієнтація на тонкій плівці поліїміду, опроміненій поляризованим УФ світлом, покращується зі зменшенням вмісту циннамату. Це може бути пояснено сильною взаємодією ланцюгів поліїміду, що перешкоджає термічній дезорієнтації продуктів фотоперетворення циннаматних замісників. Було досліджено, що локальні напруги, наведені протягом УФ опромінення, глибоко впливають на термічну стабільність рідиннокристалічної фотоорієнтації.

В роботі [83] описано вплив кисню на теплостійкість фотохімічно зшитих полімерів, який було досліджено при опроміненні полі-п-вінілфенетилциннамата при різному тиску кисню. Аналіз продуктів методом ТГА показує, що присутність кисню в опромінюваній атмосфері знижує теплостійкість опромінених полімерів. Про механізм впливу кисню робили висновки за даними ІЧ- та мас-спектрів, газової хроматографії, тощо. При опроміненні кисень взаємодіє з головним полімерним ланцюгом з утворенням гідропероксидів, які дегідратуються при нагріванні до 100°C. Циклобутанові кільця, які утворюються при опроміненні полімера також взаємодіють з киснем. На відміну від продуктів піролізу неокисненого фотохімічно зшитого полімеру, в продуктах піролізу окисненого

фоточутливого полімера міститься вода, 2,5-дигідрофуран і п-вінілфенетиловий спирт. Отже, на відміну від неокисненого полімеру, окислені циклобутанові кільця перетворюють *транс*-подвійні зв'язки при нагріванні. Розрив зв'язку С – О циннамоїльної групи є основною реакцією при піролізі окисненого полімера. Запропоноване пояснення підтверджується такими ж дослідженнями з полістиролом і фенетилциннаматом як модельною сполукою.

В роботі [76] досліджено наступні фотоорієнтуючі матеріали: полі-(4'-метакрилоїлоксихалкон), полі-(4-фторо-4'-метакрилоїлоксихалкон), полі-(вінілциннамат) та полі-(2-метакрилоїлоксіетилциннамат), зокрема була виявлена добра термостабільність для трьох типів фотополімерів до температури 300°C

Великий кут переднахилу нематичних рідких кристалів при опроміненні поляризованим УФ світлом спостерігався у випадку поверхні з полі-(4'-метакрилоїлоксихалкону). При використанні полівінілциннамату цей кут був меншим. Поява кута переднахилу у нематичних рідких кристалах пояснюється фоточутливістю довгих бічних ланцюгів фотополімеру. Також була досліджена їх добра РК орієнтуюча здатність до температури 150°C [77].

Наведені приклади дозволяють зробити висновок, що циннамоїлвмісні полімери продовжують займати чільне місце серед фоточутливих полімерів. Їх застосування дозволяє в широких межах корегувати властивості відповідних композицій. Цей напрямок має хороші перспективи розвитку.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Методи очистки реагентів та розчинників

Ацетон. Для видалення води ацетон кип'ятили із зворотним холодильником протягом 2 годин в присутності пентаоксиду фосфору (10,00 г/л) і переганяли при нормальному тиску. Характеристики продукту: $T_{\text{кип.}} = 55-56^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,3591$.

Бензол. Для видалення води бензол кип'ятили з насадкою Діна-Старка протягом 4 годин, потім видавлювали в нього натрієвий дріт і переганяли при нормальному тиску. Характеристики продукту: $T_{\text{кип.}} = 79-80^{\circ}\text{C}/760$ мм. рт. ст., $n_D^{20} = 1,5007$.

n-Гексан. Розчинник висушували кип'ятінням із зворотним холодильником протягом декількох годин над натрієвим дротом і очищали перегонкою при нормальному тиску. Характеристики продукту: $T_{\text{кип.}} = 67-68^{\circ}\text{C}/760$ мм. рт. ст., $n_D^{20} = 1,3751$.

N,N'-Диметилформамід. Для очистки розчинник кип'ятили із зворотним холодильником (~ 8 годин) над гідридом кальцію (10,00 г/л), а потім відганяли на колонці довжиною 30 см в вакуумі. Характеристики продукту: $T_{\text{кип.}} = 54-55^{\circ}\text{C}/20$ мм. рт. ст., $n_D^{20} = 1,4269$.

Толуол. Висушували і очищували, як і бензол. Характеристики продукту: $T_{\text{кип.}} = 109-110^{\circ}\text{C}/760$ мм. рт. ст., $n_D^{20} = 1,4969$.

Хлороформ. Розчинник висушували кип'ятінням із зворотним холодильником протягом 5 годин в присутності безводного хлориду кальцію (20,00 г/л), потім переганяли. Характеристики продукту: $T_{\text{кип.}} = 60-61^{\circ}\text{C}/760$ мм. рт. ст., $n_D^{20} = 1,4455$.

Тетрагідрофуран. Спочатку кип'ятінням протягом 30 хвилин з 0,5% Cu_2Cl_2 і перегонкою видаляли сліди пероксидів. Потім сушили над гранулами

КОН, кип'ятили зі зворотним холодильником і переганяли над літійалюмінійгідридом. Характеристики продукту: $T_{\text{кип.}}=66^{\circ}\text{C}/760$ мм. рт. ст., $n_D^{20}=1,407$.

2,2'-Азо-біс-ізобутиронітрил. Азо-біс-ізобутиронітрил розчиняли при нагріванні на водяній бані до $40-60^{\circ}\text{C}$ в перегнаному етиловому спирті до одержання насиченого розчину. Гарячий розчин фільтрували і залишали в склянці, накритій фільтрувальним папером. Кристали, які випали з розчину, відфільтрували і сушили в вакуумі при кімнатній температурі. Характеристики продукту: $T_{\text{пл.}}=103^{\circ}\text{C}$.

Стирол. Для очистки від домішок альдегідів стирол промивали 2-3 рази 5% розчином NaHSO_3 , для очистки від інгібіторів - 10% розчином NaOH (на 4 частини стиrolу застосовували 1 частину розчину лугу). Потім мономер промивали дистильованою водою до нейтральної реакції за фенолфталеїном. Промитий стирол сушили безводним сульфатом магнію. Висушений стирол переганяли в вакуумі при температурі не вище 60°C . Під час перегонки колбу-приймач охолоджували льодяною водою. Характеристики продукту: $T_{\text{кип.}}=44,6^{\circ}\text{C}/20$ мм. рт. ст., $n_D^{20}=1,5470$.

Метакрилоїлхлорид (МКХ). В 0,5 л. колбу, оснащену ялинковим дефлегматором висотою 35 см, відвідна трубка якого з'єднана з низхідним холодильником, вміщували 36,10 г (35,50 мл, 1,00 моль) метакрилової кислоти і 281,50 г (230,90 мл, 2,00 моля) хлористого бензоїлу. На кінчику шпателя додавали гідрокінон. Суміш нагрівали на масляній бані до слабкого кипіння і відганяли метакрилоїлхлорид, який утворився до досягнення в парах температури 100°C .

Сирий метакрилоїлхлорид переганяли із колби з тим же дефлегматором, збираючи фракцію з $T_{\text{кип.}}=95-97^{\circ}\text{C}$.

Метол. Сірчаноокислий метол для подальшої роботи переводили в основну форму. Для цього 10,00 г метолу сірчаноокислого розчиняли у 200,00 мл води, нагрівали до 70°C і приливали гарячий розчин 25,00 г Na_2SO_3 у 130,00 мл води. Залишали на добу. Білий осад, що утворився,

відфільтровували і сушили. Характеристики продукту: $T_{пл.}=84 - 86^{\circ}\text{C}$.

Реагенти, які використовувалися без додаткової очистки (виробник – Aldrich Chemical Company, Inc.):

акрилоїлхлорид – 98%, $T_{кип.}=72 - 76^{\circ}\text{C}/13$ мм. рт. ст., $n_D^{20}=1,435$, $d=1,114$ г/мл, 25°C ;

2-аміно-5-гідроксибензойна кислота – 99%, $T_{пл.}=247^{\circ}\text{C}$;

3-амінофенол – 98%, $T_{пл.}=120 - 124^{\circ}\text{C}$;

4-амінофенол – 98%, $T_{пл.}=185 - 189^{\circ}\text{C}$;

4-амінофенетиловий спирт – 98%, $T_{пл.}=107 - 110^{\circ}\text{C}$;

4-аміно-1-нафтол гідрохлорид – тех., 90%, $T_{пл.}=273^{\circ}\text{C}$ (з розкл.);

5-аміно-1-нафтол – 97%, $T_{пл.}=190^{\circ}\text{C}$ (з розкл.);

бензоїн – 99,5%, $T_{пл.}=134 - 138^{\circ}\text{C}$;

4-гідроксибензойна кислота – 99%, $T_{пл.}=213 - 217^{\circ}\text{C}$;

метакриловий ангідрид – 94%, $T_{кип.}=87^{\circ}\text{C}/13$ мм. рт. ст., $n_D^{20}=1,4536$, $d=1,035$ г/мл, 25°C ;

фентіазін – 98%, $T_{пл.}=180-185^{\circ}\text{C}$, $T_{кип.}=371^{\circ}\text{C}$;

тирамін – 99%, $T_{пл.}=160 - 162^{\circ}\text{C}$, $T_{кип.}=175 - 181^{\circ}\text{C}$;

ТЕА (TEA), $T_{кип.}=88,8^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,401$, $d=0,726$ г/мл, 25°C ;

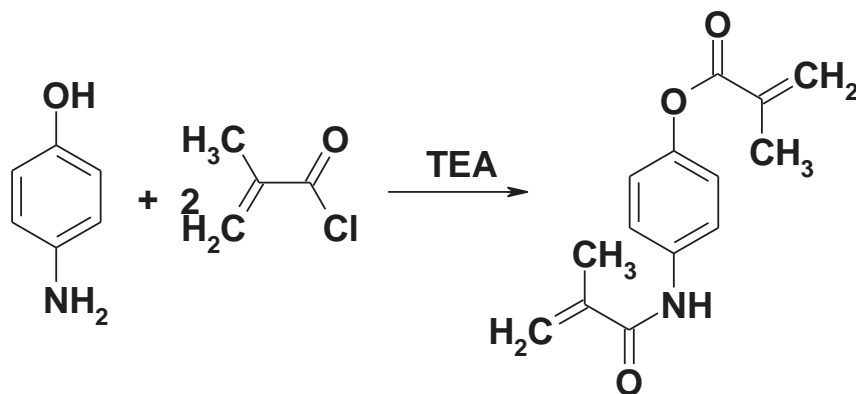
п-толуолсульфо кислота – 98,5%, $T_{пл.}=103 - 106^{\circ}\text{C}$;

Рідкий кристал ZLI-4801-000 фірми Merck

2.2. Методики синтезу досліджуваних об'єктів

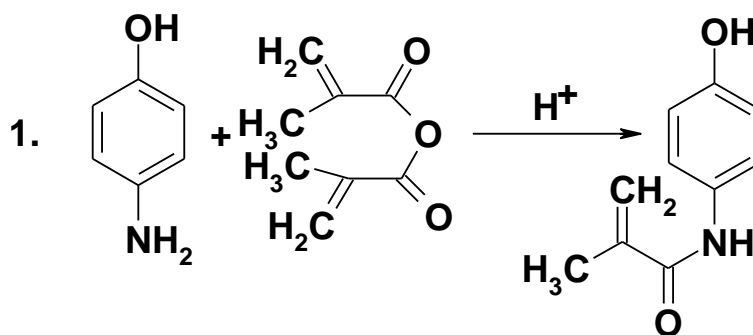
Синтез 4-(метакрилоїламіно)феніл-2-метилакрилату {4-метакрилоїламідо-фенілметакрилату}* (M1) здійснювали в одну стадію за наступною методикою [84]: до розчину 54,50 г (0,50 моль) 4-амінофенолу у 250,00 мл сухого ТГФ у присутності 50,50 г (0,50 моль) ТЕА при кімнатній температурі та постійному перемішуванні по краплях додавали 104,50 г (1,10 моль) МКХ.

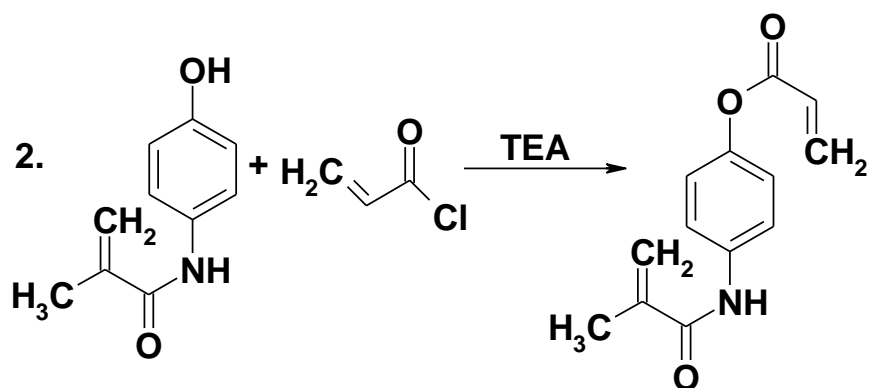
* Синтез речовини вперше описано у [109].



Реакційну суміш витримували при кімнатній температурі ще протягом 3-х діб, після чого висаджували у 1 л дистильованої води. Після багатократного промивання водою (до зникнення кислої реакції промивних вод за лакмусом) осад фільтрували, висушували та кристалізували з толуолу у присутності силікагелю. Вихід – 70,30 г (72%), $T_{пл.}=103-105^{\circ}C$, $R_f=0,93$ (елюент – ацетон:гексан:бензол=4:5:7).

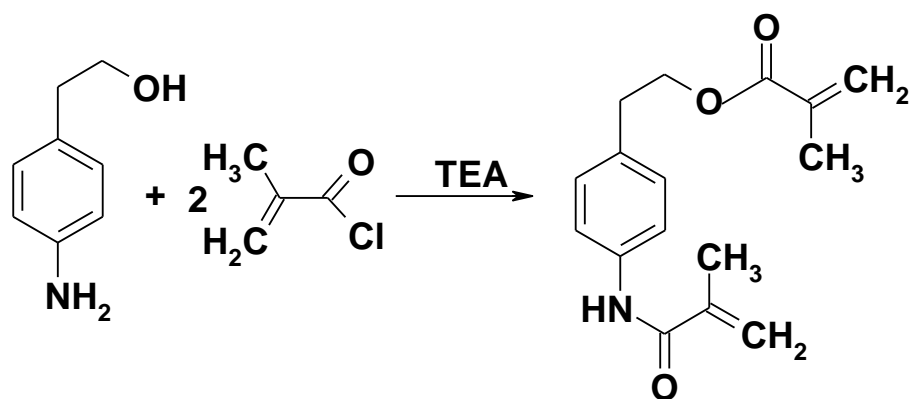
Синтез 4-(метакрилоїламіно)феніл-акрилату {4-метакрилоїламідо-фенілакрилату} (M2) відбувався у дві стадії. Спочатку одержували монометакрилатне похідне 4-амінофенолу: до 1,00 г (0,0092 моль) 4-амінофенолу додавали 1,42 г (0,0092 моль; 1,40 мл) метакрилового ангідриду, фентіазин і 1 краплю сірчаної кислоти. Вміщували колбу у водяній бані на магнітну мішалку і протягом чотирьох годин витримували при 60 – 65°C. Висаджували у воду, фільтрували, промивали водою, потім розведеною HCl і знову водою до нейтрального рН.





Після цього 1,00 г (0,0057 моль) монометакрилату 4-амінофенолу розчиняли у 4,00 мл ТГФ, додавали 0,58 г (0,0057 моль) ТЕА, суміш охолоджували на льодяній бані, поміщали на магнітну мішалку і по краплях додавали 0,52 г (0,0057 моль) акрилоїлхлориду. Залишали на 2 доби. Осад солянокислої солі ТЕАу фільтрували; фільтрат висаджували у воду. Одержували світло-жовтий осад. Його фільтрували, промивали водою, сушили і перекристалізовували із суміші бензолу з гексаном. Вихід – 0,50 г (25%). $T_{пл.}=102^{\circ}\text{C}$, $R_f=0,50$

Синтез 2-[4-(метакрилоїламіно)феніл]етил-2-метилакрилату {4-мет-акрилоїламідофенетилметакрилату} (МЗ)

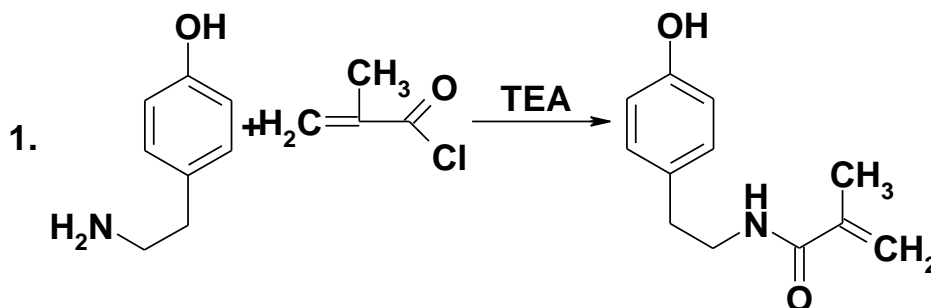


здійснювали в одну стадію за аналогічною методикою: до розчину 4,00 г (0,029 моль) 4-амінофенетилового спирту у 50,00 мл сухого ацетону у присутності 3,95 г (0,088 моль) ТЕА додавали 9,20 г (0,088 моль) розчину МКХ у 5 мл сухого ацетону при охолодженні до 5 – 10°C. Реакційну суміш витримували ще протягом 3 годин, після чого висаджували у воду. Одержану олієподібну масу екстрагували бензолом. Після висушування над Na_2SO_4

розчинник видаляли, одержуючи 4-метакрилоїламідофенетилметакрилат. Вихід – 5,00 г (77%), $T_{пл.}=36-37^{\circ}\text{C}$, $R_f=0,85$ (елюент – ацетон:гексан:бензол=5:1:1).

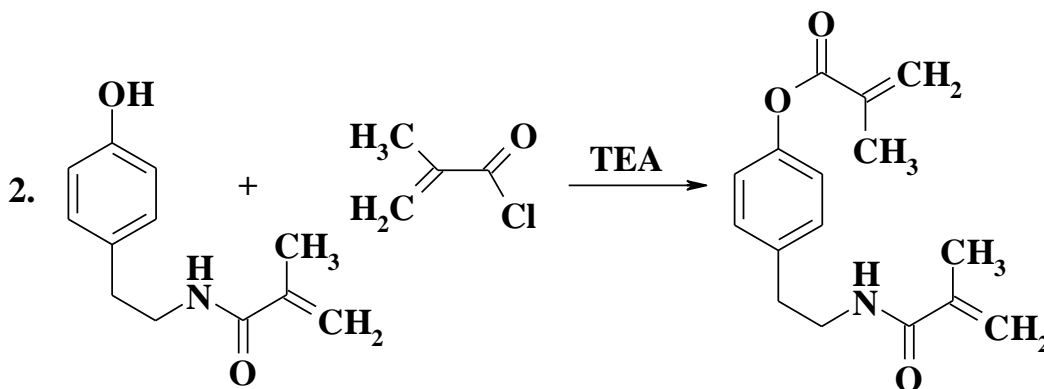
4-[2-(метакрилоїламіно)етил]феніл-2-метилакрилат {4-(2-метакрилоїламідоетил)фенілметакрилат} (**M4**) синтезували у дві стадії.

На першій стадії одержували 4-(2-метакрилоїламіноетил)фенол ацилюванням 4,00 г (0,029 моль) 4-(2-аміноетил)фенолу у 10,00 мл сухого ацетону у присутності 4,40 г (0,044 моль) ТЕА під дією 4,60 г (0,044 моль) МКХ.



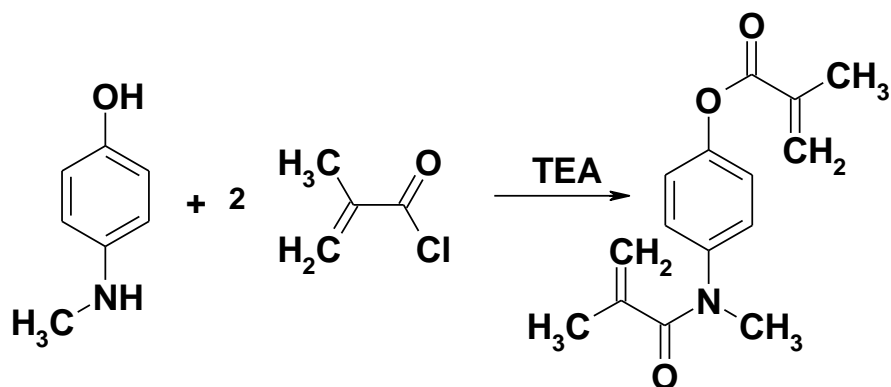
Ацилювання проводили при $5-10^{\circ}\text{C}$ протягом 3 годин. Після висаджування у дистильовану воду, фільтрування та висушування одержували 4,00 г 4-(2-метакрилоїламідоетил)фенолу. Вихід – 4,00 г (51%), $T_{пл.}=133^{\circ}\text{C}$, $R_f=0,53$ (елюент – ацетон:гексан:бензол=3:2:10).

Для подальшого метакрилювання до розчину 2,00 г (0,0098 моль) синтезованого 4-(2-метакрилоїламідоетил)фенолу у ДМФА та 1,48 г (0,0147 моль) ТЕА по краплях додавали 1,54 г (0,0147 моль) МКХ при температурі $5-10^{\circ}\text{C}$.



Через 3 години після додавання всього метакрилоїлхлориду реакційну суміш висаджували у воду та проводили всі зазначені у попередніх методиках операції. Вихід – 2 г (25%), $T_{пл.}=93^{\circ}\text{C}$, $R_f=0,65$ (елюент – ацетон:гексан:бензол=3:2:10).

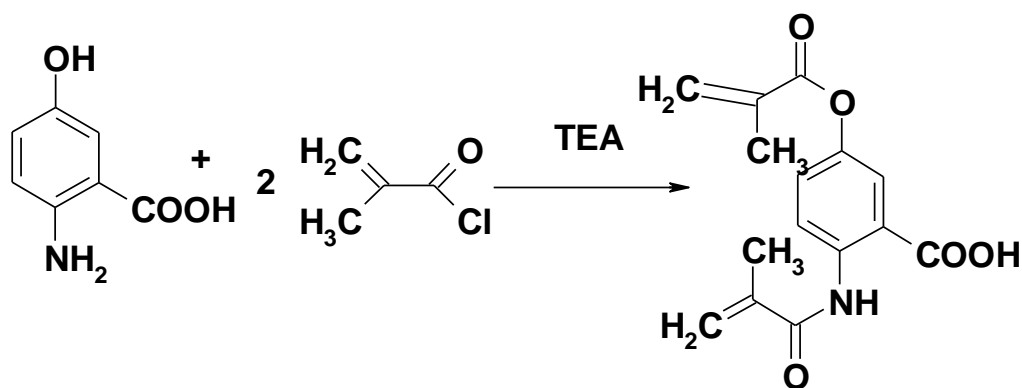
Синтез 4-(метакрилоїл(метил)аміно)феніл-2-метилакрілату {4-метил-4-метакрилоїламідофенілметакрилату} (**M5**) проводили в одну стадію. 2,80 г метолу розчиняли в 23,00 мл ТГФ, додавали 8,00 мл ТЕА, поміщали колбу на магнітну мішалку і прикапували 6,00 мл МКХ, слідкуючи, щоб розчин не нагрівався. Наступного дня реакційну суміш витримували 6 годин при температурі 45°C . При висаджуванні у воду на дно стакана осідало жовте масло, яке через кілька діб перетворювалося на осад. Його відфільтровували, сушили і перекристалізовували із петролейного ефіру.



Одержаний продукт являв собою білий осад (вихід 3,83 г (65%)) із $T_{пл.}=67^{\circ}\text{C}$, $R_f=0,88$ (елюент – ацетон:гексан:бензол=3:2:10).

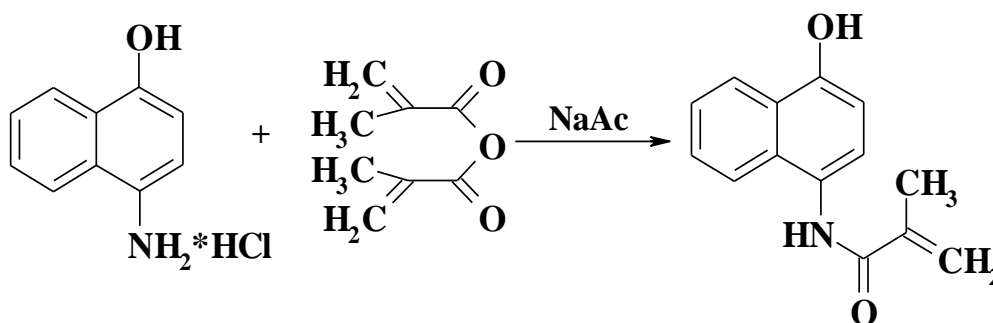
Синтез 2-(метакрилоїламіно)-5-(метакрилоїлокси)бензойної кислоти {диметакрилоїльного похідного 5-гідроксіантранілової кислоти} (**M6**) проводили таким чином: 6,90 г (0,04 моль) 5-гідроксіантранілової кислоти розчиняли в 75,00 мл. ацетону при нагріванні протягом 20-30 хвилин, розчин фільтрували, охолоджували і виливали в плоскодонну колбу, потім додавали 13,74 г (18,90 мл., 0,2 моль) ТЕА.

Суміш добре охолоджували (до $0-3^{\circ}\text{C}$) і при постійному перемішуванні прикапували 14,10 мл (0,10 моль) МКХ. Протягом всього часу прикапування

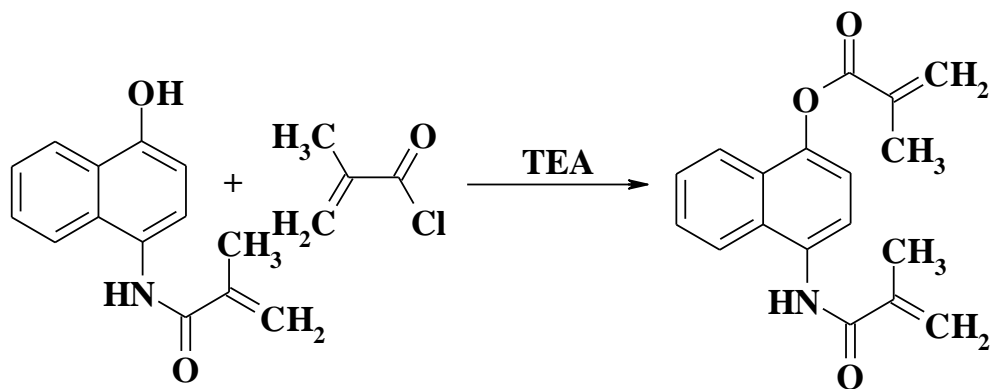


слідкували за тим, щоб температура не підвищувалась більше ніж до 2°C. Після закінчення прикапування суміш залишали на 2 доби, після чого висаджували в надлишок холодної води, осад відфільтровували і сушили на повітрі. Перекристалізовували з етанолу. Вихід 75%, $T_{пл.} = 132^{\circ}\text{C}$, $R_f = 0,92$ (елюент ацетон:бензол:гексан=12:7:5).

Синтез 4-(метакрилоїламіно)-1-нафтил-2-метилакрилату {диметакрилоїльного похідного 1,4-амінонафтолу} (M7) проводили у дві стадії: спочатку суміш 5,00 г (0,03 моль) 1,4-амінонафтолу солянокислого, 2,10 г ацетату натрію та 3,95 г (0,03 моль) метакрилового ангідриду нагрівали до кипіння і кип'ятили 1,5 години. Після охолодження випадав осад амід. Його фільтрували і без очистки вводили в реакцію повторного метакрилювання.



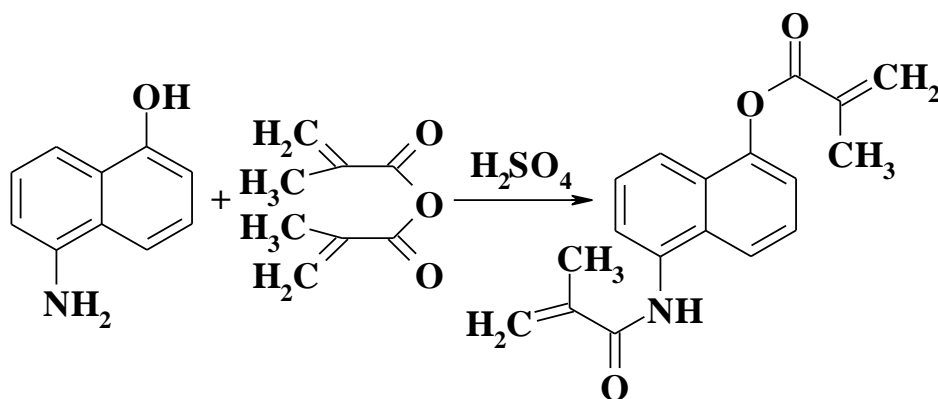
Осад амід розчиняли в 5,00 мл ДМФА, додавали 0,20 мл ТЕА і повільно, при постійному перемішуванні, по краплях додавали МКХ.



Перекристалізували з толуолу.

Вихід – 1,50 г (17%), $T_{пл.}=120-122^{\circ}\text{C}$, $R_f=0,50$ (елюент – ацетон:гексан:толуол=4:5:7).

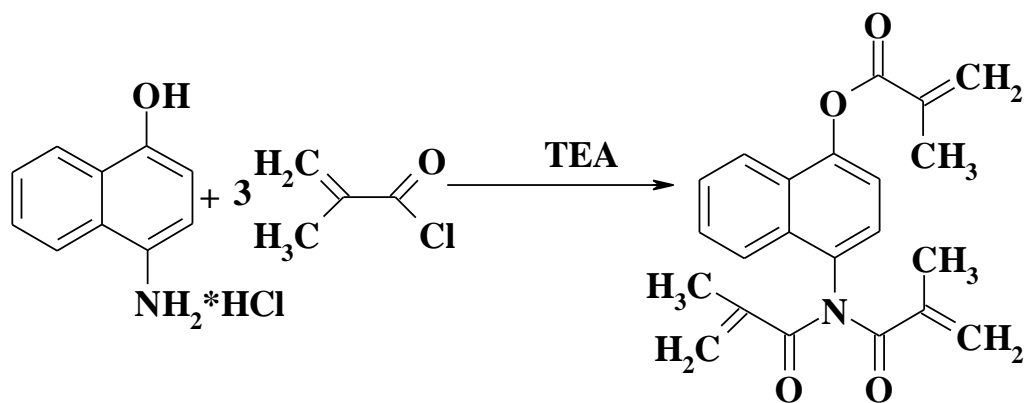
Синтез {5-(метакрилоїламіно)-1-нафтил-2-метилакрилату} диметакрилоїльного похідного 1,5-амінонафтолу (M8) проводили таким чином:



До 5,00 г (0,030 моль) 1,5-амінонафтолу додавали 10,00 мл (0,094 моль) метакрилового ангідриду, фентіазин (на кінчику шпателя) і 10 крапель сірчаної кислоти. Нагрівали 1 годину на силіконовій бані при 80°C , потім піднімали температуру до 90°C і нагрівали ще 3 години. Висаджували в дистильовану воду. Перекристалізували спочатку із суміші толуол:гексан=1:5, а потім утворений осад розчиняли в мінімальній кількості ацетону і висаджували в 300 мл 10%-го розчину NaOH. Осад відфільтровували і ще раз перекристалізували із суміші гексану з

толуолом. Вихід – 1 г (11%), $T_{пл.}=134-135^{\circ}C$, $R_f=0,89$ (елюент ацетон:гексан:бензол=4:5:7).

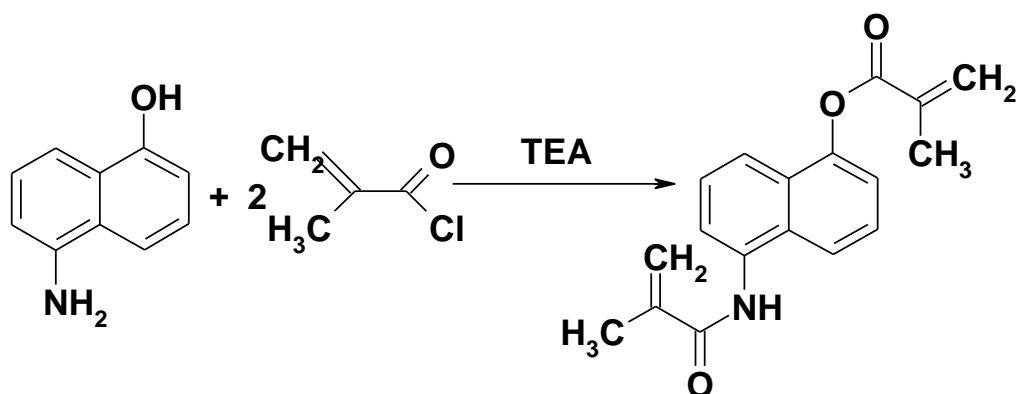
Синтез 4-(метакрилоїламіно)-1-нафтил-2-метилакрилату {триметакрилоїльного похідного 1,4-амінонафтолу} (M9) проводили в одну стадію за такою методикою: 5 г (0,03 моль) 1,4-амінонафтолу солянокислого розчиняли у 10 мл ацетону, додавали 17 мл (0,13 моль) ТЕА, а потім 10 мл (0,10 моль) МКХ.



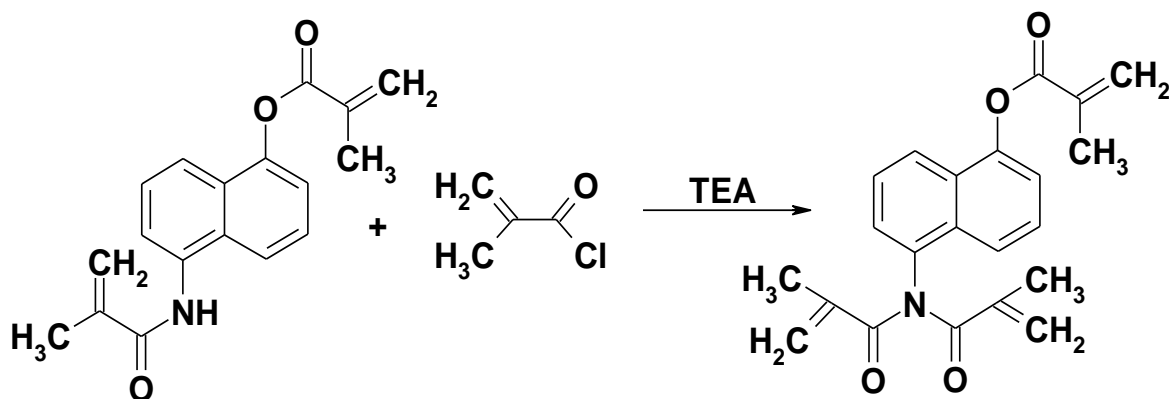
Реакційну суміш залишали на 1 добу, а потім висаджували у воду. В результаті чого утворювався осад. Його фільтрували і сушили. Перекристалізовували із толуолу в присутності силікагелю. Вихід – 2,50 г (33%), $T_{пл.}=123^{\circ}C$, $R_f=0,71$, (елюент–ацетон:гексан:толуол=4:5:7).

Синтез 5-(диметакрилоїламіно)-1-нафтил-2-метилакрилату {триметакрилоїльного похідного 1,5-амінонафтолу} (M10) проводили у дві стадії.

1-а стадія: 5,00 г (0,030 моль) 1,5-амінонафтолу розчиняли у 15 мл ацетону, додавали 10,50 мл ТЕА, охолоджували. Потім до реакційної суміші додавали по краплям 10 мл МКХ і залишали на 1 добу. Потім висаджували у воду, відфільтровували і сушили. Одержаний осад перекристалізовували із суміші толуол:гексан=1:3 в присутності силікагелю.



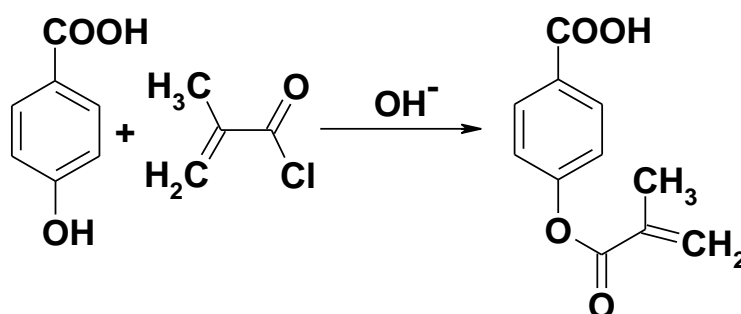
2-а стадія: весь осад піддавали повторному метакрилюванню 15 мл МКХ в присутності 12 мл ТЕА. Реакційну суміш залишали на 1 добу і висаджували у воду. В результаті утворювалося масло, яке через 5 діб витримування у воді тверділо. Перекристалізували двічі із суміші гексан:толуол = 5:1.



Вихід – 2,4 г (21 %), $T_{пл.}=108$ °С, $R_f=0,74$, (елюент ацетон:гексан:толуол=4:5:7).

Синтез (4'-метакриламідо)феніл-4-метакрилоїлоксibenзоату (M11). Цей синтез проводили у 3 стадії:

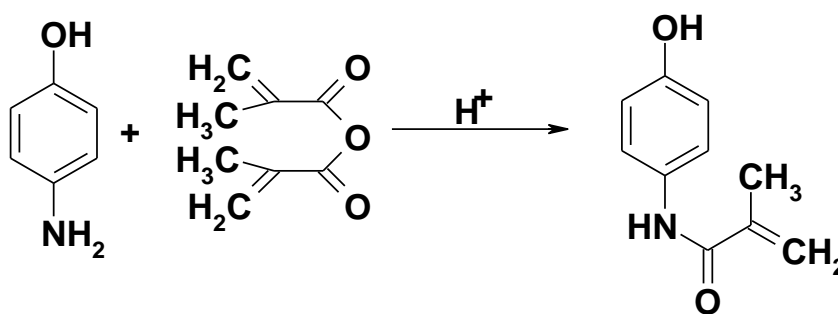
1. Синтез 4-метакрилоїлоксibenзойної кислоти.



В колбу на 250,00 мл вміщували 9,00 г (0,16 моль) калій гідроксиду і 100 мл дистильованої води. Після його розчинення в цю ж колбу додавали 10 г (0,07 моль) 4-гідроксибензойної кислоти. Потім колбу в льодяній бані поміщали на магнітну мішалку. Температуру реакції контролювали за допомогою термометра. Після повного розчинення кислоти та досягнення температури реакційної суміші $+1\text{ }^{\circ}\text{C}$ додавали по краплям 7,66 мл (0,07 моль) МКХ протягом 30 – 40 хвилин, контролюючи при цьому температуру реакційної суміші, яка не повинна перевищувати $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Мольне співвідношення взятих речовин складає 1,1 : 1 : 1,1 відповідно. рН реакційної суміші повинно бути лужним від початку до кінця прикапування МКХ. Після додавання всього МКХ в реакційну суміш додавали розчин соляної кислоти до встановлення нейтрального середовища. Білий осад, що утворювався, фільтрували і промивали 2-3 рази дистильованою водою. Далі осад сушили або відразу перекристалізували з води або 10-15% розчину ізопропанолу.

Вихід 8,60 г (57%), $T_{\text{пл.}}=178\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_f=0,57-0,58$ (елюент бензол:гексан:ацетон =7:6:5),

2. Синтез 4-метакрилоїламідофенолу.

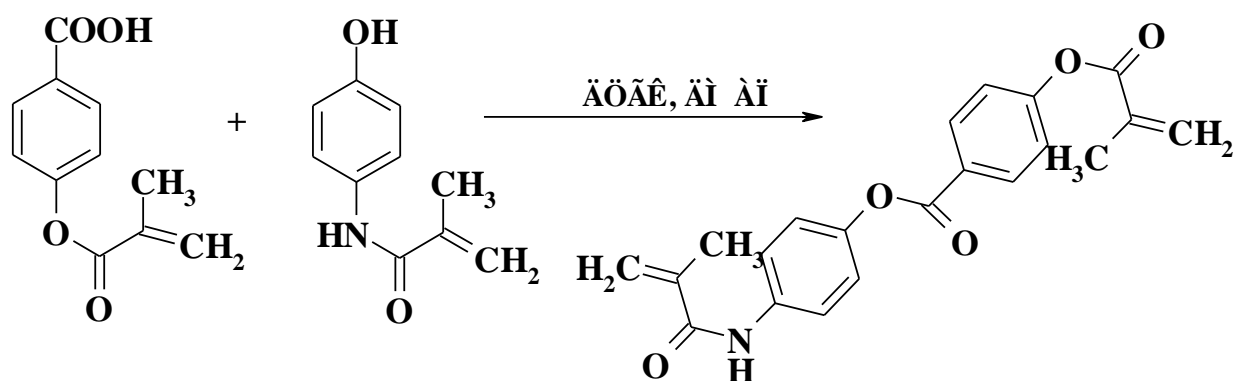


В колбу на 25 мл вміщували 5,00 г (0,046 моль) 4-амінофенолу та 7,07 г (0,046 моль) метакрилового ангідриду (молярне співвідношення 1:1 відповідно), одну краплину сірчаної кислоти, на кінчик шпателя фентіазину і бензолсульфокислоти. Після чого закривали зворотнім холодильником і нагрівали на силіконовій бані (при перемішуванні на магнітній мішалці) при температурі $75-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом чотирьох годин. Далі вміст виливали в 200 мл дистильованої води і додавали 2-3 мл розведеної (1:3 кислоти і води

відповідно) соляної кислоти (для видалення 4-амінофенолу, що не прореагував). Відфільтровували і промивали дистильованою водою до нейтральної реакції. Перекристалізували з води.

Вихід 2,88 г (36%), $T_{пл.}=154-155^{\circ}C$, $R_f = 0,75$ (елюент бензол:гексан:ацетон=2:2:5).

3. Синтез (4'-метакрилоїламід) феніл-4-метакрилоїлоксибензоату.



В колбу на 25 мл вміщували 2,21 г (0,011 моль) 4-метакрилоїлоксибензойної кислоти, 1,90 г (0,011 моль) 4-метакрилоїламінофенолу і розчиняли в 15,00 мл ТГФ. Перемішуючи на магнітній мішалці додавали 2,21 г каталізатора, дициклогексилкарбодііміду (ДЦГК), і 0,44 г сокаталізатора, 4-диметиламінопіридину (ДМАП) (20% від взятого ДЦГК). Через 10 хвилин після розчинення спостерігалось випадіння білого осаду. Після випадіння осаду колбу з реакційною сумішшю залишали на 3-4 доби. Потім осад відфільтровували, а в фільтрат додавали 0,30 г щавлевої кислоти (для видалення залишків каталізатора). Осад, який знову утворився, відфільтровували, а фільтрат висаджували в 250 мл дистильованої води. Висаджений у воду осад відфільтровували і сушили. Перекристалізували з бензолу.

Вихід 1,10 г (29%), $T_{пл.}=145-146^{\circ}C$, $R_f=0,38-0,40$ (елюент бензол:гексан:ацетон=7:6:3).

2.3. Методи дослідження.

2.3.1. Методика дилатометричного дослідження кінетики термоініційованої радикальної полімеризації. Дилатометри об'ємом 1,5-2,0 мл, виготовлені з термостійкого скла, калібрувались заздалегідь. Дилатометр вміщували в скляну сорочку, що термостатувалась та була з'єднана з ультратермостатом "УТ-15" (термостатуюча рідина – дистильована вода). Нестабільність робочої температури не перевищувала $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Температура води в сорочці контролювалась за допомогою термометру типу "ТЛ6" з точністю до $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ з врахуванням поправки, що вказана в атестаті. Виміри контракцій робили за допомогою катетометру "КМ-6" з точністю до 0,001 мм. Виміри часу робили за допомогою секундоміру "С-1-2а". Похибка вимірювань за 30 хвилин не перевищувала 1 секунди.

В пікнометрі на 5 мл готували розчин мономеру, куди вміщували 0,1720 г мономеру (зважували з точністю до 0,001 г) та 0,0025 г (1% від маси мономера) ініціатора. Ініціатор АІБН очищали перекристалізацією з етанолу. При 20°C вміст пікнометру доводили до риски ДМФА. Гомогенний розчин за допомогою довгої воронки переносили в дилатометр. Дилатометр приєднували до гребінки через двоходовий кран. Приєднавши за допомогою гребінки дилатометр до вакуумного насоса та до балону з аргоном, вміст охолодженого дилатометру спочатку вакуумували, а потім заповнювали аргоном. Процес повторювали три рази.

Дилатометр, заповнений аргоном, запаювали, термостатували при 20°C та брали за допомогою катетометру відрахунок за меніском та найближчою рисою. Після цього дилатометр встановлювали в сорочку, що термостатувалась, з необхідною робочою температурою та за допомогою катетометру спостерігали за розширенням розчину в дилатометрі. Коли стовбчик рідини в капілярі зупинявся, включали секундомір. Відрахунки проводили з інтервалом 1-5 хвилин (в залежності від ходу контракції).

Після останнього відрахунку дилатометр негайно звільняли від сорочки та переносили в крижану воду. Вміст дилатометру кількісно переносили в стакан з осаджувачем (метанол або етанол). Осад відстоювали, фільтрували через завчасно зважений фільтр №16 та сушили у вакуум-сушильній шафі при 40°C до постійної ваги.

2.3.2. Методика дилатометричного дослідження кінетики фотоініційованої радикальної полімеризації. Установа для вивчення кінетики полімеризації складалася з джерела випромінювання – ртутної лампи ПРК-4, кварцевого дилатометру, що вміщувався у кварцеву сорочку, з'єднану з ультратермостатом Тл-150 (термостатуюча рідина – дистильована вода). Нестабільність робочої температури не перевищувала $\pm 0,1^\circ\text{C}$, враховуючи поправку, що вказана в атестаті. Виміри контракції робили за допомогою катетометру “КМ-8” з точністю до 0,001 мм. Виміри часу робили за допомогою секундоміру “С-1-2а”. Похибка вимірювань за 30 хвилин не перевищувала 1 секунди.

В пікнометрі на 5 мл вміщували розраховану наважку мономеру (концентрація розчину 0,1720 моль/л) та наважку (0,0023 моль/л) фотоініціатору – бензоїну. Зважували з точністю до 0,0001 г. При 20°C вміст пікнометру доводили до риски очищеним диметилформамідом. Гомогенний розчин за допомогою довгої воронки заливали в дилатометр до мітки. При цьому дилатометр завчасно калібрували. Приєднавши за допомогою гребінки дилатометр до вакуумного насосу та до балону з аргоном, вміст охолодженого дилатометру спочатку вакуумували, а потім заповнювали аргоном. Процес повторювали три рази.

Дилатометр, заповнений аргоном, запаювали, термостатували при 20°C та брали за допомогою катетометру відрахунок за меніском та найближчою рисою. Після цього дилатометр встановлювали в сорочку, що термостатувалась, з необхідною робочою температурою та за допомогою

катетометру спостерігали за розширенням розчину в дилатометрі. Коли стовбчик рідини в капілярі зупинявся, відкривали шторку лампи ПРК-4, включали секундомір та через окуляр катетометра КМ-8 спостерігали за зниженням меніска, відмічаючи через певні проміжки часу значення контракції розчину. Відрахування синхронізували з показаннями секундоміру з точністю до 0,1 с.

Після останнього відрахунку дилатометр звільняли від сорочки. Вміст дилатометру кількісно переносили в стакан з осаджувачем (метанол або етанол). Осад відстоювали, фільтрували через завчасно зважений фільтр та сушили у вакуум-сушильній шафі до постійної ваги. За виходом полімеру, який визначали гравіметрично, вели розрахунок конверсії за визначені проміжки часу опромінення.

2.3.3. Методика вивчення фотохімічного перегрупування Фріса. Спиртові розчини мономерів концентрації від $0,625 \times 10^{-4}$ до 1×10^{-4} моль/л вміщували в кварцеві кювети ($L=1$ см), записували спектр поглинання на спектрофотометрі "Specord-Vis" та піддавали дії УФ-світла лампи ДРШ-1000 при 20°C , інтенсивність опромінення становила 60 мВт/см².

Для вивчення кінетики фотоперегрупування через певні проміжки часу кювети виймали та записували спектр.

За даними спектрів визначали положення і зміну інтенсивності нових максимумів поглинання, що відповідають продуктам реакції фотоперегрупування, будували графік залежності диференційного поглинання розчинів від часу опромінення.

2.3.4. Методика проведення гомолімеризації синтезованих мономерів. Гомополімеризацію одержаних мономерів проводили за стандартною методикою. У колбу вміщували наважки мономеру та АІБН (1% від маси мономера) і додавали таку кількість

ДМФА, щоб утворився розчин з концентрацією мономера 10 мас.%. Колбу вміщували в силіконову баню і ставили на плитку (температура $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$). Час полімеризації було підбрано таким чином, щоб вихід полімеру складав не більше 15 мас.% від маси мономера. Зазвичай, при виходах, менших за 7 мас.% виділити полімер не вдавалося. Після завершення полімеризації колбу з полімеризатом виймали з термостату, охолоджували та висаджували її вміст у десятикратний надлишок етилового спирту.

Осад фільтрували на попередньо зваженому скляному фільтрі №16. Полімер відмивали від мономеру етиловим спиртом та висушували при кімнатній температурі до постійної ваги.

2.3.5. Методика визначення молекулярних мас та молекулярно-масового розподілу синтезованих полімерів. Дослідження проводили методом гель-проникної хроматографії на хроматографі Viscotek GPCmax VE2001 з однією колонкою Viscotek TSK H_{HR}-H 6,0 мм (ID)х4 см (L) та двома колонками Viscotek TSK GM_{HR}-M 7,8мм (ID)х30см (L) за температури 60°C. Як розчинник використовували ДМФА (ДМФА, 0,1 М LiCl) при швидкості пропускання 1мл/хв. Також використовувались детектор Viscotek VE 3500 RI та віскозиметр Viscotek моделі 250. Систему було відкалібровано за полістирольними стандартами з діапазоном молекулярних мас від 600 до 1200 000 дальтон.

2.3.6. Методика проведення кополімеризації синтезованих мономерів. В п'ять скляних ампул вміщували мономери у таких мольних співвідношеннях (мономер:стирол) – 1:1, 2:1, 1:2, 1,25:1, 1:3, вносили АІБН в кількості 0,0057 моль/л, додавали таку кількість ДМФА, щоб утворився розчин з концентрацією мономерів 0,400 моль/л.

Ампули заплавляли, вміщували в силіконову баню і ставили на плитку (температура $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$). Час кополімеризації було підібрано таким чином, щоб вихід кополімеру складав не більше 10% від сумарної маси мономерів. Після завершення полімеризації ампули з полімеризатом виймали з термостату, охолоджували, відкривали та висаджували їх вміст у десятикратний надлишок етилового спирту.

Осад фільтрували на попередньо зваженому скляному фільтрі №16. Полімер промивали двома-трьома порціями спирту та висушували при кімнатній температурі до постійної ваги, після чого переосаджували. Переосадження проводили з малої кількості ДМФА в десятикратний надлишок етилового спирту. Висушували до постійної ваги.

Кополімеризацію одержаних мономерів з метилметакрилатом, 2,2,3,3-тетрафлуоропропіл- та 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентилметакрилатом проводили за аналогічними методиками.

Склад кополімерів визначали за ПМР-спектрами.

2.3.7. Методика розрахунку складу кополімеру, констант кополімеризації та параметрів Алфрея-Прайса. Склад кополімерів визначали за ПМР-спектрами (рис. 2.1). Для розрахунку складу кополімеру співставляли інтегральну інтенсивність сигналу близько 7,50-6,50 м.ч., що відповідає протонам ароматичного кільця мономеру (4) та (12 + 5) ароматичним протонам стиролу (площа А); інтегральну інтенсивність сигналу близько 8,50-7,50 м.ч., що відповідає протонам ароматичного кільця мономеру **M11** (4) (площа В); та інтегральні інтенсивності сигналів 5,81 і 5,45 м.ч. (площа С), що відповідають двом протонам в метакриламідному фрагменті $\text{CH}_2=\text{C}$ мономеру **M11**.

Знаючи, яка площа приходить на 1 протон в ароматичній частині мономеру **M11** – В/4 та в ароматичній частині стиролу (А-В)/5, можемо вирахувати склад одержаних кополімерів.

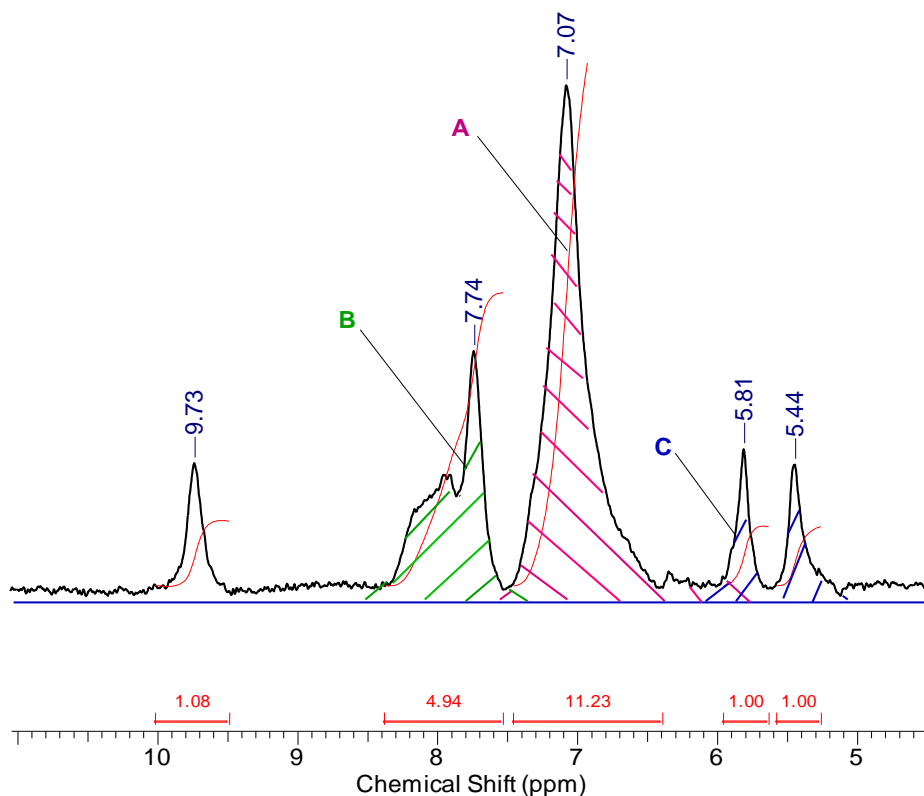


Рис. 2.1 Фрагмент Н-ЯМР спектра кополімера мономер **M11**-стирол (1:1). Спектр знято на спектрометрі “Mercuri-400” у дейтерованому розчиннику – диметилсульфоксиді, тетраметилсилан – внутрішній стандарт.

Оскільки вихід кополімерів в усіх випадках був меншим за 10%, константи кополімеризації розраховували за методом Файмана-Роса [85], графічним розв'язком рівняння: $\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$. Де $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ – співвідношення мольних концентрацій мономерів у вихідній суміші, $f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$ – співвідношення їх мольних концентрацій у кополімері. Будували пряму в координатах $x - y$, де: $x = F^2/f$; $y = (F/f)(f-1)$, при цьому відрізок, який

відсікається на осі ординат дорівнює r_2 , тангенс кута нахилу прямої дорівнює r_1 (рис. 2.2).

Дані, необхідні для знаходження констант кополімеризації, наведені в таблиці 2.1

Таблиця 2.1

Дані, необхідні для знаходження констант кополімеризації у системі мономер стирол (Ст) -М11

Склад вихідної суміші, моль			$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	Склад кополімера, мол. %		$f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$	$x = \frac{F^2}{f}$	$y = \frac{F}{f} - 1$
Ст:М11	$[M_1] \times 10^3$ (стирол)	$[M_2] \times 10^3$ (М11)		$[m_1]$	$[m_2]$			
1:1,00	1,00	1,00	1,00	37,00	63,00	0,59	1,69	-0,69
1:1,25	0,67	0,83	0,81	17,00	83,00	0,20	3,28	-3,24
1:2,00	0,50	1,00	0,50	29,00	71,00	0,41	0,61	-0,72
2:1,00	1,00	0,50	2,00	49,50	50,50	0,98	4,08	-0,04
3:1,00	1,12	0,37	3,00	57,00	43,00	1,32	6,81	0,73

На рисунку 2.2 наведено графічний спосіб визначення залежності констант кополімеризації за методом Файнмана-Роса, з якого знайдено значення констант кополімеризації для системи стирол – М11. Знайдено: $r_1 = 0,25$; $r_2 = 1,02$.

Також наведено графік залежності складу кополімеру від складу вихідної суміші (рис. 2.3).

Оскільки міра резонансної стабілізації Q та фактор полярності e , запропоновані Алфреєм та Прайсом, дозволяють оцінити реакційну здатність мономеру в реакції кополімеризації, їх визначення є доцільним.

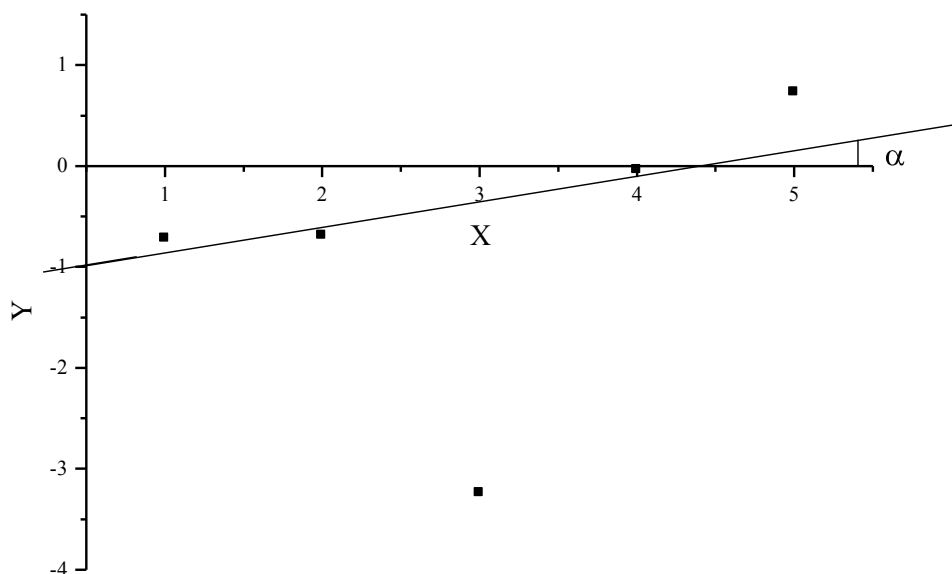


Рис. 2.2 Графічний спосіб визначення залежності констант кополімеризації за методом Файнмана-Роса для системи стирол – М11.

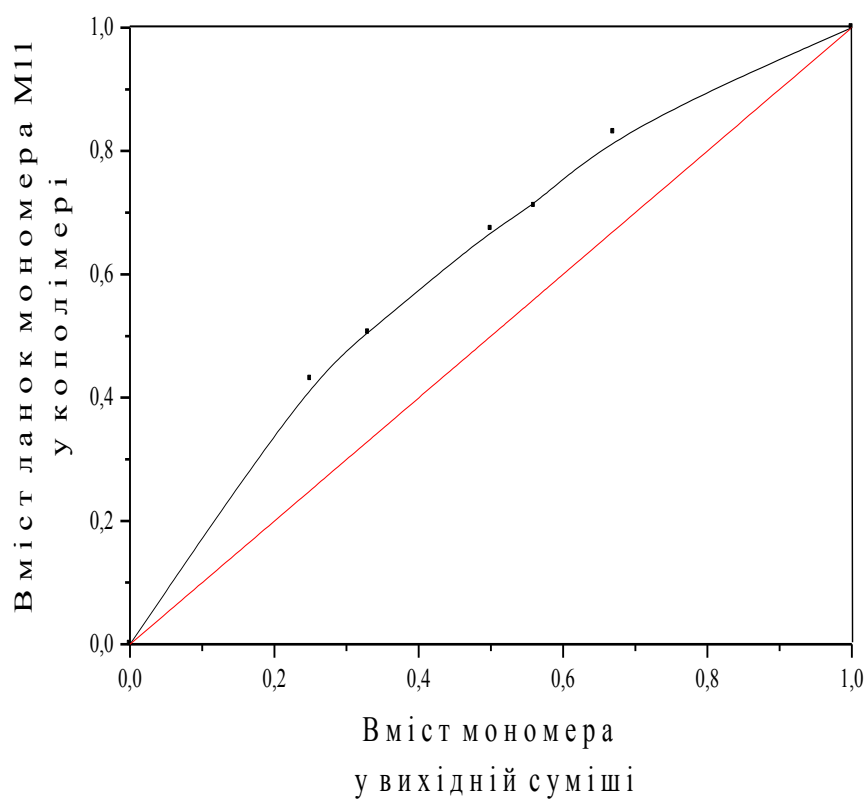


Рис. 2.3 Залежність миттєвого складу кополімера від складу мономерної суміш в системі стирол – М11.

Використовуючи рівняння Алфрея-Прайса [86], знаючи константи кополімеризації r_1 і r_2 та приймаючи для стиролу: $e_1 = -0,8$, а $Q_1 = 1,0$ [87] розраховували e_2 і Q_2 :

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]; r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)].$$

Для мономеру **M11** $e_2 = 1,97$; $Q_2 = 0,43$.

Склад кополімерів, константи кополімеризації та параметри Алфрея-Прайса для інших мономерів були розраховані за аналогічними методиками.

2.3.8. Методика визначення фотоіндукованої оптичної анізотропії полімерних плівок. Гомогенні розчини відповідних полімерів, що були обрані для дослідження ФОА, в 1,2-дихлоретані або ДМФА наносилися на попередньо підготовлені прямокутної форми скельця. Рівномірність формування плівки полімеру досягалася центрифугуванням скельця з нанесеним на нього розчином полімеру. Товщина плівок складала 3-5 мкм. Одержані таким чином плівки опромінювали поляризованим сфокусованим УФ-світлом метало-галогенової лампи UV-P-280. Інтенсивність світла становила 57 мВт/см^2 . Схема приладу наведена на рис. 2.4.

Площина поляризації призми Ніколя встановлювалася під кутом 90° , тобто вектор поляризації був вертикальним. Зразки опромінювалися протягом 30 хв. Для кожного полімеру готувалася пара плівок, фотообробка яких була абсолютно однаковою.

Після опромінення зразки піддавали термічній обробці – витримували при 150°C протягом 30-60 хв. Після цього на одну плівку з пари наносився «спейсер» розміром 20 мкм. Наступним кроком було склеювання комірки розміщенням полімерні плівки всередину одна до одної, але відстань між ними була рівномірною і становила 20 мкм, завдяки наявності «спейсера».

Комірка склеювалася лише по двом більшим сторонам прямокутника, а після висихання клею, через отвори, які залишилися, вводився між скельця рідкий кристал ZLI-4801-000 фірми Merck. Через 5-10 хв. проводилися дослідження рідкокристалічних комірок на можливість ФОА. Світло, яке пропускалося через комірку, аналізували за допомогою аналізатора – призми Ніколя.

Змінюючи кут розташування вектора поляризації аналізатора щодо площини поляризації світла, яке проходить через зорієнтований полімером рідкий кристал, можна досягти або повного пропускання (у випадку паралельного розташування вектора поляризації аналізатора до площини поляризації прохідного світла), або повного поглинання (у випадку перпендикулярного розташування вектора поляризації призми Ніколя до площини поляризації променів, що проходять через комірку).

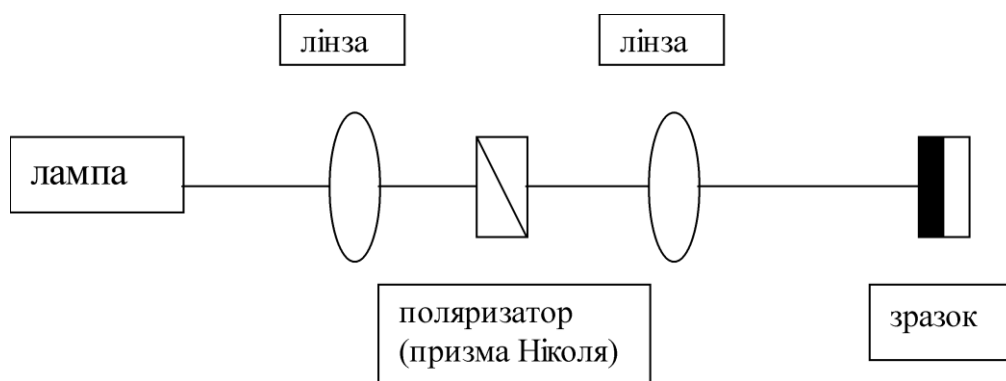


Рис. 2.4 Схема приладу для опромінення полімерних плівок поляризованим УФ-світлом.

Якщо полімер не орієнтує рідкий кристал, то, незалежно від розташування аналізатора, поляризоване світло, яке проходить через комірку, проходитиме і через аналізатор.

РОЗДІЛ 3

ДОВЕДЕННЯ БУДОВИ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК СПЕКТРАЛЬНИМИ МЕТОДАМИ

Будову одержаних мономерів **M1-M10** доведено за результатами дослідження УФ-, ІЧ- та ЯМР-спектрів.

^1H -ЯМР спектри всіх речовин знімали на спектрометрі “Varian 400” у дейтерованому розчиннику диметилсульфоксиді, використовуючи тетраметилсилан як внутрішній стандарт. ІЧ-спектри знімали на FTIR спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX. УФ - спектри знімали на спектрофотометрі “Specord-Vis“ в розчинах етанолу концентрацій 10^{-3} - 10^{-4} моль/л.

3.1. Доведення будови мономерів **M1-M11** методом ІЧ-спектроскопії

В ІЧ-спектрах мономерів **M1-M11** присутні смуги, які підтверджують наявність амідної, естерної, вінліденової функціональних груп та 1,4-заміщеного фенільного або та 1,4-/1,5-заміщеного нафтильного фрагментів.

Групи –NH-CO- проявляються в спектрах **M1-M11** смугами поглинання в діапазоні:

1652 - 1660 см^{-1} (сильна смуга), яка відповідає валентним коливанням C=O у вторинних амідах -смуга Амід I. За межі вказаного діапазону виходить положення смуг Амід I триметакрилоїльних похідних (сполуки **M9** та **M10**), для яких воно становить відповідно 1670 та 1665 см^{-1} . Найменше значення частоти поглинання спостерігається у випадку сполуки **M4**, яке має значення 1652 см^{-1} та узгоджується з літературними даними про те, що частота поглинання C=O у ариламідів в твердому стані є дещо вищою, ніж у алкіламідів (мономер **M4**) [88]. Аномально велике значення частоти

валентного коливання $C=O$ спостерігається для диметакрилоїльного похідного антранілової кислоти **M6**, де смуга Амід I проявляється близько 1743 см^{-1} . Таке виняткове значення можна пояснити орто-положенням замісника із підвищеними електронноакцепторними властивостями ($COOH$ група) щодо амідної групи та утворенням внутрішньомолекулярних водневих зв'язків.

$1514-1526\text{ см}^{-1}$ (сильна смуга), яка відповідає деформаційним коливанням NH у вторинних амідах - смуга Амід II. Ця смуга відсутня у мономерів на основі метолу (**M5**), а також триметакрилоїльних похідних 1,4- та 1,5-амінонафтолів (**M9**, **M10**). Для мономеру **M4** з алкіламідним фрагментом смуга Амід II проявляється близько 1536 см^{-1} і відсутня відповідна смуга (в діапазоні $1570-1515\text{ см}^{-1}$) для диметакрилоїльного похідного антранілової кислоти **M6**.

$1314-1328\text{ см}^{-1}$ (смуга середньої інтенсивності), яку пов'язують [88] із змішаними коливаннями OCN та $N-H$ у вторинних амідах (смуга Амід III). Вона відсутня у мономерів на основі метолу (**M5**), а також триметакрилоїльних похідних 1,4- та 1,5-амінонафтолів (**M9**, **M10**).

$705-716\text{ см}^{-1}$ (широка смуга малої інтенсивності), яка відповідає [88] деформаційним коливанням $-NH-$ (Амід V). Ця смуга не спостерігається в спектрах мономерів на основі метолу (**M5**), а також триметакрилоїльних похідних 1,4- та 1,5-амінонафтолів (**M9**, **M10**).

Наявність естерної функціональної групи обумовлює появу в спектрах **M1-M11** смуг, що проявляються в діапазонах:

$1730-1740\text{ см}^{-1}$ (сильна смуга), яка відповідає валентним коливанням $C=O$ в складі естерів. За межами вказаного діапазону, близько 1708 см^{-1} , спостерігається коливання карбонільної групи алкілестерного фрагменту мономера **M3** та карбонільної групи мономера **M11** (1763 см^{-1}).

$1198-1204\text{ см}^{-1}$ (смуга середньої інтенсивності), яка обумовлена валентними коливаннями $C-O-C$. У вказаному діапазоні спостерігаються смуги $C-O-C$ коливання в спектрах мономерів – заміщених

фенілметакрилатів **M1**, **M2**, **M4**, **M5** та **M11**. Для мономерів - триметакрилоїльних похідних 1,4- та 1,5-амінонафтолів (**M9**, **M10**) та для **M3**, **M6** – у даному діапазоні смуг середньої або високої інтенсивності не спостерігається; встановити точне положення смуги відповідного коливання не вдалося.

Для всіх досліджених сполук спостерігається також інтенсивна смуга поглинання в діапазоні 1162-1177 cm^{-1} .

Присутність метакрилоїльного фрагменту в мономерах **M1-M11** обумовлює появу смуг в інтервалі:

1620-1630 cm^{-1} (смуга середньої інтенсивності), яку відносять до валентного коливання супряженої $\text{C}=\text{C}$ групи.

1400-1414 cm^{-1} (смуга середньої інтенсивності), яку пов'язують із площинним деформаційним коливанням CH_2 групи в системі $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$ або $\text{CHR}_1=\text{CH}_2$. Найменше значення частоти, при якій спостерігається смуга, відповідає мономеру **M2**, що є акрилатом.

926-940 cm^{-1} (смуга змінної інтенсивності), яка відповідає позаплощинним деформаційним коливанням $\text{C}-\text{H}$ в системі $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$. Вінільна та вініліденова групи мономеру **M2** в даному діапазоні проявляється смугами близько 900 та 926 cm^{-1} , що відповідають коливанням $\text{C}-\text{H}$ в системі $\text{CHR}_1=\text{CH}_2$ та $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$.

Ароматичне кільце в мономерах **M1-M11** проявляється смугами поглинання:

1599-1609 cm^{-1} (смуга середньої інтенсивності), яку пов'язують із площинним коливанням скелету $\text{C}=\text{C}$;

1485-1510 cm^{-1} (смуга середньої інтенсивності), яку пов'язують із площинним коливанням скелету $\text{C}=\text{C}$. В сполуках **M1** та **M3** ці смуги не проявляються окремо. Ймовірно, вони перекриваються інтенсивною смугою Амід II відповідно близько 1516 та 1522 cm^{-1} .

Супряжені кільця нафталінових систем мономерів **M7-M10** також спричиняють появу слабкої смуги близько 1580 cm^{-1} .

1450-1458 cm^{-1} (смуга слабка), яку пов'язують також із площинним коливанням скелету $\text{C}=\text{C}$.

Для мономерів **M1-M5** та **M11**, що є 1,4-похідними бензену, ідентифікується інтенсивна смуга поглинання в інтервалі 804-819 cm^{-1} , яка є характерною для даного типу заміщення.

Мономер **M6** має інтенсивні смуги близько 867, 834 та 817 cm^{-1} , які є характерними для 1,2,4-заміщених бензенів.

Сполуки **M7 – M10**, що є похідними 1,4 та 1,5-амінонафтолів, проявляють інтенсивні смуги поглинання близько 805-808, 752-754 cm^{-1} та 786-788 cm^{-1} , що вказують на присутність 2, 4-х та 3-х сусідніх незаміщених атомів Н в ароматичному фрагменті відповідно.

Високочастотна область ІЧ-спектрів мономерів **M1-M4**, **M7**, **M8** та **M11**, що містять метакриламідну групу, має інтенсивні смуги в інтервалі з 276- з 340 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням зв'язаної NH -групи вторинних амідів, що знаходяться у *транс*-формі. У спектрах триметакрилатів **M9- M10** та мономеру **M5** ця смуга відсутня.

В спектрах всіх мономерів проявляються валентні коливання $=\text{C}-\text{H}$ ароматичного кільця в інтервалі 3070-3038 cm^{-1} . При менших значеннях частот спостерігаються дві малоінтенсивні смуги, що належать валентним симетричним та антисиметричним коливанням $\text{C}-\text{H}$ у CH_3 - та $-\text{CH}_2$ - групах в області 2856-2888 та 2920-2930 cm^{-1} відповідно.

На рисунках 3.1 та 3.2 наведені, як приклади, ІЧ спектри мономерів **M2** та **M11**.

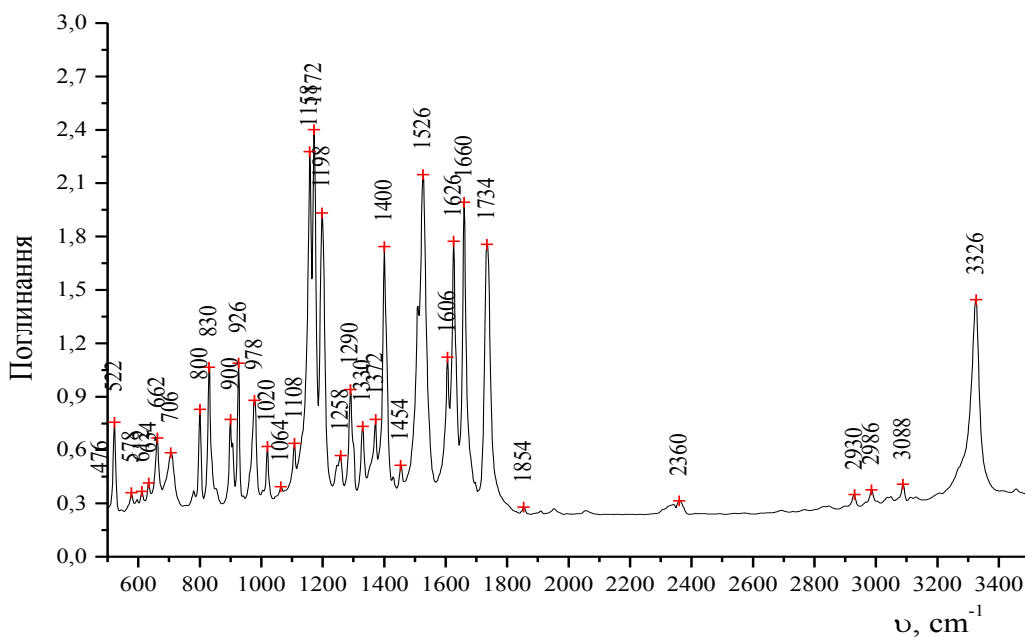


Рис.3.1 ІЧ-спектр *N*-метакрилоїламідофенілакрилата (**M2**), знятий на FTIR спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX (400 – 4000 cm^{-1}) у таблетках KBr.

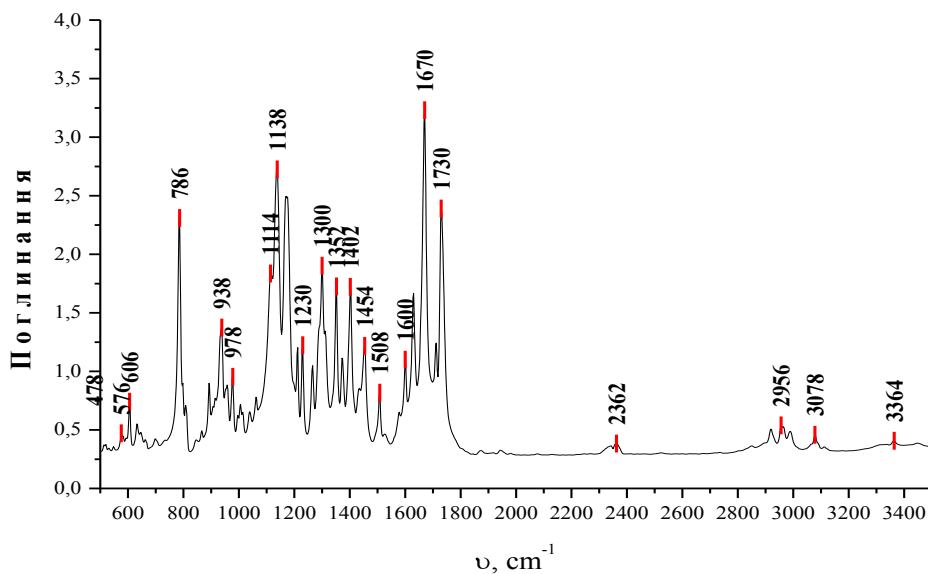


Рис. 3.2 ІЧ-спектр (4'-метакрилоїламідо)феніл-4-метакрилоїлоксибензоату (**M11**), знятий на FTIR спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX (400 – 4000 cm^{-1}) у таблетках KBr.

3.2. Доведення будови мономерів **M1-M11** методом ^1H ЯМР-спектроскопії

Дані, одержані ^1H ЯМР (ПМР) -спектроскопією, наведено у таблиці 3.1. Загальні кореляції для окремих груп мономерів наведено нижче.

3.2.1. ПМР- спектри диметакрилоїльних похідних феніленвмісних мономерів (сполуки **M1- M6, M11**). У спектрах мономерів **M1-M5** сигнал амідного протону (синглет) 9,58 – 9,87 м.ч., амідний протон у спектрі сполуки **M6** не проявляється, у спектрі сполуки **M5** він відсутній; сигнали протонів ароматичного кільця проявляються у вигляді двох дублетів в діапазоні 7,89 – 7,20 м.ч. та 7,14 – 7,01 м.ч. Сигнали протонів $\text{CH}_2=$ групи метакрилатного фрагменту дають два синглети в області 6,23 – 6,49 м.ч. та 5,78 – 6,02 м.ч. Сигнали протонів $\text{CH}_2=$ групи метакрилоїламідного фрагменту дають два синглети в області 5,60 – 5,97 м.ч. та 5,24 – 5,47 м.ч. Сигнал протонів метакрилатного метилу (синглет) знаходиться близько 1,85 – 2,05 м.ч., а сигнал протонів метакриламідного метилу (синглет) знаходиться близько 1,85 – 2,05 м.ч.,

Сигнал протонів $\text{CH}_3\text{-N}$ групи в **M5** є синглетом близько 3,26 м.ч. Сигнали протонів $\text{CH}_2\text{-O}$ групи в **M3** дають триплет близько 4,25 м.ч., а сигнали протонів $\text{CH}_2\text{-Ar}$ групи дають триплет близько 2,89 м.ч. Сигнали протонів $\text{CH}_2\text{-N}$ групи в **M4** дають мультиплет близько 3,34 м.ч., а сигнали протонів $\text{CH}_2\text{-Ar}$ групи дають мультиплет близько 2,79 м.ч.

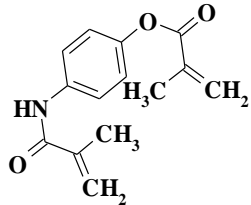
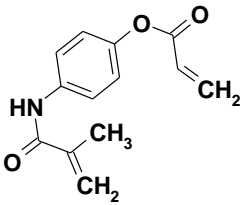
У спектрі мономеру **M11** сигнал амідного протону (синглет) знаходиться близько 9,74 м.ч.; сигнали ароматичних протонів проявляються у вигляді двох пар дублетів близько 8,22 м.ч., 7,77 м.ч. та 7,33 м.ч та 7,12 м.ч.; протони $\text{CH}_2=$ групи метакрилатного фрагменту дають два синглети в області 6,35 м.ч., 5,89 м.ч.; протони $\text{CH}_2=$ групи метакриламідного

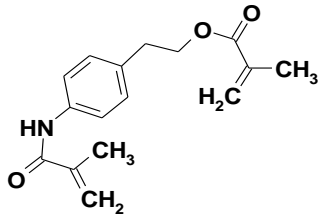
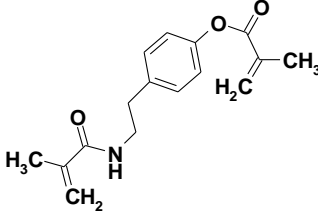
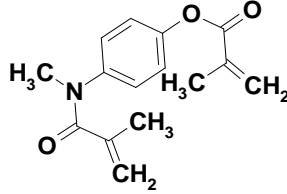
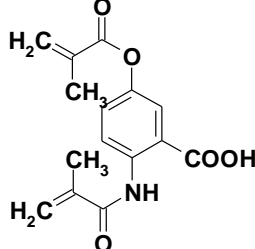
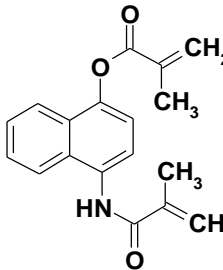
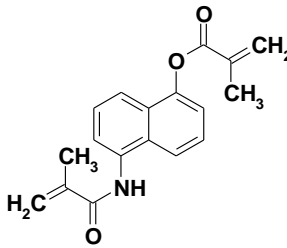
фрагменту дають два синглети в області 5,82 м.ч. та 5,46 м.ч.; сигнали метильних протонів (синглет) спостерігаються близько 2,05 м.ч та 1,98 м.ч..

3.2.2. ПМР - спектри диметакрилоїльних та триметакрилоїльних похідних 1,4- та 1,5- заміщених амінонафтолів (сполуки **M7** - **M10**). Протони амідної групи в мономерах **M7** та **M8** дають сигнал близько 9,86-9,85 м.ч., в спектрах мономерів **M7** - **M10** сигнали протонів конденсованого бензольного ядра проявляються у вигляді мультиплетів та дублетів в діапазоні 7,98 - 29 м.ч., протони $\text{CH}_2=$ групи метакрилатного фрагменту дають два синглети в області 6,49-6,47 м.ч. та 6,00 - 5,97 м.ч.; протони $\text{CH}_2=$ групи метакриламідного фрагменту дають два синглети в області 5,96 – 5,75 м.ч. та 5,59 – 5,53 м.ч.; сигнали метильних протонів (синглети) спостерігаються близько 2,15 - 2,13 м.ч та 2,04 - 1,92 м.ч.

Таблиця 3.1

Хімічні зсуви протонів сполук M1-M11 (спектри знято в дейтерованому диметилсульфоксиді у присутності ТМС як внутрішнього стандарту)

Шифр сполуки	Структурна формула	Значення хімічних зсувів протонів (м.ч.) та відповідні структурні фрагменти
M1		9,71 (s, 1H, NH); 7,72 (d, 2H, Ar), 7,01 (d, 2H, Ar); 6,27(s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$); 5,81 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$); 5,80 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}$); 5,47 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}$); 2,02 (s, 3H, CH_3); 1,97 (s, 3H, CH_3)
M2		9,71 (s, 1H, NH); 7,72 (d, 2H, Ar), 7,02 (d, 2H, Ar); 6,53 (d, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}$); 6,34 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}$); 6,08 (d, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}$); 5,74 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}$); 5,45 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}$); 1,97 (s, 3H, CH_3)

Шифр сполуки	Структурна формула	Значення хімічних зсувів протонів (м.ч.) та відповідні структурні фрагменти
M3		9,58 (s, 1H, NH), 7,60 (d, 2H, Ar), 7,14 (d, 2H, Ar), 6,00 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,78 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,58 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 5,43 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 4,25 (t, CH ₂ -O), 2,89 (t, Ar-CH ₂), 1,95 (s, 3H, CH ₃), 1,87 (s, 3H, CH ₃)
M4		7,86 (m, 1H, NH); 7,24 (d, 2H, Ar), 7,01 (d, 2H, Ar); 7,86 (s, 1H, NH); 6,28 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,82 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,61 (d, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 5,25 (d, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 3,34 (m, 2H, CH ₂ -NH); 2,79 (m, 2H, CH ₂ -Ar); 2,03 (s, 3H, CH ₃); 1,86 (s, 3H, CH ₃)
M5		7,25 (d, 2H, Ar), 7,11 (d, 2H, Ar); 6,28 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,83 (d, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,02 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 4,87 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 3,26 (s, 3H, CH ₃ -N); 2,02 (s, 3H, CH ₃); 1,75 (s, 3H, CH ₃)
M6		7,88 (d, 1H, Ar); 7,69 (d, 2H, Ar); 6,35 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 6,26 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,90 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 5,78 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 2,15 (s, 3H, CH ₃); 2,05 (s, 3H, CH ₃)
M7		9,85 (s, 1H, NH); 7,98 (d, 1H, Ar); 7,82 (d, 1H, Ar); 7,57 (m, 3H, Ar); 7,32 (d, 2H, Ar); 6,49 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 6,02 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,97 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 5,55 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 2,15 (s, 3H, CH ₃); 2,07 (s, 3H, CH ₃)
M8		9,86 (s, 1H, NH); 7,87(d, 1H, Ar); 7,69 (d, 1H, Ar); 7,56 (m, 3H, Ar); 7,29 (d, 1H, Ar); 6,47 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 6,00 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,96 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 5,53 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 2,13 (s, 3H, CH ₃); 2,04 (s, 3H, CH ₃)

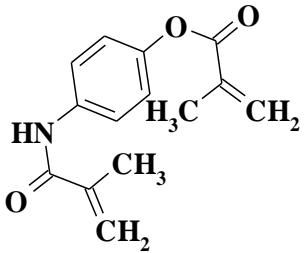
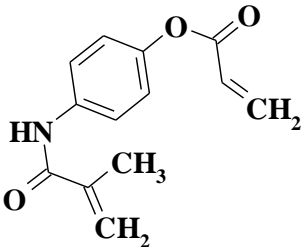
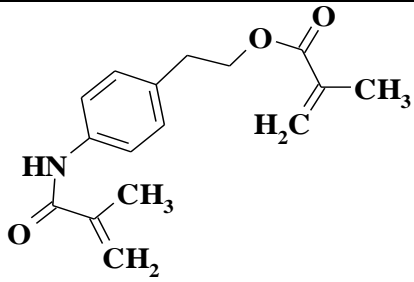
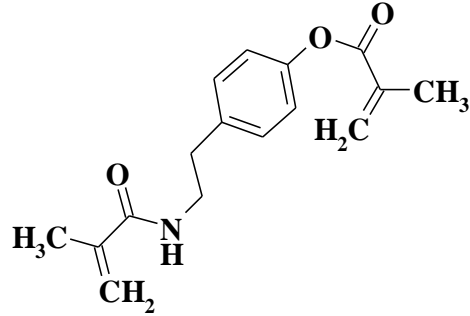
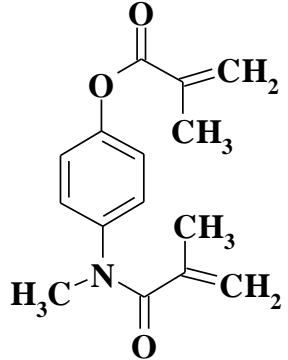
Шифр сполуки	Структурна формула	Значення хімічних зсувів протонів (м.ч.) та відповідні структурні фрагменти
M9		7,92 (d, 1H, Ar); 7,80 (d, 1H, Ar); 7,64 (m, 2H, Ar); 7,39 (s, 2H, Ar); 6,49 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,99 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,77 (s, 2H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 5,59 (s, 2H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 2,15 (s, 3H, CH ₃); 1,93 (s, 6H, CH ₃)
M10		7,89 (d, 1H, Ar); 7,67 (d, 1H, Ar); 7,59 (m, 3H, Ar); 7,36 (d, 1H, Ar); 6,48 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,97 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,75 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 5,57 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 2,14 (s, 3H, CH ₃); 1,92 (s, 6H, CH ₃)
M11		9,74 (s, 1H, NH); 8,22 (d, 2H, Ar); 7,78 (d, 2H, Ar); 7,33 (d, 2H, Ar); 7,11 (d, 2H, Ar); 6,35 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,89 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)COO); 5,82 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 5,46 (s, 1H, CH ₂ =C(CH ₃)CONH); 2,05 (s, 3H, CH ₃); 1,99 (s, 3H, CH ₃)

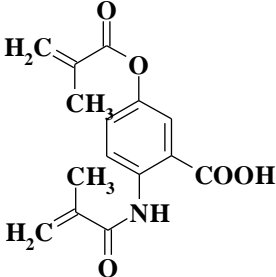
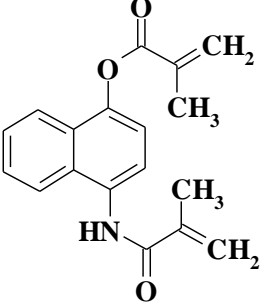
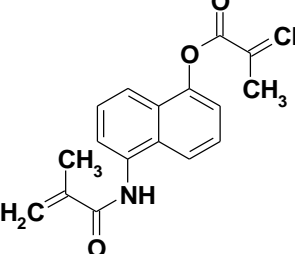
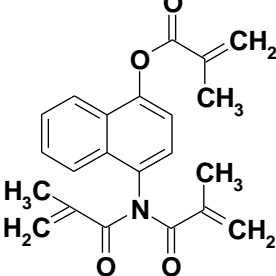
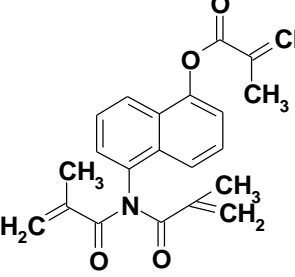
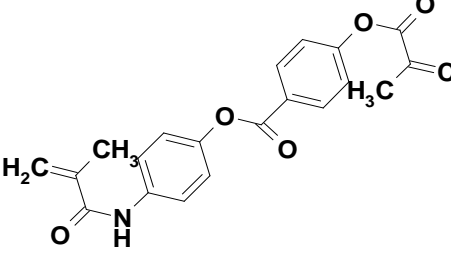
3.3. Дані УФ-спектроскопії

УФ-спектри всіх одержаних мономерів знімали в розчині етанолу, концентрації мономерів коливались від $0,312 \times 10^{-4}$ моль/л до $1,25 \times 10^{-4}$ моль/л. Максимум поглинання для синтезованих мономерів знаходиться в області 235 – 295 нм, а коефіцієнт екстинкції становить $0,24 \times 10^4$ – $2,38 \times 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, що відповідає дозволеному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу.

Таблиця 3.2

Характеристики смуг поглинання одержаних мономерів (М1-М11)

Шифр сполуки	Структурна формула	λ_{\max} , нм	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$, л \times моль $^{-1} \times$ см $^{-1}$
М1		260	1,15
М2		270	1,20
М3		265	0,76
М4		280	0,24
М5		235	0,81

Шифр сполуки	Структурна формула	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-4}$, л×моль ⁻¹ ×см ⁻¹
M6		Не розчиняється в етанолі	Не розчиняється в етанолі
M7		295	0,96
M8		295	0,88
M9		290	0,29
M10		290	0,62
M11		250	2,38

РОЗДІЛ 4

ІНІЦІЙОВАНА РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СИНТЕЗОВАНИХ МОНОМЕРІВ

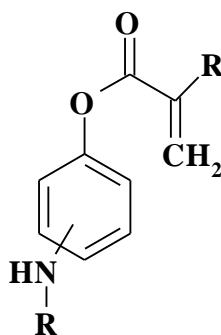
Завдяки своїй хімічній будові арил(мет)акрилати порівняно легко полімеризуються за радикальним механізмом. Вивченню їх реакційної здатності присвячено багато досліджень, більшість з яких проведена у 80 – 90-х роках ХХ ст. [89]. Здебільшого, швидкість полімеризації визначається стеричними ефектами замісників [90]. Для о-заміщених фенілметакрилатів відзначається значне зниження полімеризаційної здатності порівняно з п-ізомерами [91], хімічна природа замісника істотної ролі при цьому не відіграє, що підтверджується даними по полімеризації нітрофенілметакрилатів та метоксифеніл-метакрилатів. Полімеризація проводилася в блоці у різних розчинниках в присутності пероксиду бензоїлу. Оскільки нітро- і метоксигрупи протилежні за своїм характером, можна було б очікувати, що о- і п-нітрофенілметакрилати полімеризувалися б інакше, ніж о- і п-метоксифенілметакрилати, однак, в обох випадках пара-похідні полімеризуються легко, а орто-похідні значно важче. Близьке розташування замісників у орто-похідних перешкоджає їхній полімеризації через виникнення просторових утруднень. Методом електронно-парамагнітного резонансу японські дослідники показали, що спектри радикалів поліфенілметакрилату і полі-п-метилфенілметакрилату однакові (немає орто-замісників), у той час як спектри зростаючих радикалів 2,6-диізопропілфенілметакрилату і 2,6-ди-трет-бутилфенілметакрилату вказували на стеричні взаємодії між зв'язком полімерного ланцюга з β -вуглецевим атомом і орто-замісниками, а також з α -метильною групою.

Кінетичні виміри при полімеризації в масі алкілфеніл-метакрилатів з етильними, ізопропільними і трет-бутильними групами в о- і п-положеннях фенільного кільця показали, що сумарна константа швидкості полімеризації

п-заміщених мономерів вища, ніж орто-похідних і практично не залежить від розміру замісника, тоді як у орто-ізомерів зі збільшенням розміру замісника ця константа зменшується [92]. Визначено кінетичні параметри полімеризації фенілметакрилату (у порівнянні з алкілметакрилатами) у блоці й у розчиннику при 60°C з АІВН [93]. Сумарна швидкість полімеризації має порядок 0.5 по ініціатору і 1 по мономеру, тобто описується звичайним рівнянням радикальної полімеризації. Відношення k_t/k_p^2 збільшується в ряді: феніл < ізобутил \approx н-бутил < етил < метил(мет)акрилат. Частка диспропорціювання у фенілметакрилаті складає 89% (у метилметакрилаті 72%) за даними радіометричного аналізу залишків ініціатора. Дослідження впливу розчинників на радикальну полімеризацію фенілметакрилату показали [94], що швидкість ініціювання слабо залежить від природи розчинника, величина k_p зростає в ряді розчинників: бензол ($176 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$) < фторбензол (180) < хлорбензол (223) < анізол (230) < бромбензол (235) < бензонітріл (243).

При вивченні впливу замісників на радикальну полімеризацію фенілметакрилатів показано [92], що швидкість збільшується в ряді: метил- < феніл- < о-хлорфеніл- < п-хлорфенілакрилат, що автори пояснюють зміною гнучкості зростаючих полімерних ланцюгів.

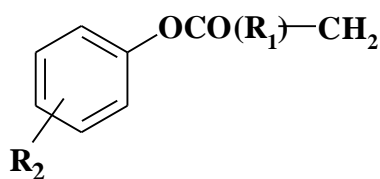
Введення в бензольне ядро фенілметакрилату такого електроноакцепторного замісника як ацил (замість алкілу) призводить до збільшення швидкості полімеризації, що пов'язано з впливом карбонілу ацильного залишку, і обумовлює зсув густини електронної хмари від подвійного зв'язку до замісника, і, отже, зниження енергії активації розкриття подвійного зв'язку [95]. При дослідженні методом диференційного термічного аналізу термічної полімеризації п-ацетофенонакрилату і метакрилату [96] у масі знайдено, що сумарна швидкість пропорційна концентраціям мономерів, а енергії активації складають 54,5 і 28,8 ккал \times моль⁻¹ відповідно. Для ациламінофеніл(мет)акрилатів [97, 98] загальної формули



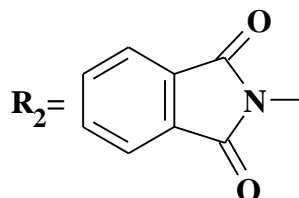
де R – це H або CH₃.

вдзначаються високі швидкості полімеризації, однак, у міру подовження ацильного радикала швидкість полімеризації мономера знижується. Диетиламінофенілметакрилат і акрилат полімеризуються з меншою швидкістю, чим незаміщений фенілметакрилат [99].

Метакрилоїльні й акрилоїльні похідні гідроксифенілфталімідів [100] загальної формули:



$R_1 = H, CH_3$

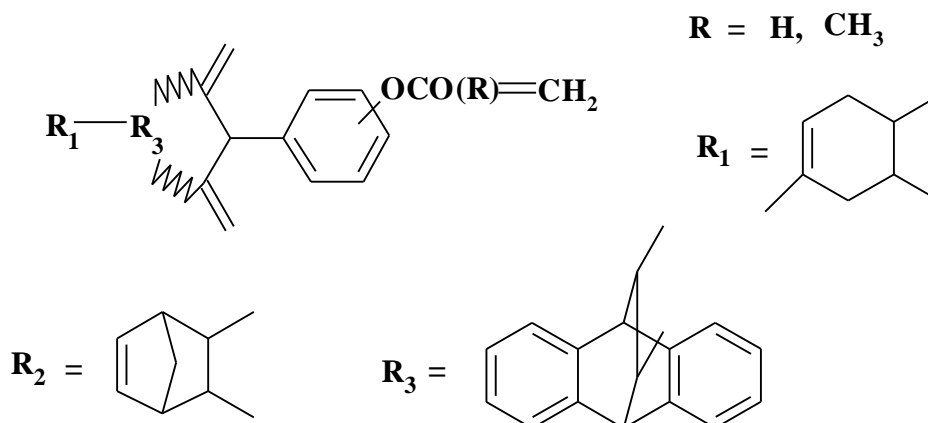


Мономер	I	II	III	IV
R ₁	H	H	CH ₃	CH ₃
R ₂	п-ФТ	м-ФТ	п-ФТ	м-ФТ

полімеризуються з високою швидкістю, що визначається електронним впливом фталімідної групи. По зменшенню їхньої реакційної здатності мономери розташовуються в наступний ряд: I > III > II > IV, п-ацетиламінофенілметакрилат. Акрилати більш активні ніж відповідні метакрилати, п-ізомери більш активні, ніж м-ізомери.

Брутто-константа K_c в рівнянні загальної швидкості полімеризації для мономера I більш ніж удвічі перевищує K_c для його аналога, активного мономера п-ацетиламінофенілметакрилата, що має п-ацетиламіногрупу замість фталімідної.

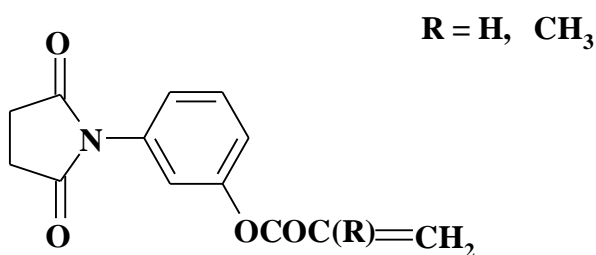
Імідофеніл(мет)акрилати загальної формули:



більш активні в реакції полімеризації, ніж незаміщений фенілметакрилат через електроноакцепторний характер імідного фрагменту, причому п-ізомери більш активні, ніж м-ізомери, акрилати, як правило, активніші ніж відповідні метакрилати [101].

Знижену реакційність мономера з нітрогрупою у фталімідному циклі варто віднести за рахунок її інгібуючої дії.

Сукцинімідофеніл(мет)акрилати загальної формули [102]:



незалежно від типу ініціювання (за допомогою ініціаторів або фотоініціювання) за активністю займають проміжне місце між відповідними м-фталімідфеніл(мет)акрилатами і м-ацетиламінофеніл(мет)акрилатами у наступному ряді:

м-фталімідфеніл(мет)акрилат > сукцинімідофеніл(мет)акрилат > м-ацетиламінофеніл(мет)акрилат > феніл(мет)акрилат;

м-фталімідофенілакрилат > сукцинімідофенілакрилат > м-ацетиламінофенілакрилат > фенілакрилат

тобто існує симбатна залежність між електронакцепторністю замісника і полімеризаційною здатністю феніл(мет)акрилатів. Завдяки високій реакційній здатності таких гетерил(мет)акрилатів виявляється можливим введення зазначених вище гетероциклічних фрагментів у бічні ланцюги макромолекул з метою надання полімерним матеріалам визначених фотохімічних, біологічних і інших характеристик.

Полімеризаційну здатність біфункціональних мономерів вивчали виключно з точки зору ефективності зшивання. Зшиті полімери утворюються при полімеризації п- і м-феніленди(мет)акрилатів; для о-фенілендіакрилату відзначена можливість циклополімеризації [103] з утворенням драбинчастих полімерів, причому ступінь циклізації зростає зі зменшенням концентрації мономеру і з підвищенням температури полімеризації [104]. При концентрації мономера більше $0,5 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ утворюється нерозчинний полімер. Внутрішньомолекулярний ріст ланцюга при циклополімеризації відбувається переважно за механізмом “голова до хвоста”, при наявності невеликої кількості ланок “голова до голови”.

Радикальна полімеризація 2-алілфеніл(мет)акрилатів проходить у дві стадії [105], при конверсії 18-30% утворюється розчинний низькомолекулярний полімер, потім спостерігається зшивка. Низьку молекулярну масу продукту і відсутність гелю-ефекту автори пов'язують зі схильністю алільної групи до переносу ланцюга. Детальне вивчення полімеризації 2-алілфенілакрилату в толуолі при 60°C в присутності ДАК [106] показало наявність у полімері великої кількості залишкових подвійних зв'язків, що знаходяться в бічних алільних групах. Наступна циклополімеризація відбувається в результаті взаємодії між акрильним й алільним подвійними зв'язками. При циклополімеризації о-алілфеніл-, 2-(о-алілфенокси)етил- і 4-(о-алілфенокси)бутилакрилатів, яка каталізується безпосередньо алкіл-алюмінійхлоридами [107], утворюються відповідно 8-, 11-

і 13-членні цикли, однак, при утворенні 15-членного циклу з 6-(о-алілфенокси)гексилакрилату активність каталізатора різко падає.

В роботі [84] відмічається, що полімеризація ди(мет)акрилатів о-, м- і п-ізомерних (мет)акрилоїламінофеніл(мет)акрилатів при ініціюванні ДАК проходить з утворенням зшитих полімерів. Швидкість їхньої полімеризації значно вища, ніж у фенілметакриламідів, п-, м- і о-оксифенілметакриламідів [108]. Це пояснюється більшою активністю метакрилатного подвійного зв'язку в порівнянні з метакриламідним. Зниження реакційної здатності в ряді м- > о- > п-ізомерних ди(мет)акрилатів амінофенолу зв'язано з характером сполучення в цих мономерах.

Особливо слід підкреслити, що нами не було знайдено жодного літературного посилання на вивчення можливості селективної полімеризації ди(мет)акрилоїльних похідних амінофенолів або амінонафтолів.

Для всіх синтезованих мономерів М1-М10, що є диметакрилоїльними похідними заміщених амінофенолів та амінонафтолів, нами була проведена ініційована радикальна полімеризація у присутності АІБН. В усіх випадках одержували полімерні продукти або незшиті, розчинні в ДМФА при конверсії мономерів до 20-30 мас.%, або нерозчинні зшиті полімерні гелі у випадку, якщо конверсія перевищувала 30 мас.%. Утворення нерозчинних зшитих продуктів свідчить про проходження полімеризації по метакрилатних та метакриламідних зв'язках одночасно. Наші спостереження співпадають з результатами, описаними в роботі [109], де відмічається, що 4-метакрилоїламінофенілметакрилат за умов конверсії > 30мас.% утворює полімери у вигляді геля, нерозчинного в органічних розчинниках та органічних кислотах. Натомість, процес утворення незшитих, розчинних в органічних розчинниках полімерних продуктів при малих значеннях конверсії таких біфункціональних мономерів в науковій літературі не обговорюється.

Враховуючи те, що синтезовані нами мономерні ніколи не вивчалися з точки зору їх реакційної здатності та можливості полімеризації лише по

одному з двох реакційноздатних подвійних зв'язків, нами було досліджено кінетику їх термо- та фотоініційованої радикальної полімеризації в розчині за умов, що описано нижче.

4.1. Термоініційована радикальна гомополімеризація

Гомополімеризацію проводили у розчинах ДМФА (концентрація мономера 0,172 моль/л) в присутності АІБН. Для дослідження було обрано дилатометричний метод, оскільки він є досить чутливим, швидким та надійним, дозволяє вивчати кінетику процесів при низьких ступенях перетворення. Метод полягає у визначенні швидкості усадки (контракції) полімеризаційної суміші в дилатометрі під час реакції полімеризації за рахунок різниці густини мономеру та полімеру. Співвідношення між контракцією та виходом полімеру можна встановити гравіметрично. Кут нахилу кінетичної кривої залежності конверсії (%) від часу дає кількісну оцінку швидкості полімеризації.

Стандартним розчинником нами було обрано ДМФА з таких міркувань:

1. Більшість досліджуваних нами мономерів та полімерів на їх основі мають низьку розчинність в інших органічних розчинниках.
2. Для поганорозчинних метакрилатів слід віддавати перевагу біполярним апротонним розчинникам типу ДМФА та ДМСО, які забезпечують достатню швидкість процесу полімеризації, ступінь конверсії та мають порівняно невелику константу передачі ланцюга.
3. У більшості опублікованих робіт кінетику полімеризації арилметакрилатів та диметакрилатів, близьких за будовою до синтезованих нами сполук, досліджували саме у розчинах ДМФА. Тому такий вибір розчинника дозволяє порівняти результати наших досліджень з одержаними раніше.
4. В роботі [109] розраховане значення константи передачі ланцюга на розчинник C_s ($2,4 \cdot 10^{-4}$), яке свідчить про відносно малу участь ДМФА

як передавача ланцюга в процесі полімеризації ациламінофенілметакрилатів.

Отже, гомополімеризація одержаних мономерів вивчалася за таких умов: температура 80°C , розчинник – диметилформамід (ДМФА), концентрація мономера – 0,1720 моль/л, концентрація ініціатора – 0,0023 моль/л, атмосфера – аргон. Полімери виділяли осадженням реакційної суміші в етанол.

За початковими стаціонарними ділянками кінетичних кривих, що спостерігалися до конверсії мономера 7-10 мас. %, розраховували кінетичні параметри полімеризації. Полімеризаційну здатність мономерів оцінювали за сумарною швидкістю полімеризації (V_p) та сумарною константою полімеризації (K_c). Константу швидкості полімеризації знаходили, виходячи з рівняння $V_p = K_c [I]^{0,5} [M]$, де $[I]$ - концентрація ініціатора, $[M]$ - концентрація мономера, K_c - сумарна константа швидкості, в якій виключено вплив молекулярної маси мономера та ініціатора, а також їх концентрацій.

4.1.1. Термоініційована радикальна полімеризація мономерів **M1 – M6** та **M11**. Для мономерів **M1 – M4, M6** та **M11** при ступенях перетворення 15 – 20 мас. % були одержані розчинні полімерні продукти. При цьому на відповідних кінетичних кривих спостерігаються стаціонарні ділянки (рис. 4.1).

За стаціонарними ділянками кінетичних кривих термоініційованої гомополімеризації мономерів **M1 – M4, M6** та **M11** при конверсії до 7 % були розраховані значення швидкості полімеризації (V_p), приведеної швидкості ($V_{пр}$) та сумарної константи полімеризації (K_c). Дані дилатометричних досліджень термоініційованої полімеризації феніленвмісних мономерів наведено в таблиці 4.1, відповідні графіки

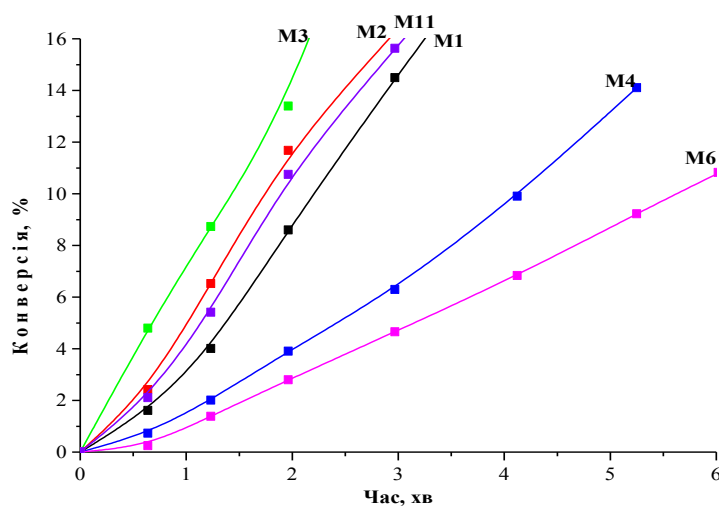


Рис. 4.1 Залежність конверсії від часу (фрагмент) термоініційованої радикальної полімеризації феніленвмісних мономерів (80°C, концентрація мономера 0,1720 моль/л, концентрація ініціатора 0,0023 моль/л, розчинник ДМФА).

Таблица 4.1

Кінетичні параметри термоініційованої радикальної гомополімеризації феніленвмісних мономерів М1 – М4, М6 та М11

Шифр мономера	Мол. маса мономера	Швидкість полімеризації $V_p \times 10^4$, моль/л \times с ⁻¹	Приведена швидкість полімеризації $V_{пр} \times 10^4$, с ⁻¹	Сумарна константа полімеризації $K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} \times с ⁻¹
М1	245	0,49	2,85	0,59
М2	231	0,57	3,31	0,69
М3	273	2,29	13,31	2,79
М4	273	0,45	2,62	0,55
М6	289	0,25	1,45	0,30
М11	365	0,52	3,02	0,63

залежності конверсії від часу термінційованої радикальної гомополімеризації наведені на рис.4.1.

При ступенях конверсії до 7% проводились розрахунки відповідних кінетичних параметрів V_p , K_c та $V_{пр.}$; за значеннями приведеної швидкості полімеризації та сумарної константи полімеризації мономери можна розташувати в ряд: **M3** > **M2** > **M11** > **M1** > **M4** > **M6**.

Найактивнішим серед досліджуваних виявився мономер **M3**, в якому реакційний центр з феніленою групою зв'язаний через дві метиленові ланки ($V_{пр.}=1,331 \times 10^{-3}$, c^{-1} ; $K_c = 2,79 \times 10^{-2}$, $л^{0,5} / моль^{0,5} \times c^{-1}$) - на відміну від всіх інших досліджуваних мономерів, які є заміщеними фенілметакрилатами, мономер **M3** відноситься до групи більш активних в реакціях радикальної полімеризації алкілметакрилатів.

На порядок менші значення відповідних параметрів має найменш активний мономер **M6** ($V_{пр.}=1,45 \times 10^{-4}$, c^{-1} ; $K_c = 3,0 \times 10^{-3}$, $л^{0,5} / моль^{0,5} \times c^{-1}$), що містить у бензольному кільці замісник – карбоксильну групу. Присутність саме цієї групи спричиняє падіння швидкості полімеризації, оскільки функціональні групи з рухливими атомами гідрогену зазвичай виступають в ролі «пасток» для вільних радикалів.

Другим за активністю виявився мономер **M2** ($V_{пр.}=3,31 \times 10^{-4}$, c^{-1} ; $K_c = 6,9 \times 10^{-3}$, $л^{0,5} / моль^{0,5} \times c^{-1}$), в якому естерна група є акрилатною. Мономер **M2** є більш активним, ніж всі інші досліджені фенілметакрилати, що узгоджується з даними роботи [84], де для (мет)акрилоїльних похідних оксифенілфталімідів було показано, що акрилати є більш реакційно здатними, ніж метакрилати.

Для фенілметакрилатів **M1**, **M4** та **M11** відносна активність в процесі полімеризації та відповідні значення параметрів полімеризації визначаються, перш за все, результируючим впливом пара-замісників на електронну густину, локалізовану на $CH_2=$ групі полімеризаційноздатного метакрилатного фрагменту. Ряд розташування мономерів за активністю, в свою чергу,

симбатний ряду хімічних зсувів (δ , м.ч.) $\text{CH}_2=$ протонів метакрилоїльної групи. Тобто, за значеннями хімічних зсувів $\text{CH}_2=$ протонів мономери розташовуються наступним чином: **M11** ($\delta_{\text{CH}_2=} = 6,35; 5,89$ м.ч.) $>$ **M1** ($\delta_{\text{CH}_2=} = 6,27; 5,81$ м.ч.) \sim **M4** ($\delta_{\text{CH}_2=} = 6,28; 5,82$ м.ч.), цей порядок узгоджується з рядом за відповідними значеннями K_c : **M11** ($K_c = 6,3 \times 10^{-3}$, $\text{л}^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times \text{с}^{-1}$) $>$ **M1** ($K_c = 5,9 \times 10^{-3}$, $\text{л}^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times \text{с}^{-1}$) $>$ **M4** ($K_c = 5,5 \times 10^{-3}$, $\text{л}^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times \text{с}^{-1}$).

Мономер **M5** взагалі не полімеризується. З точки зору електронного впливу замісників таку інертність диметакрилоїльного похідного метолу пояснити важко, оскільки значення хімічних зсувів $\text{CH}_2=$ протонів метакрилоїльної групи для **M5** ($\delta_{\text{CH}_2=} = 6,28; 5,83$ м.ч.) майже співпадають з відповідним параметром відносно активного мономера **M4**. Ймовірно, пояснення полягає в тому, що мономер **M5** містить атомне угруповання, що за своєю структурою є подібним до основного структурного елементу ефективного термостабілізатора полі-(*N*-вініл-*N*-метилацетамід) (рис. 4.2) [110] та закономірно також виявляє інгібуючий вплив на радикальні процеси.

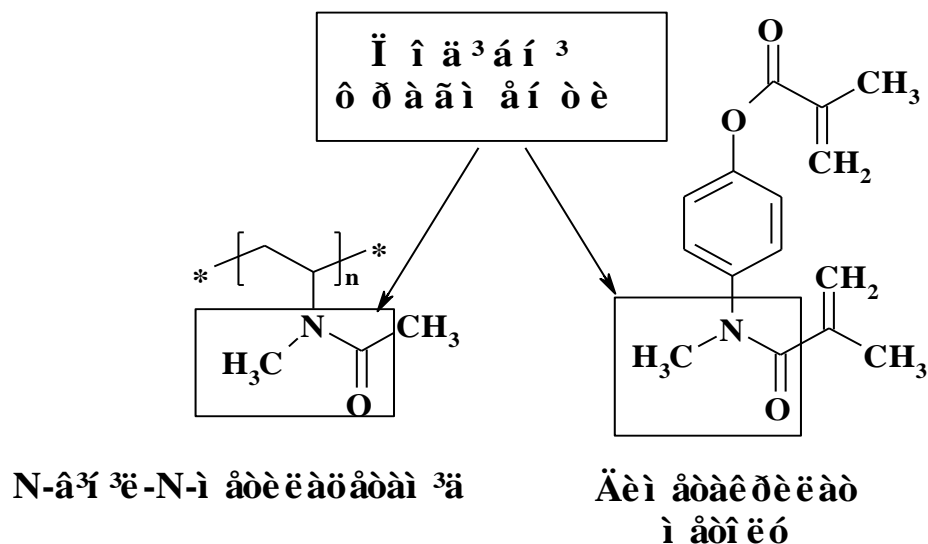


Рис. 4.2 Порівняння структурних елементів полі-(*N*-вініл-*N*-метилацетаміду) і диметакрилоїльного похідного метолу.

Узагальнюючи дані, отримані для (мет)акрилоїламіновмісних фенілметакрилатів, можна зробити наступний висновок: для початкової стадії радикальної термоініційованої гомополімеризації біфункціональних

мономерів **M1**, **M2**, **M4**, **M6** та **M11** кінетичні параметри $V_{пр}$ та K_c знаходяться відповідно у межах від 1,45 до $3,31 \times 10^{-4}$, s^{-1} та від 3,0 до $6,9 \times 10^{-3}$, $л^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times s^{-1}$. Ці значення є близькими до значень аналогічних параметрів для фенілметакрилатів, подібних за структурою до синтезованих нами, але не здатних до зшивання, а саме для п-ациламінофенілметакрилатів та заміщених імідифенілметакрилатів. Так, значення K_c п-ацетиламінофенілметакрилата, п-пропіонамінофенілметакрилата, п-бутириламінофенілметакрилата, м-ацетиламінофенілметакрилата близькі і знаходяться у межах $3,5 \times 10^{-3} - 4,7 \times 10^{-3}$ $л^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times s^{-1}$ [109]. В роботі [111] наведено значення K_c для пара-заміщених імідифеніл(мет)акрилатів у межах $3,0 \times 10^{-3} - 9,4 \times 10^{-3}$ $л^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times s^{-1}$.

Таким чином, аналіз кінетики полімеризації досліджуваних мономерів дозволяє зробити попереднє припущення про те, що на початковій стадії радикальної гомополімеризація таких біфункціональних мономерів відбувається переважна полімеризація метакрилатного реакційного центру. Цей попередній висновок був у подальшому підтверджений спектральними дослідженнями полімерних продуктів, виділених при різних ступенях конверсії мономерів.

Наявність вільних подвійних зв'язків може бути визначеною за допомогою ІЧ-Фурье та ПМР-спектроскопії. В усіх незшитих полімерних продуктах гомополімеризації мономерів **M1-M4**, **M6** та **M11** присутність вільних метакрилоїльних груп підтверджувалась наявністю смуги близько 1630 см^{-1} , яка відповідає валентному коливанню ν (C=C) у складі $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO-}$ (теоретичні значення $1650\text{-}1620 \text{ см}^{-1}$) [112, 113]. Однак нам не вдалося виділити смуги цих коливань окремо для метакрилатного ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO-O}$) та метакриламідного ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO-NH}$) атомних угруповань – аналіз ІЧ-спектрів не дозволив кількісно визначити співвідношення вільних полімеризаційноздатних подвійних зв'язків, що знаходяться у складі метакрилатного або метакриламідного фрагментів.

Натомість, ^1H ЯМР спектри гомополімерів, зняті в розчинах DMCO-d_6 , дали достатню інформацію про співвідношення вільних метакрилатних/метакриламідних груп в розчинних полімерних продуктах досліджуваних мономерів. Як в спектрах вихідних мономерів (див. Розділ 3, таблиця 3.1), так і у відповідних спектрах розчинних полімерних продуктів сигнали $\text{CH}_2=$ протонів $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO-O-}$ та $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO-NH}$ атомних угруповань мають різні значення хімічних зсувів: сигнали $\text{CH}_2=$ протонів метакрилатного фрагменту завжди проявляються у більш слабкому полі. Тому порівняння співвідношення інтегральних інтенсивностей відповідних сигналів в полімерних зразках, ретельно очищених від домішки вихідних мономерів, дає можливість розрахувати співвідношення вільних $\text{CH}_2=\text{C}$ зв'язків метакрилатного та метакриламідного фрагментів.

Крім того, було досліджено вплив ступеня конверсії на співвідношення вільних подвійних зв'язків в метакриламідних і метакрилатних фрагментах гомополімерів **M1** (зразки **Полі-M1**, див. розділ 2.3.4.). Для розрахунків у випадку **Полі-M1** (як приклад, на рисунку 4.3. наведено фрагмент спектра зразка **Полі-M1**, який одержано при конверсії мономера 21 мас. %) порівнювали інтегральні інтенсивності сигналів *транс*-протонів (по відношенню до феніленвмісного замісника) $\text{CH}_2=$ групи метакриламідного фрагменту ($\delta = 5,48$ м.ч.) та цих протонів у складі метакрилатного фрагменту ($\delta = 5,84$ м.ч.). З наведеного спектра видно, що в зразку вільних подвійних зв'язків метакриламідної групи в полімері у 4 рази більше, ніж метакрилатних. Отже, полімеризація відбувалась переважно за рахунок метакрилатних ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO-O}$) функціональних груп, тобто, селективно.

Результати аналогічних співставлень для інших ступенів конверсії **M1**, а також для гомополімерів **M2**, **M3**, одержаних при близьких значеннях конверсії (~ 30 мас.%), наведені в таблиці 4.2. Нам не вдалося проаналізувати полімерні продукти при конверсіях до 15 мас.%, оскільки неможливо виділити та очистити від вихідного мономера відповідні гомополімери (див. розділ 2.3.4). Збільшення конверсій до 40 мас.% та вище призводить до

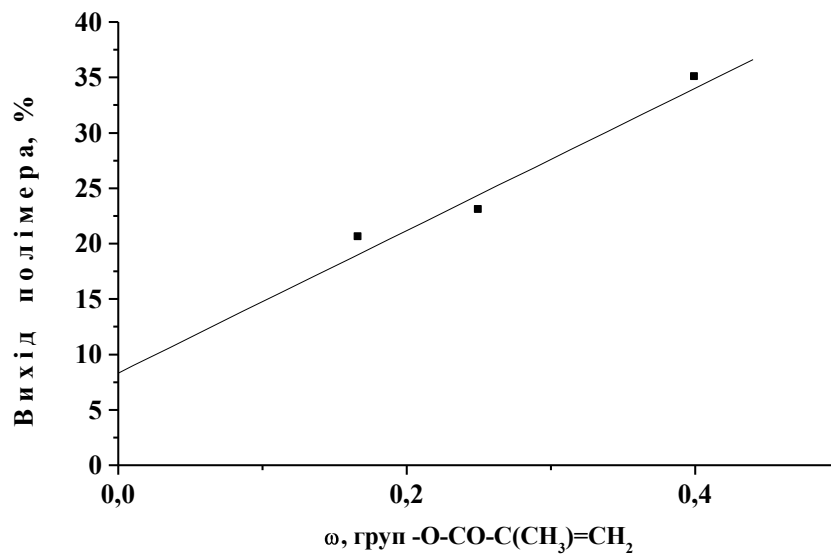


Рис. 4.3 Залежність розрахованого вмісту вільних метакрилатних груп в зразках гомополімера **полі-М1** від ступеня конверсії.

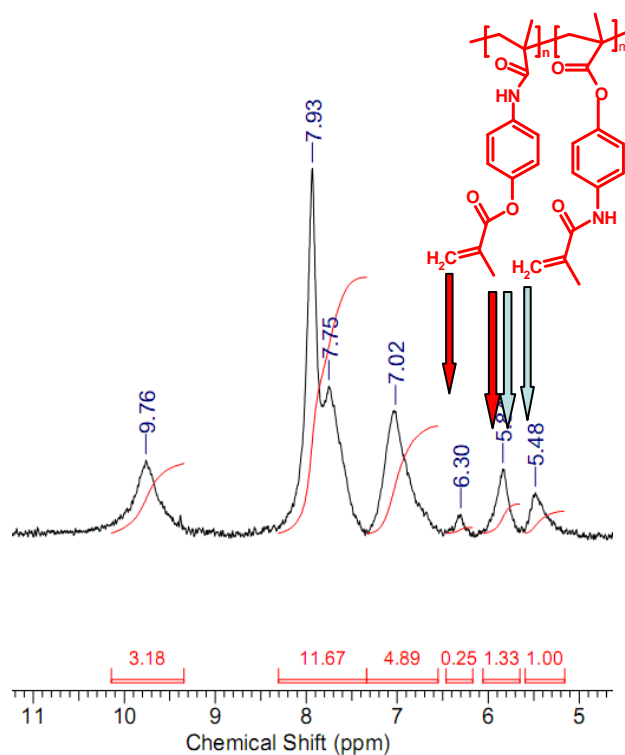


Рис. 4.4 Фрагмент ^1H ЯМР спектру гомополімеру **Полі-М1**. Конверсія мономера **М1** становить 21 мас. %, час полімеризації 17 хв.

утворення нерозчинних полімерів, які також неможливо праналізувати даним способом. Лише для мономера **М6**, що містить вільну карбоксильну групу, вдалося отримати розчинний полімер із конверсією мономера 66 мас. %.

Однак шляхом екстраполяції (рис.4.3) можна визначити граничну конверсію, наприклад, мономера **М1**, при якій полімеризація відбувається виключно по естерній метакрилоїльній групі, яка становить ~ 7 мас. %.

Таблиця 4.2

Співвідношення вільних подвійних зв'язків в метариламідних та метакрилоїльних фрагментах (x:y) в гомополімерах сполук **М1** (зразки **Полі-М1**), **М2** (зразок **Полі-М2**), **М3** (зразок **Полі-М3**) та **М6** (зразок **Полі-М6**)

Зразок	Конверсія, %	Час полімеризації, хв.	x:y
Полі-М1	21,00	17	1,00:0,25
Полі-М1	22,3	21	1,00:0,33
Полі-М1	35,0	27	1,00:0,67
Полі-М2	32,0	13	1,00:0,98
Полі-М3	33,0	22	1,00:0,86
Полі-М6	66,0	35	1,00:0,88

Дані, наведені в таблиці, показують, що для більшості мономерів при конверсіях 32-34 мас.%. метакрилатні та метакриламідні групи майже в рівному співвідношенні вбудовуються в полімерний ланцюг, що й спричиняє подальшу зшивку полімерів. Виключенням є мономер **М6**, в якому роль СООН групи аналогічна ролі нітрогрупи в раніше досліджених в роботі [109] ди(мет)акрилоїльних похідних 4- та 5-нітро-2-амінофенолів - для зазначених

мономерів при достатньо високих ступенях перетворення (40-50 мас.%) не спостерігали утворення зшитих продуктів, що пояснювалося інгібуючим впливом нітрогрупи.

Для доведення факту утворення саме полімерних розчинних продуктів у випадку полімеризації, для полімерів на основі **M1** визначено середньочислову (M_n) та середньомасову (M_w) молекулярні маси методом гель-проникної хроматографії за допомогою хроматографа Viscotek GPCmax VE2001 (одна колонка Viscotek TSK H_{HR}-H 6,0 мм (ID)x4 см (L) та дві – Viscotek TSK GMH_{HR}-M 7,8 мм (ID)x30см (L); детектор Viscotek VE 3500 RI; віскозиметр Viscotek моделі 250) при 60°C з використанням ДМФА як елюента при швидкості пропускання 1мл/хв., а також одержано криві ММР. Значення цих параметрів для різних зразків **полі-M1** (при вихідній концентрації мономера в розчині 10 мас.%), синтезованих із різними ступенями конверсії мономеру **M1**, наведені у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Молекулярні маси, виміряні для зразків
полі-M1 з різними конверсіями

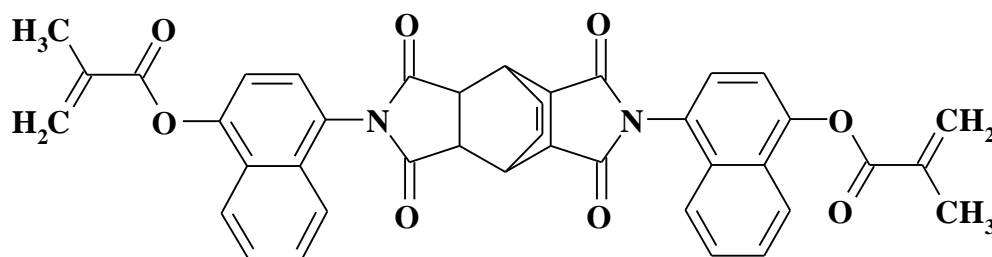
Вихід полімера, мас. %	Середньомасова молекулярна маса полімера, M_w	Середньочислова молекулярна маса полімера, M_n	M_w / M_n
12	29400	12600	2,3
23	50500	28600	1,8
35	60000	33600	1,9

З таблиці видно, що із зростанням ступеня конверсії зростають і відповідні значення молекулярних мас, причому ступінь полідисперсності зберігає значення близько 2. Одержані дані узгоджуються з даними роботи [109], де вивчали полімеризацію нездатного до зшивання п-ацетиламінофенілметакрилата (п-ААФМА) у ДМФА, змінюючи вихідну

концентрацію мономера в межах 10-20 %. При цьому відповідні значення середньов'язкісної молекулярної маси змінювались в діапазоні 28 000-50 000.

4.1.2. Термоініційована радикальна полімеризація метакрилоїламінонафтилметакрилатів **М7-М10**. Відомостей про полімеризаційну здатність нафтилметакрилатів в літературі небагато. Показано, що 1-нафтилметакрилат полімеризується з більшою швидкістю, ніж фенілметакрилат: для 1-нафтилметакрилату $K_c = 7,5 \times 10^{-3} \text{ л}^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times \text{с}^{-1}$, тоді як для фенілметакрилату $K_c = 1,11 \times 10^{-3} \text{ л}^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times \text{с}^{-1}$ при полімеризації 10 % розчинів цих мономерів в ДМФА при 80°C. Введення тетрагідрофтальмідного, сукцинімідного та фталімідного фрагменту у 4-положення нафтил- та фенілметакрилату по різному впливає на реакційну здатність таких заміщених нафтил- та фенілметакрилатів [100, 114]. Введення замісників імідного типу у ароматичне ядро призводить до збільшення значень K_c у випадку імідофенілметакрилатів та різко знижує реакційну здатність 1-нафтилметакрилату. Так, для 4-метилтетрагідрофтальмідонафтилметакрилату в роботі [115] наводиться значення $K_c = 2,51 \times 10^{-3} \text{ л}^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times \text{с}^{-1}$.

Найбільш активним з досліджених раніше [114] нафтил(мет)акрилатів виявився метакрилат із трьома подвійними зв'язками формули:



для якого, до того ж, не повідомляється про швидке утворення зшитих продуктів. Відомості щодо активності нафталінвмісних мономерів з двома полімеризаційноздатними метакрилатним та метакриламідним замісниками в літературі не були знайдені.

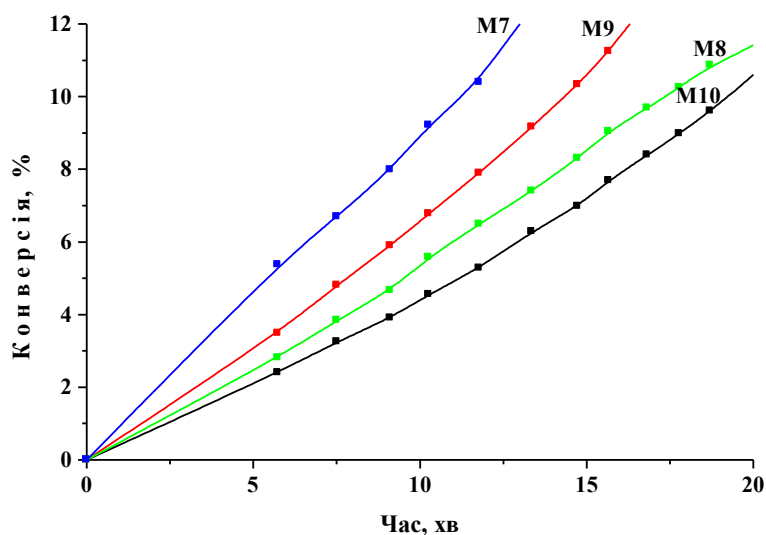


Рис.4.5 Залежність конверсії від часу термоініційованої радикальної полімеризації нафтиленових мономерів (80°C , концентрація мономера $0,1720$ моль/л, концентрація ініціатора $0,0023$ моль/л, розчинник ДМФА).

Нами було досліджено кінетику термоініційованої радикальної полімеризації мономерів на основі амінонафтолу (рис. 4.5). Розраховані кінетичні параметри наведено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Кінетичні параметри термоініційованої полімеризації мономерів **M7-M10**

Шифр мономера	Молекулярна маса мономера	Швидкість полімеризації $V_p \times 10^5$, моль/л \times с $^{-1}$	Приведена швидкість полімеризації $V_{пр} \times 10^4$, с $^{-1}$	Сумарна константа полімеризації $K_c \times 10^3$, л 0,5 /моль 0,5 \times с $^{-1}$
M7	279	5,4	3,14	6,5
M8	279	3,7	2,15	4,5
M9	363	4,0	2,32	4,9
M10	363	2,5	1,45	3,0

Одержані нами дані свідчать про те, що і метакриламідний замісник у 4- чи 5- положенні 1-нафтилметакрилату знижує значення сумарної константи полімеризації [100, 114]: для всіх мономерів **M7-M10** значення K_c (див. таблицю 4.4) є меншими, ніж для 1-НМА ($K_c = 7,5 \times 10^{-3} \text{ л}^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times \text{с}^{-1}$).

Розраховані для диметакрилатів 1,4 та 1,5-амінонафтолів величини параметрів V_p та K_c мають близький порядок із значеннями, одержаними для імідозаміщених 1-нафтилметакрилатів, нездатних до зшивання. Так, у роботах [114, 116] наведені значення $V_{пр}$ у межах $1,48 - 3,90 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а K_c – від 1,90 до $7,50 \times 10^{-3} \text{ л}^{0,5} / \text{моль}^{0,5} \times \text{с}^{-1}$.

Всі 1,5-заміщені мономери (**M8, M10**) виявилися менш активними, ніж 1,4-заміщені (**M7, M9**), що можна пов'язати з просторовими перешкодами, що виникають при взаємодії 1,5-заміщеного нафталінвмісного макрорадикалу із своїм мономером. Те, що триметакрилати (**M9, M10**) виявилися менш активними, ніж диметакрилати (**M7, M8**) відповідного 1,4 чи 1,5 заміщення, можна пояснити, враховуючи дані робіт [117, 118], на підставі яких можна передбачити здатність N,N-диметакрилоїлзаміщених мономерів до циклополімеризації, яка є конкуруючим до лінійної радикальної полімеризації процесом.

Для доведення факту утворення саме полімерних розчинних продуктів, для розчинного полімеру **полі-M10**, одержаного при конверсії мономеру **M10** 15%, визначено середньочислову (M_n) та середньомасову (M_w) молекулярні маси методом гель-проникної хроматографії з використанням ДМФА як елюента, а також одержано криву молекулярно-масового розподілу. Значення цих параметрів для **полі-M10** складають: $M_n = 16\,470$, $M_w = 49\,390$ при широкому молекулярно-масовому розподіленні, що видно з співвідношення $M_w/M_n = 2,99$ та кривої ММР.

На відміну від фенілметакрилатів, які утворюють зшиті продукти при ступенях конверсії більше 30%, лінійні розчинні полімери на основі нафтилвмісних диметакрилатів можна одержати при ступенях конверсії до 70%. В усіх випадках наявність вільних метакрилоїльних груп також

фіксувалась за допомогою смуги близько 1630 см^{-1} в ІЧ-спектрах та доводилась остаточно за даними ^1H ЯМР-спектроскопії, знятих в розчинах ДМСО- d_6 . Порівняння співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів $\text{CH}_2=$ протонів $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-$ та $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{NH}$, ретельно очищених від домішки вихідних мономерів, показало, що співвідношення вільних $\text{CH}_2=\text{C}$ зв'язків метакрилатного та метакриламідного фрагментів у зразку **полі-М8**, одержаного при конверсії мономера **М8** 15мас.%, становить 1:0,51 (рис. 4.6). Тобто, полімерний ланцюг утворений переважно за рахунок полімеризованих метакрилатних ланок, що вказує на певну селективність проходження полімеризації і в нафтиленвмісних біфункціональних мономерах.

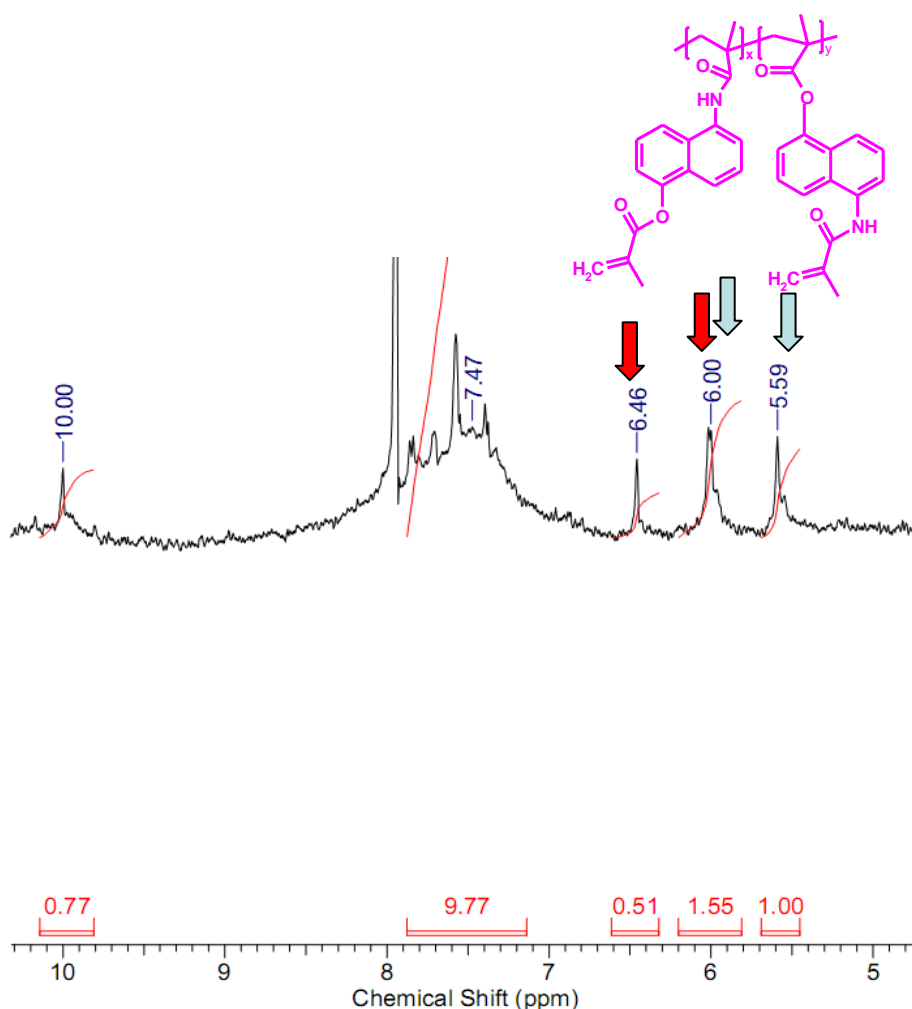


Рис. 4.6 Фрагмент ^1H ЯМР спектру гомополімеру **полі-М8**. Конверсія мономера **М8** становить 15 мас. % , час полімеризації 52 хв.

4.1.3. Термоініційована радикальна полімеризація метакрилоїламінофенілметакрилатів при різних температурах. В процесі дослідження реакційної здатності даних мономерів ми намагалися знайти спосіб проведення селективної полімеризації з якомога більшими виходами диметакрилатів по метакрилатній групі, залишаючи вільною метакриламідну групу. У дисертаційній роботі [115] показано, що з підвищенням температури збільшується ефективність процесів, які призводять до утворення зшитих полімерних продуктів під час радикальної термоініційованої полімеризації таких біфункціональних мономерів, як тетрагідрофталімідфенілметакрилат та метилтетрагідрофталімідфенілметакрилат. Навпаки, зниження температури дозволяє виділити в окремі послідовні стадії полімеризацію по одному з двох активних зв'язків, що можна фіксувати за появою двох стаціонарних ділянок на відповідних кінетичних кривих.

Враховуючи ці дані, ми також вирішили дослідити вплив зміни температури полімеризації на підвищення селективності полімеризації деяких із синтезованих нами біфункціональних феніленвмісних мономерів. З цією метою процес полімеризації мономера **M4** проводили в розчині ДМФА, в атмосфері аргону при 60, 70 та 80°C (рис. 4.7). При полімеризації всіх мономерів за температури 60°C спостерігається індукційний період, який можна пояснити наявністю рухливого ариламідного (для мономерів **M1** та **M3**) та алкіламідного (мономер **M4**) протонів, що здатні частково відщеплюватися і взаємодіяти з радикалами ініціатора. При полімеризації мономера **M1** (60°C) індукційний період становить 56 хв., а при полімеризації мономерів **M3** та **M4** – 20 і 51 хв. відповідно.

Як видно з отриманих кінетичних кривих, зниження температури проведення процесу не дає підвищення селективності полімеризації – на кінетичних кривих не спостерігається поява другої стаціонарної ділянки.

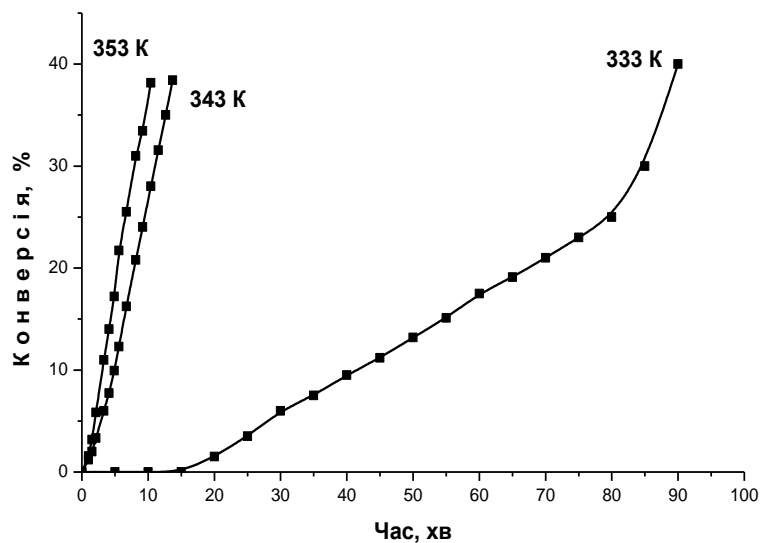


Рис.4.7 Залежність конверсії від часу термоініційованої радикальної полімеризації мономера **M4** при різних температурах.

Таблиця 4.5

Кінетичні параметри термоініційованої радикальної гомополімеризації феніленвмісних мономерів **M1**, **M3**, **M4** при температурах 333 К, 343 К та 353 К

Шифр	Температура полімеризації 333 К		Температура полімеризації 343 К		Температура полімеризації 353 К	
	$V_p \times 10^4$, моль/(л×с)	$K_c \times 10^2$, л ^{0,5} / (моль ^{0,5} ×с)	$V_p \times 10^4$, моль/(л×с)	$K_c \times 10^2$, л ^{0,5} / (моль ^{0,5} ×с)	$V_p \times 10^4$, моль/л×с	$K_c \times 10^2$, л ^{0,5} / (моль ^{0,5} ×с)
M1	0,04	0,06	0,36	0,44	0,49	0,59
M3	0,16	0,20	0,64	0,68	2,29	2,79
M4	0,04	0,05	0,36	0,43	0,45	0,55

А розрахунок відповідних кінетичних параметрів показує (табл. 4.5), що при зниженні температури на 20° відбувається зниження значень кінетичних параметрів V_p та K_c майже на порядок.

Для даних мономерів також були розраховані значення сумарної енергії активації процесу полімеризації, виходячи з залежності загальної швидкості полімеризації від температури при постійній концентрації мономера та ініціатора.

Використовуючи рівняння Ареніуса: $K=A \times e^{-E/RT}$, де K – сумарна константа рівняння загальної швидкості полімеризації, E – енергія активації, E можна знайти графічним шляхом. Для цього будували залежність $\lg K$ від $1/T \times 10^3$, тоді тангенс кута нахилу прямої дорівнює $E/4,57$, при цьому значення енергії активації має розмірність кДж/моль. Значення E , розраховане для мономера **М1** (111,59 кДж/моль) є найменшим, на відміну від близьких за значеннями E , розрахованих для мономерів **М3** та **М4** (119,09 та 117,04 кДж/моль відповідно). Розраховані значення E узгоджуються з літературними для ациламіно-заміщених фенілакрилатів та метакрилатів: в загальному, о-, м- та п-фенілендіакрилати мають енергії активації при ініціюванні АІБН в розчинах бензолу та ТГФ [119] в межах 85-125 кДж/моль. В роботі [109] для процесу полімеризації п-ацетиламінофенілметакрилата в розчині ДМФА (10 мас.% розчин мономера або 0,456 моль/л; постійна концентрація АІБН 1 мас.% від маси мономера або $6,08 \times 10^{-3}$ моль/л; атмосфера аргону при температурах 68 °С та 80 °С) наводиться значення $E= 98,0$ кДж/моль. В цій же роботі для біфункціонального мономера п-метакрилоїламінофенілметакрилата розраховане значення $E= 97,8$ кДж/моль.

4.2. Фотоініційована радикальна полімеризація

У попередніх роботах фотоініційовану радикальну полімеризацію багатофункціональних мономерів розглядали у двох протилежних аспектах. Так, у дисертаційній роботі [109] проводили такі дослідження, оскільки запис зображення, заснований на одночасній фотополімеризації всіх наявних полімеризаційноздатних груп, знаходив все більш широке застосування у поліграфії, електроніці, мікроелектроніці тощо. Кінетику фотополімеризації ди(мет)акрилоїльних похідних о-, м- та п-ізомерних амінофенолів досліджували з точки зору здатності мономерів до ефективного фотозшивання під дією УФ-опромінення. Дослідження проводили при концентрації мономерів близько 0,4 моль/л, концентрації ініціатора – метилового ефіру бензоїну – 4% від маси мономера. У цих мономерів виявлена висока полімеризаційна здатність: $V_{пр}$ (розраховані на стаціонарних ділянках кінетичних кривих до 5% конверсії) знаходиться у межах від 1,65 до $8,33 \times 10^{-5}$; найбільшу реакційну здатність виявили м-ізомери, діакрилоїльні похідні були більш активними, ніж диметакрилоїльні.

У дисертаційній роботі [115] фотоініційовану радикальну полімеризацію багатофункціональних мономерів (малеїмідо- та тетрагідрофталімідоарилметакрилатів), навпаки, вивчали з точки зору можливості селективної радикальної полімеризації метакрилатних подвійних зв'язків в біфункціональних мономерах, що містили ще один полімеризаційноздатний фрагмент (заміщений малеїмідний або тетрогогідрофталімідний), який мав залишатися вільним в одержуваних полімерах. Було показано, що фотоініційована радикальна полімеризація при кімнатних температурах і при низьких інтенсивностях опромінення дозволяє одержувати гомополімери метакрилатного типу з вільними фотоактивними малеїмідними або тетрагідрофталімідними подвійними зв'язками в бічних ланцюгах.

З цієї ж точки зору було проведено дослідження фотоініційованої радикальної полімеризації мономерів **M1-M11** в розчинах ДМФА. Кінетику процесу вивчали при температурі 30°C , в атмосфері аргону, з використанням бензоїну ($0,0023$ моль/л) як ініціатора, при концентрації мономерів $0,1720$ моль/л. Як джерело УФ-випромінювання використовували світло лампи ПРК-4. Конверсію визначали ваговим способом. Для дослідження використовували кварцеві дилатометри звичайної конструкції (об'ємом $1,5-2$ мл), які вміщували у сорочку з пірексового скла з водою, що була рідиною термостатування. На рисунку 4.8 представлено кінетичні криві полімеризації мономерів **M3** та **M4** при термо- та фотоініційованій полімеризації.

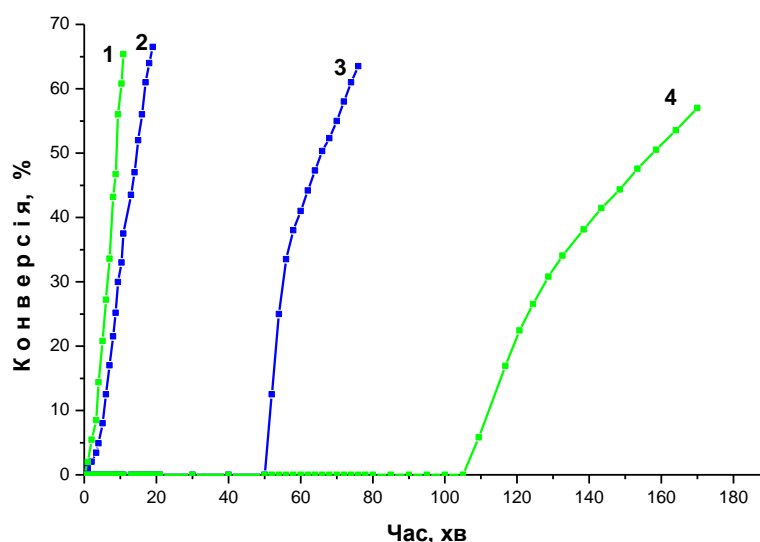


Рис. 4.8 Залежність конверсії від часу термоініційованої радикальної полімеризації феніленвмісних мономерів (Криві 1 та 2 – термолімеризація – 80°C , концентрація мономера $0,1720$ моль/л, концентрація ініціатора $0,0023$ моль/л, розчинник ДМФА; криві 3 та 4 – фотолімеризація – 30°C , концентрація мономера $0,1720$ моль/л, концентрація ініціатора $0,0023$ моль/л, розчинник ДМФА). 1 – **M3**; 2 – **M4**; 3 – **M4**; 4 – **M3**.

Мономер **M5** виявився нездатним до гомополімеризації, можливе пояснення чого наведено у розділі 4.1.1; не вдалося також вивчити кінетику фотополімеризації й мономеру **M6** через його погану розчинність у ДМФА при 30°C. Опромінення розчинів нафталінвмісних мономерів **M7-M10** протягом трьох годин у зазначених умовах не дало змоги помітити усадку в катетометрі та висадити продукт реакції фотополімеризації: реакція фотополімеризації або не проходить зовсім, або проходить з настільки малими конверсіями, які ми не можемо зафіксувати дилатометричним методом.

Очікуване нами збільшення виходу лінійних розчинних полімерних продуктів мономерів **M1-M4** та **M11** при здійсненні фотоініційованої полімеризації не підтвердилося.

Полімеризаційну здатність оцінювали за швидкістю та сумарною константою полімеризації. Враховуючи, що тільки при невеликих ступенях перетворення можна вважати, що полімеризація відбувається тільки по одному метакрилоїльному подвійному зв'язку, всі розрахунки за стаціонарними ділянками кінетичних кривих проводили при конверсіях мономерів менше 10 мас.%. Розраховані кінетичні параметри мономерів **M1-M4** та **M11** наведено в таблиці 4.6.

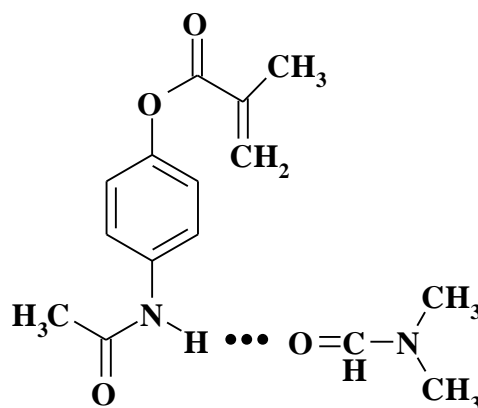
При полімеризації всіх досліджуваних мономерів спостерігалися індукційні періоди, появу яких, ймовірно, можна пояснити тим, що під дією УФ-опромінення у молекулах мономерів відбуваються перегрупування Фріса, докладно досліджені для описуваних сполук у розділі 5. За розрахованими значеннями приведеної швидкості полімеризації та сумарної константи полімеризації мономери можна розташувати в ряд: **M4** > **M2** > **M1** > **M3** > **M11**, який не співпадає з рядом активності цих мономерів в умовах термоініційованої радикальної полімеризації (розділ 4.1.1).

Таблиця 4.6

Кінетичні параметри фотоініційованої полімеризації
феніленвмісних мономерів **M1-M4** та **M11**

Шифр мономера	$V_p \times 10^4$, моль/(л × с)	$V_{пр} \times 10^4$, с ⁻¹	$K_c \times 10^2$, л ^{0,5} / (моль ^{0,5} × с)	Індукційний період, хв.
M1	0,72	4,19	0,88	20
M2	0,78	4,53	0,89	50
M3	0,50	2,91	0,61	110
M4	1,07	6,27	1,30	50
M11	0,25	1,45	0,03	55

Ймовірно, одним з суттєвих факторів в умовах радикальної полімеризації при відносно низьких температурах (30°C) є природа розчинника, в якому проводиться полімеризація. У роботі [109] показано, що п-ациламінофенілметакрилати утворюють з ДМФА комплекси будови



Досліджувані нами мономері також містять ациламідний фрагмент, здатний до комплексоутворення з ДМФА; безпосередній вплив замісників на відносну активність мономерів нівелюється тоді впливом факторів, що пов'язані з комплексоутворенням.

4.3. Кополімеризація

Арил(мет)акрилати легко кополімеризуються з більшістю з відомих мономерів, такими, як етилен та бутадієн [120]. Але найбільший інтерес становлять численні дані [121] про кополімеризацію заміщених феніл(мет)акрилатів зі стиролом, акрилонітрилом і метилметакрилатом.

Відмічено, що реакційна здатність мономерів по відношенню до стирольного радикалу ($1/r_1$) визначається полярними (σ) і резонансними (E_R) ефектами замісників і задовільно описується модифікованим рівнянням Гаммета [122]: $\lg(1/r_1) = \rho \sigma + \gamma E_R$, при $\rho = 0,21$, $\gamma = 1,0$. Низькі значення констант кополімеризації r_1 і r_2 свідчать про схильність арилметакрилатів до чергування при кополімеризації зі стиролом. Електрон-донорні замісники в фенілметакрилатах знижують значення полярності (e_2), електроноакцепторні, особливо в пара-положенні, збільшують його, при цьому в спектрах частоти валентних коливань груп $-C=C-$ і $C=O$ зменшуються [123].

При кополімеризації з метилметакрилатом о-метакрилоїлоксибензойна кислота (M_1), як і п-фенілазофенілметакрилат, переважає в кополімерах ($r_1=1.22$, $r_2=0.74$). При збільшенні вмісту M_1 швидкість кополімеризації знижується [124].

При кополімеризації зі стиролом 2-нафтилметакрилат проявляє меншу в порівнянні з фенілметакрилатом здатність до чергування, але остання зростає в полярних розчинниках (наприклад, в ацетонітрилі) [125 – 128]. Із збільшенням вмісту 2-нафтилметакрилату в кополімерах незалежно від природи розчинника полідисперсність і молекулярна маса зростають.

Кополімеризація 2-нафтилметакрилату з акрилонітрилом у хлороформі і бензолі проходить з утворенням між мономерами донорноакцепторних комплексів, через що значення r_1 і r_2 у різних розчинниках різні [129].

При кополімеризації фенілметакрилату з метакриловою кислотою [130] у бензолі було отримано $r_1=0.40$ і $r_2=0.52$, а в суміші ДМФА-бензол $r_1=0.21$ і

$r_2=1.52$, що свідчить про зниження реакційної здатності метакрилової кислоти у присутності ДМФА, а для фенілметакрилату реакційна здатність зростає, що, мабуть, також пов'язано з комплексоутворенням.

При кополімеризації пара- і мета-фенілендіакрилату зі стиролом на початковій стадії відбувається утворення кополімеру з бічними акрилатними групами, які потім реагують зі стиролом з утворенням зшитого кополімеру, що виділяється з у вигляді гелю. Для початкової стадії кополімеризації п-фенілендіакрилату із стиролом розраховані константи кополімеризації та параметри Q та e в бензолі та ТГФ. Показано, що параметри r_1 , r_2 , Q та e залежать від природи розчинника. Так, для ТГФ $r_1=0,35\pm 0,06$; $r_2=0,21\pm 0,07$; $Q=0,79$ та $e=0,82$. Для бензолу $r_1=0,30\pm 0,08$; $r_2=0,35\pm 0,09$; $Q=1,00$ та $e=0,70$. Орто-фенілендіакрилат зі стиролом утворює незшитий кополімер ступінчатої структури за рахунок циклополімеризації. Мінімальні значення фактора полярності (e_2) одержані для орто-ізомера [89].

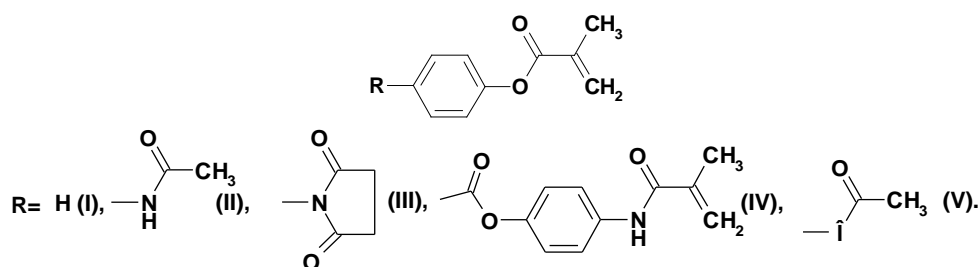
Особливий характер має також кополімеризація арилметакрилатів у донорно-акцепторних комплексах. Такі комплекси були отримані між мономерами і полімерами карбазолілметакрилатів та динітрофенілвмісними мономерами і полімерами [89]. Комплекси з переносом заряду утворюються при кополімеризації донорних мономерів N-2-оксиетилкарбазолілакрилату і метакрилату з акцепторними мономерами - 2,4-динітрофенілакрилатом і метакрилатом [131].

Оскільки синтезовані мономери вперше розглядаються з точки зору їх селективної полімеризації лише по одному із наявних подвійних зв'язків, а також враховуючи потенційну необхідність створення на їх основі фотоактивних кополімерів, було вирішено оцінити реакційну здатність в процесі кополімеризації із стиролом одержаного нами вперше мономера **M11**. Кополімеризацію проводили в умовах, що дозволяють співставити одержані результати з даними робіт [109, 111], в яких досліджувалась активність ациламіно- та імідо-заміщених фенілметакрилатів в реакції кополімеризації із стиролом. Такими умовами були: комономери розчиняли у

ДМФА; процес проводили при 80 °С; як ініціатор використовували АІБН; кополімери висаджували у етанол. Детально методика проведення кополімеризації та розрахунків наведена у розділі 2. Спираючись на одержані експериментальні дані, ми визначили константи кополімеризації за методом Файнмена-Росса [85]. Параметри кополімеризації, розраховані для пари стирол (M_1) : **M11** (M_2) у порівнянні з аналогічними даними для незаміщеного фенілметакрилату (ФМА) [87], п-ацетиламінофенілметакрилату [109] та п-сукцинімідофенілметакрилату (п-СІФМА) [111], а також параметрів e_2 та Q_2 наведені у таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Параметри кополімеризації фенілметакрилатів будови



Шифр мономера	Замісник R	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$	$1/r_1$	e_2	Q_2
ФМА	I	-	-	-	-	0,62	0,46
п-ААФМА	II	0.29	1.23	0.360	2.81	0,31	1,75
п-СІФМА	III	0.21	0.40	0.084	4.76	0.77	1.33
M11	IV	0.25	1.02	0.255	4.00	1.97	0.43
Mod1	V	0,84	0,09	0,073	1,20	0,82	0,33

Як видно з таблиці, всі фенілметакрилати є більш активними в реакції кополімеризації, ніж стирол. Для мономера **M11** відносна реакційна здатність ($1/r_1 = 4,00$) є близькою до значень $1/r_1$ для інших мономерів: ФМА, п-ААФМА та п-СІФМА, що знаходиться в межах 2,81- 4,76; зміна природи

замісника в фенілметакрилаті несуттєво змінює реакційну здатність мономера.

Розраховані константи кополімеризації свідчать про більшу активність мономера **M11** у порівнянні із стиролом. Макрорадикали із кінцевими ланками **M11** та стиролу приєднують переважно мономер **M11** ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$). Наслідком є те, що при всіх вихідних співвідношеннях мономерів кополімер є збагаченим ланками мономеру **M11**. Аналогічно поводитья раніше досліджений п-ацетиламінофенілметакрилат (п-ААФМА), для якого константи кополімеризації мають близькі значення: $r_1 = 0,29$; $r_2 = 1,23$. Важливо, що п-ААФМА не містить полімеризаційноздатної метакрилоїламіно-групи. Тобто, одержані нами значення констант кополімеризації можна вважати такими, що дійсно характеризують кополімеризаційну здатність тільки метакрилатного подвійного зв'язку в біфункціональному мономері **M11**. Побудовані для даних пар мономерів експериментальні криві кополімеризації (криві 1 та 2, рис. 4.9) добре корелюють із розрахованими значеннями констант кополімеризації.

Обидва мономери мають близьку схильність до чергування: для п-ААФМА $r_1 \times r_2 = 0.360$, а для **M11** $r_1 \times r_2 = 0.255$.

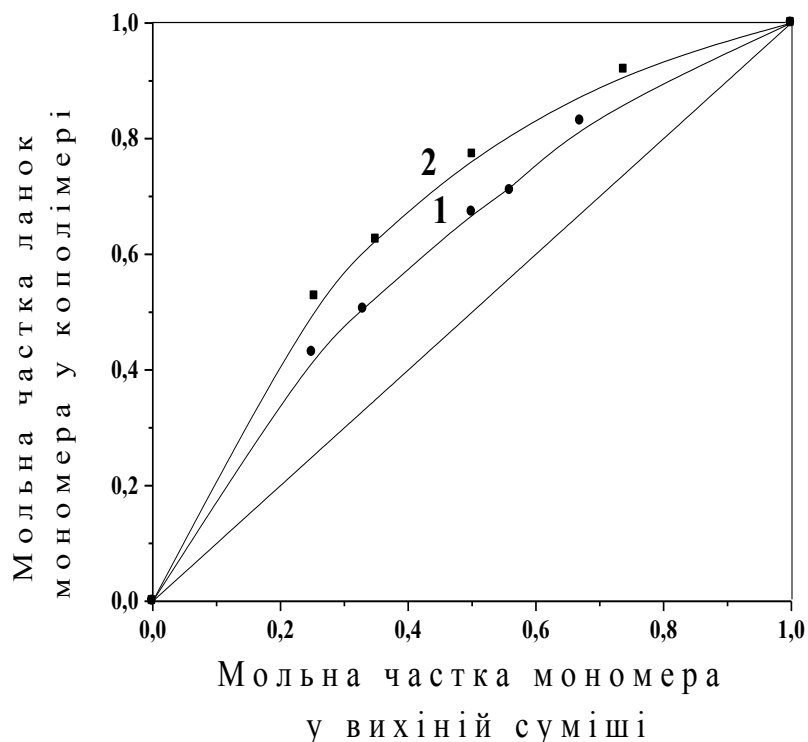


Рис. 4.9 Залежність «миттєвого» складу кополімерів стиролу (M_1) і заміщених фенілметакрилатів (M_2) від складу вихідної суміші для пар мономерів: крива 1 – стирол : **M11**; крива 2 – стирол : *n*-ацетиламінофенілметакрилат (*n*-ААФМА) [108].

Одержані значення e_2 для мономера **M11** ($e_2=1,97$), як і для всіх раніше досліджених мономерів [109, 111, 115, 132] свідчать про значну електропозитивність їх подвійних зв'язків, що спричиняється, очевидно, впливом електрофільних карбонільних груп. В роботі [133] досліджено вплив розчинників на значення e_2 для диметилакриламід у реакціях кополімеризації його зі стиролом. Автори дійшли висновку, що чим більшою є взаємодія диметилакриламід з розчинником, тим більше значення e_2 (від 0,06 в бензолі до 0,83 в оцтовій кислоті). Очевидно, великі позитивні

значення e_2 для **M11** у порівнянні із відповідними значеннями для п-ААФМА та п-СІФМА, можна пояснити сильною взаємодією **M11** із розчинником.

Нами також було досліджено кополімеризацію модельного мономеру з одним полімеризаційноздатним зв'язком метил-4-метакрилоїлоксибензоату із стиролом, яку проводили також в диметилформаїді при температурі $80 \pm 0,1^\circ\text{C}$ і концентрації ініціатора 0,00106 моль/л в атмосфері аргону, використовуючи як осаджувач метанол. Склад кополімерів визначали за даним ^1H ЯМР спектроскопії. Дані про склад вихідних сумішей метил-4-метакрилоксибензоату (M_2) і стиролу (M_1), та дані про склад полімерів приведені в розділі 2. Розраховані значення констант кополімеризації $r_1=0.838$, $r_2=0.088$ вказують на схильність до чергування ($r_1 \cdot r_2=0.073$), що є близькою до відповідного параметра для п-СІФМА ($r_1 \cdot r_2=0.084$), та відносно більшу активність ($1/r_1=1.2$) у порівнянні зі стиролом. Співставлення одержаних значень r_1 , r_2 для модельної сполуки метил-4-метакрилоїлоксибензоату та заміщених фенілметакрилатів з таблиці 4.7 дає підставу зробити попередній висновок про те, що для мономерів із метакрилоїламідним фрагментом притаманне зростання значення r_2 та зниження схильності до чергування.

Використовуючи рівняння Алфрея-Прайса, для метил-4-метакрилоїлоксибензоату знайдено значення Q_2 та e_2 . Параметр резонансної стабілізації $Q_2=0,33$ є близьким до значення відповідного параметра для мономера **M11** ($Q_2 = 0,43$). Отже, порівняно низьке значення параметра резонансної стабілізації Q для мономера **M11** у порівнянні з п-ААФМА та п-СІФМА можна пояснити впливом саме естерної групи. Розраховане для метил-4-метакрилоїлоксибензоату значення $e_2=0,82$ є близьким до відповідного параметра п-СІФМА ($e_2=0,77$), який також є фенілметакрилатом із електроноакцепторним замісником. Великі позитивні значення e_2 для **M11** ($e_2=1,97$) можна пояснити сильною взаємодією саме метакриламідної групи мономера **M11** із розчинником.

При аналізі ПМР-спектрів кополімерів **M11** зі стиролом різного вихідного складу було показано, що лише в спектрі, де вихідне співвідношення комономерів стирол:**M11** становить 1:1, 2:1, 3:1, 1:1,25 спостерігаються лише сигнали протонів, що знаходяться біля подвійного зв'язку в метакриламідній групі ($-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) 5,80 м.ч. і 5,45 м.ч. та відсутні сигнали протонів біля подвійного зв'язку в метакрилоїльній групі. Можна зробити висновок, що при даних співвідношеннях комономерів реакція кополімеризації **M11** зі стиролом проходить лише по метакрилатному подвійному зв'язку ($-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), а подвійний зв'язок в метакриламідному фрагменті молекули залишається незадіяним, тобто мономер реагує селективно.

Лише при співвідношенні комономерів стирол:**M11** = 1:2 у спектрі присутні сигнали протонів, що знаходяться біля подвійного зв'язку, як в метакриламідній, так і в метакрилоїльній групах у співвідношенні 1:0,65 (метакриламідні:метакрилоїльні протони).

Для перевірки можливості селективного протікання реакцій кополімеризації інших одержаних мономерів було проведено аналогічні дослідження. Мономери **M1**, **M2**, **M3**, **M6** та **M8** вводили в реакцію кополімеризації зі стиролом у співвідношенні стирол:мономер = 2:1. Умови проведення реакції представлені в таблиці 4.8.

Для всіх мономерів, крім мономера **M6** (містить в якості замісника вільну карбоксильну групу), при однакових умовах проведення процесу, спостерігається селективність в реакції кополімеризації зі стиролом (в ПМР-спектрах наявні лише сигнали протонів, що знаходяться біля подвійного зв'язку в метакриламідній групі), тобто реакція кополімеризації зі стиролом проходить по метакрилатним групам. Фрагмент одного із спектрів наведено на рис 4.10.

Таблиця 4.8

Умови проведення кополімеризації стиролу (Ст)

з мономерами **M1-M3, M6** та **M8**

Шифр мономера	Мольне співвідношення кономерів, Ст: М	Сумарна концентрація кономерів, моль/л	Конц. ініціатора ДАК, моль/л	Час кополімеризації, хв.	Вихід кополімеру, %
M1	2:1	0,6	0,005	65	24
M2	2:1	0,6	0,005	40	17
M3	2:1	0,6	0,005	60	28
M8	2:1	0,6	0,005	40	15

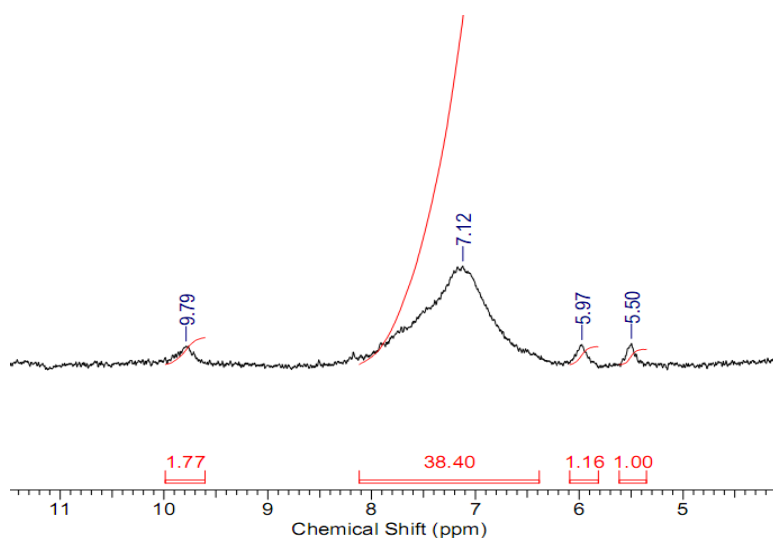


Рис.4.10 Фрагмент ^1H ЯМР спектру кополімера Стирол:**M8** (2:1)

Для мономера **M6** додатково було проведено кополімеризацію з метилметакрилатом ($Q=0,74$, $e=0,40$) та з метакриловою кислотою ($Q=2,34$, $e=0,65$). Селективності в цих реакціях також не спостерігається, хоча при достатньо високих ступенях конверсії (до 25 %) утворюються розчинні полімерні продукти, які, однак, містять як вільні метакриламідні, так і

метакрилатні подвійні зв'язки. Це можна пояснити тим, що роль COOH групи в мономері **M6** аналогічна ролі нітрогрупи в ди(мет)акрилоїльних похідних 4- та 5-нітро-2-амінофенолів, раніше досліджених в роботі [109] – для зазначених мономерів з двома метакрилатними групами при достатньо високих ступенях перетворення (40-50 мас.%) також не спостерігали утворення зшитих продуктів, що пояснювали інгібуючим впливом замісника -NO₂.

Для доведення факту утворення саме полімерних розчинних продуктів у випадку полімеризації, для полімерів на основі **M2**, **M3** та **M11** визначено середньочислову (M_n) та середньомасову (M_w) молекулярні маси методом гель-проникної хроматографії за допомогою хроматографа Viscotek GPCmax VE2001 при 60°C з використанням ДМФА як елюента, а також одержано криві молекулярно-масового розподілу. Значення цих параметрів для вищеназваних зразків (при вихідній концентрації мономера в розчині 10 мас.%) наведені у таблиці 4.9.

Таблиця 4.9

Молекулярно-масові характеристики для зразків
кополімерів **M2**, **M3** та **M11** зі стиролом

Шифр мономера	Вихід кополімера, %	Співвідношення кономерів Стирол:М	M_w	M_n	M_z	M_w/M_n
M2	17	3:1	46 020	22 716	87 630	2,03
M3	28	2:1	102 505	26 853	284 759	3,82
M11	36	2:1	42 519	15 523	103 255	2,74

Наведені данні показують, що утворюються полімерні продукти з відносно невеликими молекулярними масами та широким ММР.

Враховуючи, що одним з перспективних напрямків використання синтезованого ряду диметакрилоїльних мономерів є створення фотоактивних полімерних шарів з регульованою гідрофобністю, нами було синтезовано серії кополімерів з деякими флуоровмісними мономерами.

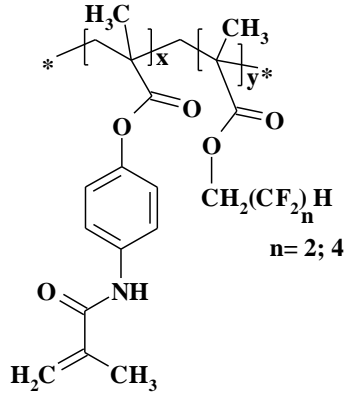
Були одержані кополімери мономеру **M1** з 2,2,3,3-тетрафлуоропропілметакрилатом (ТФПМ) та 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентилметакрилатом (ОФПМ) у різних мольних співвідношеннях. Кополімеризацію проводили у ДМФА, з використанням АІБН як ініціатора, полімери висаджували у діетиловий етер. Вцілому, розчинні кополімери можна отримати із виходами до 40 мас.%, що є більшими, ніж у випадку гомополімеризації мономеру **M1** (розчинні полімери утворюються при проведенні процесу до 30 мас.% конверсії).

В таблиці 4.10 наведені як вихідні мольні співвідношення комономерів, так і розрахований вміст ланок кожного з мономерів в кополімері. Розрахунок проводився за спектрами F^{19} ЯМР з використанням точної кількості трифлуороацетаміду як внутрішнього стандарту за методикою, запропонованою к.х.н. Герусом І.І. (ІБОНХ НАНУ).

З даних, представлених в таблиці 4.10 видно, що одержувані кополімери містять зменшену, у порівнянні із вихідним співвідношенням, кількість фторвмісного комономеру.

Таблиця 4.10

Склад вихідної мономерної суміші, вміст ланок флуоровмісного мономеру та вихід кополімеру загальної формули:



Мономер	Мольна доля флуоровмісного мономеру у вихідній суміші	Мольна доля флуоровмісних ланок у кополімері	Вихід кополімеру, мас. %
ТФПМ	0.41	0.08	27
	0.57	-	13
	0.70	0.35	7
ОФПМ	0.10	0.03	39
	0.41	0.21	21
	0.50	-	13
	0.70	-	21

РОЗДІЛ 5

ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ БІФУНКЦІОНАЛЬНИХ МОНОМЕРІВ ТА ПОЛІМЕРІВ НА ЇХ ОСНОВІ

5.1. Фотохімічне перегрупування Фріса у синтезованих мономерах

Фотоперегрупування Фріса вперше було описане групою англійських вчених [134] в заміщених фенілацетатах під дією УФ- випромінювання в розчині. Через рік було описано перегрупування в дванадцятьох заміщених фенілових естерах з різною структурою [135]. Найпростіший приклад фотоперегрупування Фріса зображений на рисунку 5.1. Тут ацетоксибензен зазнає перегрупування з утворенням орто- і пара-гідроксиацетофенонів і фенолу.

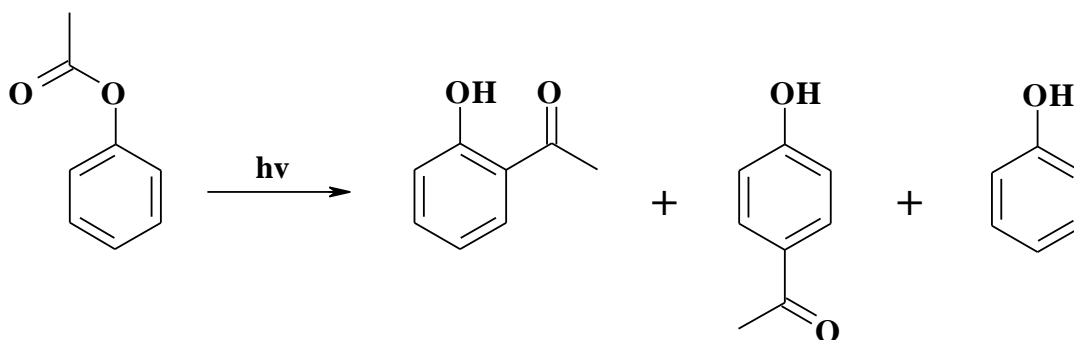


Рис.5.1 Фотоперегрупування Фріса в ацетоксибензені.

У подальшому було показано, що така реакція відбувається для всіх сполук, що є ароматичними естерами, амідами або сульфамідами.

Для того, щоб покращити селективність утворення продуктів фотоперегрупування Фріса, реакція була вивчена в присутності різноманітних носіїв або фіксуєчих середовищ. Механістичний і кінетичний аспекти фотоперегрупування Фріса в низькомолекулярних арилових естерах у фіксуєчих середовищах (constrained media) стали предметом широкого вивчення протягом останнього десятиріччя [136-144]. Як фіксуєчі

середовища/носії обиралися середовища, що обмежують рух молекул і радикалів, які беруть участь у фото-перегрупуваннях Фріса. Таким чином, зростає загальна селективність реакції. В раніше проведених дослідженнях були описані цеоліти [137, 139], Nafion® [139, 140], циклодекстрини [138], поліетилен [136, 141], полівінілацетат [142, 144], водорозчинні дендримери [143] і водорозчинні міцелоподібні полімери [145], що виступали як фіксуючі середовища/носії.

Фотоперегрупування Фріса, що можуть відбуватися в функціональних полімерах, які містять арил-естерні фрагменти, також були ґрунтовно вивчені [146-151]. Деякі дослідження були присвячені вивченню ефектів обмеження свободи, діелектричних констант і подібності фотоперегрупувань Фріса в полімерах, що містять арил-естерні функціональні групи.

Здатність змінювати показник заломлення (Δn) арилових естерів, які піддаючись фотоперегрупуванню Фріса перетворюються в гідроксиацетофенони, знайшла нещодавно своє застосування такого перегрупування в розробці гомополімерів з регульованими показниками заломлення [152]. Матеріали, які розробляються з модуляцією показника заломлення, знаходять своє застосування в системах для запису голографічних зображень, в приладах, які зберігають оптичну інформацію, в світловодах і лінзах із регульованими оптичними властивостями.

Для всіх синтезованих нами мономерів та полімерів на їх основі були досліджені фотохімічні процеси, які відбуваються під дією УФ-опромінення, із застосуванням методів ІЧ- та УФ-спектроскопії.

Методика вивчення фотохімічного перегрупування Фріса для мономерів у розчині наведена у розділі 2. При опроміненні спиртових розчинів синтезованих мономерів УФ-світлом спостерігалася поява нових довгохвильових максимумів у спектрах поглинання, що свідчить про утворення нових продуктів. При проведенні досліджень як у розчинах, так і в плівках, було встановлено, що в усіх зразках відбувається перегрупування Фріса. Як приклад на рис. 5.2, 5.3 та 5.4 представлено зміну спектрів

поглинання розчинів мономерів **M4**, **M7** та **M11** відповідно в етанолі ($c=1.25 \times 10^{-4}$ моль/л або $0,3125 \times 10^{-4}$ моль/л) до та після УФ-опромінення лампою ДРШ-1000. В усіх випадках з'являються нові максимуми поглинання вже після 1 хв. опромінення (середня потужність опромінення складала 60 мВт/см^2).

На рис. 5.2 (мономер **M4**) утворення оксикетонних структур виявляється за появою нового довгохвильового плеча близько 260-280 нм. Для мономера **M7** (рис. 5.3) спостерігається утворення довгохвильового максимуму близько 250-270 нм. та довгохвильового плеча близько 330-350 нм., а для мономера **M11** (рис. 5.4) – довгохвильового максимуму близько 260-280 нм та довгохвильового плеча близько 290-310 нм.

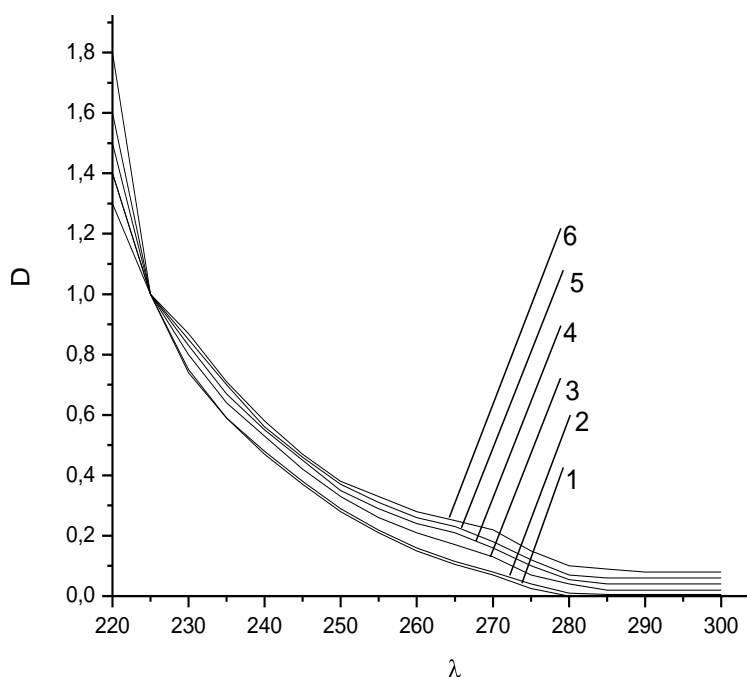


Рис. 5.2 Спектри поглинання розчинів мономеру **M4** (етанол, $c=1.25 \times 10^{-4}$ моль/л) до та після опромінення УФ-світлом протягом 0-80 хвилин. 1) - 0 хв., 2) - 5 хв., 3) - 20 хв., 4) - 40 хв., 5) - 60 хв., 6) - 80 хв.

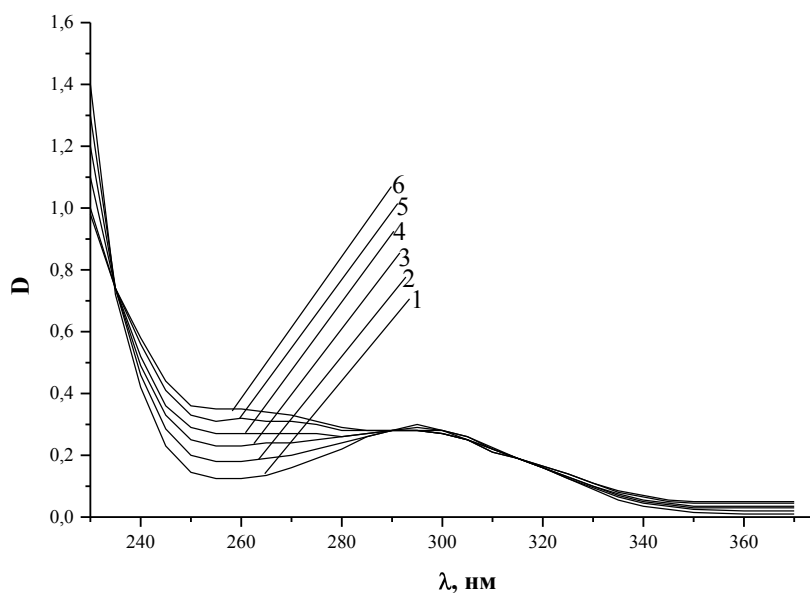


Рис. 5.3 Спектри поглинання розчинів мономеру **M7** (етанол, $c=0,3125 \times 10^{-4}$ моль/л) до та після опромінення УФ-світлом протягом 0-80 хвилин. 1) - 0 хв., 2) - 1 хв., 3) - 2 хв., 4) - 3 хв., 5) - 4 хв., 6) - 5 хв.

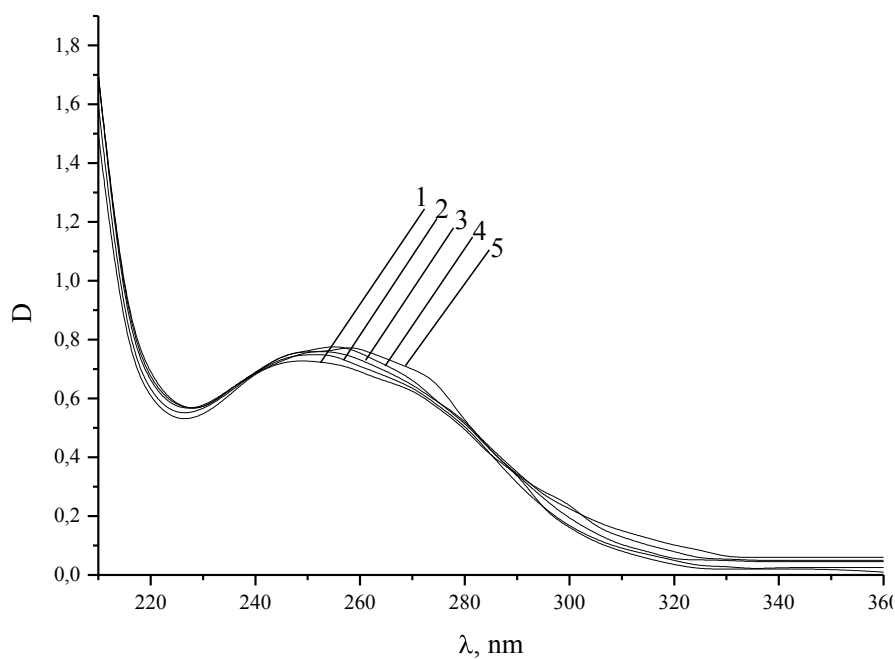
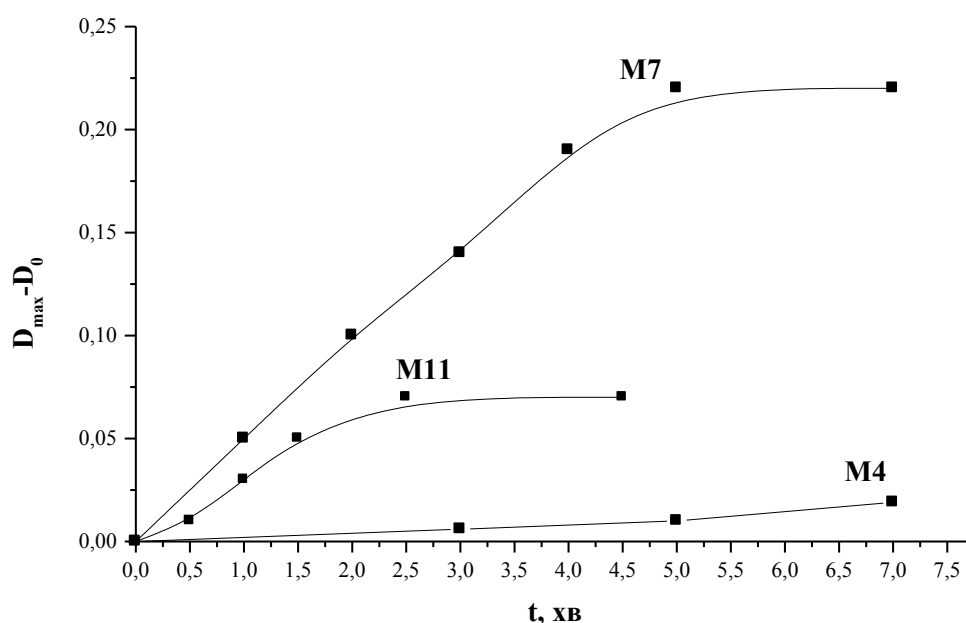


Рис. 5.4 Спектри поглинання розчинів мономеру **M11** (етанол, $c=0,3125 \times 10^{-4}$ моль/л) до та після опромінення УФ-світлом протягом 0-80 хвилин. 1) - 0 хв., 2) - 0,5 хв., 3) - 1,0 хв., 4) - 1,5 хв., 5) - 2,0 хв.

На відміну від мономера **M4** в спектрах поглинання для мономерів **M7** та **M11** (рис. 5.3 та 5.4 відповідно) спостерігається дві ізобестичні точки, що свідчить про утворення двох ізомерних продуктів.

На рис. 5.5 представлено залежність $D_{\max}-D_0$ від часу опромінення для мономерів **M4**, **M7** та **M11** на довжинах хвиль, що відповідають перегрупованим продуктам. З рисунка видно, що синтезовані мономери мають різну активність в цій фотохімічній реакції: найменш активним є мономер **M4**, в якому можливий лише один варіант перегруповання, мономери **M7** та **M11** значно активніші.



*Рис. 5.5 Залежність диференційного поглинання ($D_{\max}-D_0$) спиртових розчинів мономерів **M4**, **M7** та **M11** на довжинах хвиль, що відповідають перегрупованим продуктам. ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при 20°C), від часу опромінення УФ-світлом.*

Враховуючи той факт, що УФ-спектроскопія не дає можливості розрізнити окремо проходження перегрупування в естерній та амідній частині молекули, для дослідження перегрупувань в плівках полімерів було застосовано ІЧ - Фур'є спектроскопію.

Аналогічні дослідження нами проведені для **полі-М1**, плівку якого готували шляхом поливу на пластину NaCl 2 мас.% розчину полімеру у ДМФА. Після висушування у вакуум-ексикаторі знімали ІЧ-спектр „вихідної” плівки. Плівку опромінювали інтегральним світлом лампи ДРШ-1000, інтенсивність якого становила 60 мВт/см². Через певні проміжки часу опромінювання припиняли і записували ІЧ-спектр. На рис. 5.5. представлено фрагмент одержаного ІЧ-спектру. Під дією УФ опромінення через 60 хвилин відбуваються наступні зміни в спектрах:

1. Падає інтенсивність смуги Амід І близько 1656 см⁻¹, що свідчить про проходження перегрупування в амідному фрагменті.
2. Падає інтенсивність смуг близько 1732, 1190 та 1162 см⁻¹, що свідчить про проходження перегрупування в естерному фрагменті.
3. Падає інтенсивність смуги близько 1404 см⁻¹, що може свідчити про фотозшивання вільних метакрилоїльних груп.

Дані проведених експериментів узгоджуються з даними робіт [146,147,149], де ІЧ -Фур'є -спектроскопічний аналіз орто- і пара-гідроксиацетофенонів було застосовано для ідентифікації смуг поглинання полімеру, що піддався перегрупуванню та було показано, що утворювані орто- і пара – гідроксиацетофенонові продукти спричиняють збільшення інтенсивності смуг при 1632 і 1670 см⁻¹ (відповідно) та, водночас, спостерігалось зменшення інтенсивності естерної смуги біля 1745 см⁻¹ в опроміненому полі-(п-ацетоксистиролі). В спектрах **полі-М1** при збільшенні часу опромінення до 2 годин ми також спостерігали появу нового «плеча» близько 1660-1690 см⁻¹.

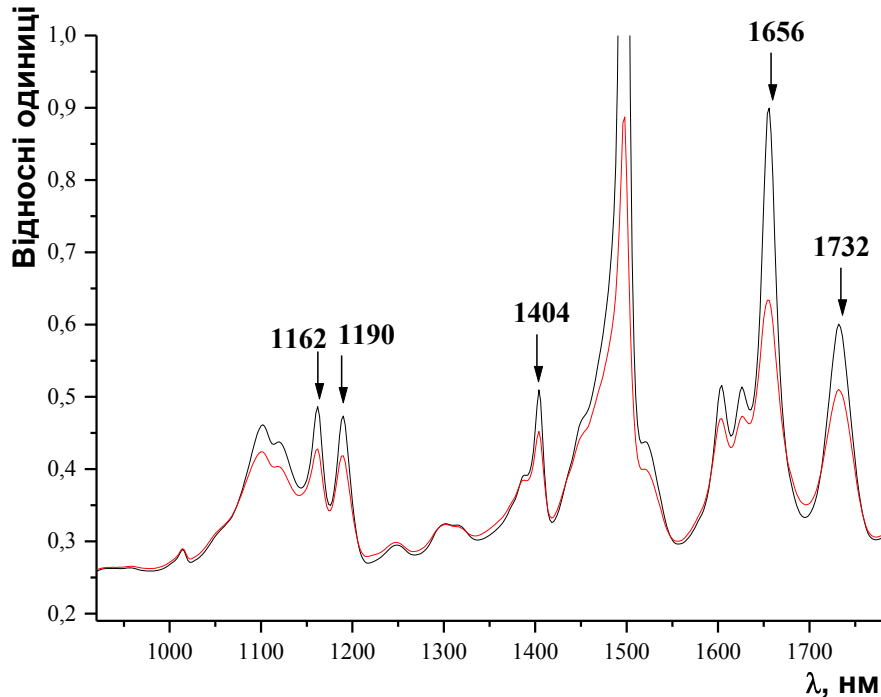


Рис. 5.5. Фрагмент ІЧ-спектри плівки зразка полі-М1 до (чорна лінія) та після опромінення (червона лінія) інтегральним УФ-світлом лампи ДРШ-1000 (інтенсивність опромінення 60 мВт/см^2) протягом 60 хвилин.

5.2. Дослідження орієнтуючої здатності щодо РК

Явище фотоіндукованої оптичної анізотропії (ФОА), або ефект Вейгерта, полягає в чутливості фотохромних матеріалів до напрямку поляризації активуючого світла, коли початково ізотропне середовище під дією лінійно поляризованого світла набуває анізотропних властивостей, що проявляється у наведених подвійному променезаломленні та дихроїзмі. Проте лише останні три десятиріччя це явище викликає великий інтерес у дослідників.

Найбільш активними є дослідження явища ФОА у полімерних розчинах азобарвників та в азополімерах з азотмісткими фрагментами [153-

158], у полімерах типу полівінілциннамату – полімерів, які містять подвійні зв'язки у бічних ланцюгах [159,160] та інш.

Актуальність вивчення явища ФОА обумовлена його можливим застосуванням у системах запису та обробки оптичної інформації, зокрема, в поляризаційно чутливій голографії. Тривалий час життя ФОА в світлочутливих матеріалах відкриває перспективи архівного запису інформації та її обробки. Нова хвиля інтересу спричинена застосуванням цього ефекту для орієнтації рідких кристалів. Головною перевагою цього методу є відсутність механічної дії на орієнтовані шари.

Нами було показано, що полімери, одержані на основі синтезованих нами мономерів є ефективними орієтантами РК. Шляхом термо- або фотоініційованої полімеризації синтезованих біфункціональних амідарилметакрилатів можна одержати функціоналізовані полімери, в бічних ланцюгах яких містяться фотоактивні подвійні зв'язки. Фотоперегрупування Фріса в арилестерних та ариламідних фрагментах може зумовлювати, аналогічно до того, як описано в роботі [161], анізотропію полімерного шару, який, в свою чергу, може виступати як орієтант рідких кристалів. А фотозшивка, що є результатом фотополімеризації подвійних зв'язків вільних метакрилоїльних фрагментів, забезпечує термостабільність наведеної фотоорієнтації РК.

Якість орієнтації ми оцінювали шляхом спостереження за зразками у плоскополяризованому світлі. Для її характеристики ми використовували таку градацію: «відмінна», «добра», «задовільна», «погана» орієнтація та відсутня орієнтація.

Виявлено, що вихід полімера може розглядатися як непрямий показник ефективності фотоорієнтації рідких кристалів у одержаних полімерних плівках. Нами було синтезовано декілька зразків з різним виходом полімера для кожного з мономерів та показано, що властивості одержаних полімерів з точки зору якості фотонаведеної анізотропії сильно залежать від виходу полімеризації. При високому виході (зазвичай більше 70 %) полімерний

продукт сильно зшитий і не розчиняється в органічних розчинниках, які використовуються для виготовлення плівок методом спін-коутінгу. При більш низьких виходах (70 – 40 мас. %) матеріал може бути розчинним, але якість РК орієнтації буде гіршою. Якщо ж вихід полімеру нижче певного критичного значення, відповідна РК орієнтація буде відмінною.

Критичні виходи полімеризації мономерів **M1**, **M3**, **M4**, **M7** та **M8** наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Критичні виходи полімеризації для деяких мономерів.

Шифр мономера	Вихід, мас. %	Якість орієнтації	Кут переднахилу
M1	35	відмінна/добра	0,4° – 1,2°
M3	29	відмінна	0° – 0,5°
M4	30	добра	1,0° – 2,2°
M7	48	добра	0,3° – 0,8°
M8	50	добра	0° – 0,6°

Аналізуючи отримані результати, можна зробити наступні узагальнення:

1. Найбільші критичні виходи одержано для нафтиленвмісних полімерів.
2. Заміна нафтиленвмісного ядра на феніленвмісне призводить до підвищення якості орієнтації.
3. Введення алкільного містка між O або NH-групою та ароматичним ядром мономера зменшує вихід розчинного полімерного продукту, однак сприяє покращенню орієнтації.

Враховуючи отримані результати, подальші дослідження були сфокусовані на мономері **M1** як найбільш перспективному. Було одержано

декілька зразків його полімерів з різним ступенем конверсії, для кожного з яких визначено молекулярну масу та оцінено якість орієнтації. Як видно з таблиці 5.2, існує оптимальний вихід полімера, при якому орієнтація відмінна. Слід зазначити, що ми одержуємо саме полімерний продукт.

Таблиця 5.2

Залежність якості орієнтації від молекулярної маси
полімера **полі-М1**

Вихід полімера полі-М1 , мас.%	M_w	M_n	M_w/M_n	Якість орієнтації
3	10500	5400	2,0	добра
12	29400	12600	2,3	відмінна
23	50500	28600	1,8	добра
35	60000	33600	1,9	відмінна/добра

Полімерні матеріали, застосовувані для орієнтації РК шляхом наведення фотоіндукованої анізотропії потребують сильного зчеплення з РК та певних кутів переднахилу РК для можливості подальшого промислового використання.

З метою контролю кута переднахилу, ми запропонували змінювати гідрофобні властивості досліджуваних метакрилатів шляхом синтезу їх кополімерів з флуоровмісними фрагментами. Варіювання типу та кількості флуоровмісних ланцюгів дає змогу контролювати величину кута переднахилу.

Нами було синтезовано дві серії кополімерів на основі двох різних флуоровмісних мономерів (рис. 5.7).

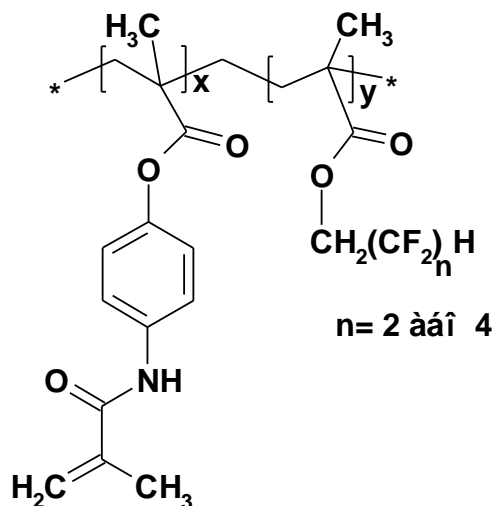


Рис. 5.7 Загальна формула флуоровмісних кополімерів

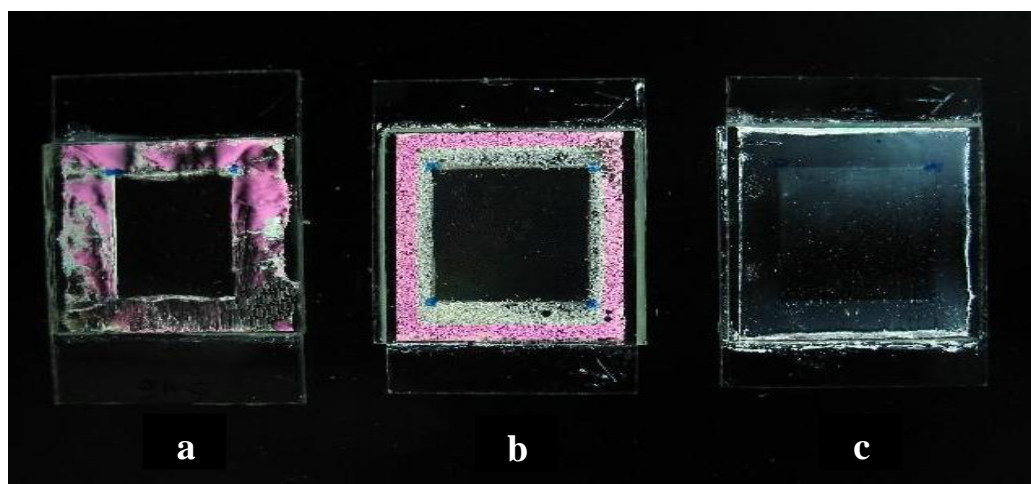


Рис. 5.8 Фотоорієнтація рідкого кристалу MJ961180 ($\Delta\epsilon < 0$) в комірці на основі: (а) **полі-М1**; (б) кополімер **М1** з 2,2,3,3-тетрафлуоропропілметакрилатом ($c_f = 57$); (с) кополімер **М1** з 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентилметакрилатом ($c_f = 70$). Фотографії симетричних комірок в схрещених поляризаторах.

Кополімери в серіях відрізнялися один від одного кількістю фторвмісної фракції (див. розділ 4).

З одержаних кополімерів було виготовлено плівки, у які було введено рідкі кристали ZLI 2293 (позитивний) або MJ 96180 (негативний).

Було виявлено, що і гомополімер, і флуоровані кополімери забезпечують РК-орієнтацію дуже хорошої якості (рис. 5.8). Використання кополімерів з різними фтор-ланцюгами дійсно дозволило нам контролювати кут переднахилу РК.

На рис 5.9 відображено поступове зростання кута переднахилу із збільшенням концентрації фторованих ланцюгів.

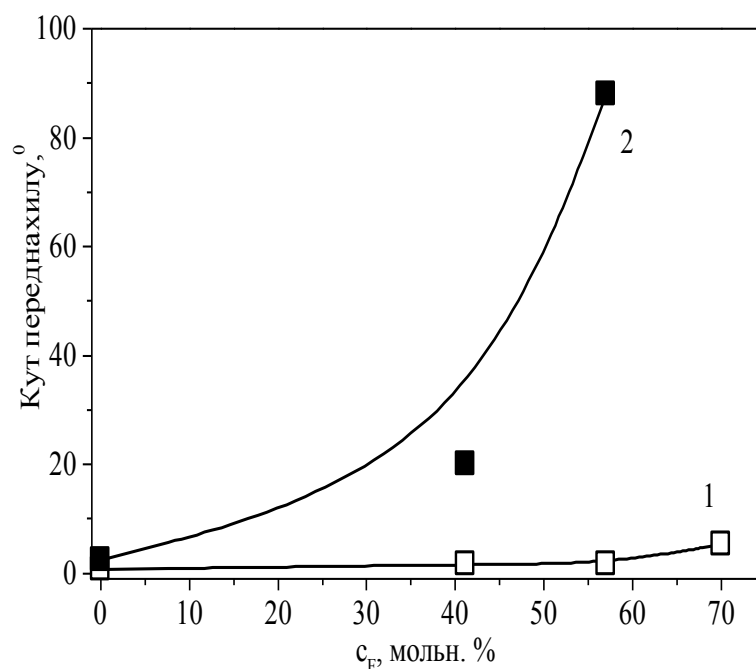


Рис. 5.9 Залежність величини кута переднахилу від мольної концентрації тетрафлуоропропілметакрилату. (1) ZLI 2293 (позитивний); (2) MJ 961180 (негативний)

РК кут переднахилу змінюється в широких межах з концентрацією флуоровмісних ланцюгів без помітних змін у якості орієнтації. До того ж, в порівнянні з кополімерами, що містять циннаматні групи, РК фотоорієнтація в кополімерах з метакрильною активною групою значно стабільніша. Ці результати роблять даний метод зміни кута переднахилу дуже перспективним для застосування.






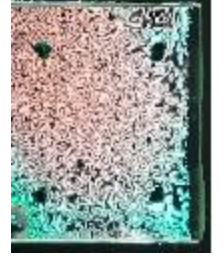
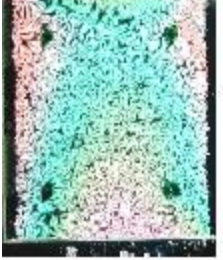
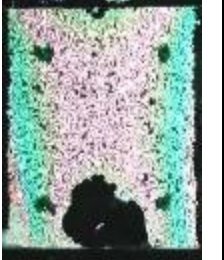




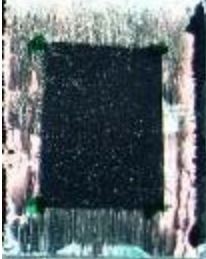



Виявлено, що і збільшення довжини флуоровмісних ланцюгів, і збільшення їх концентрації призводить до зростання кута переднахилу. В свою чергу, зростання кута переднахилу із зростанням концентрації гідрофобних ланцюгів ніяк не впливає на якість РК орієнтації та на її стабільність.

Для доведення визначального впливу вільних полімеризаційноздатних груп на термостабільність орієнтації РК були створені симетричні антипаралельні комірки на основі зразка **полі-М1** та модельних полімерів, що містили фотоактивні фрагменти, в яких проходило тільки перегрупування Фріса, а фотозшивання було неможливе. Товщина комірок задавалась спейсерами. Вона складала 20 μm . Для заповнення комірок використовувався нематичний рідкий кристал ZLI 2293. Термостабільність орієнтації досліджувалась витримуванням при підвищених температурах заповнених рідким кристалом комірок. Кожна комірка нагрівалася до трьох температур: 80°C, 100°C і 150°C. Кожне нагрівання тривало 30 хв. Результати дослідження подані в таблиці 5.3. В дужках після назви полімеру вказана температура в градусах Цельсія при якій відпалювалися підкладки.

Наведені фотографії підтверджують, що якість орієнтації РК зберігається без змін при нагріванні комірки до 150 °C лише для комірки на основі **полі-М1** (темний квадрат на фотографіях в зоні опромінення залишається незмінним). Всі інші протестовані комірки не витримували нагріву – орієнтація РК або поступово погіршується із підвищенням температури, або одразу зникає (темний квадрат на фотографіях в зоні опромінення поступово або одразу зникає).

Таблиця 5.3

Фотографії симетричних комірок, створених на основі полі-М1 та модельних полімерів, в схрещених поляризаторах

Полімер	Комірка до нагрівання	Комірка після нагрівання при 80°C	Комірка після нагрівання при 100°C	Комірка після нагрівання при 150°C
Полі-М1				
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO-O-C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$				
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO-O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$				
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$				

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано ди(мет)акрилоїльні мономери із різноактивними подвійними зв'язками та показано, що в процесі термоініційованої полімеризації в розчині для одержаних мономерів при невеликих ступенях перетворення (до 30 мас.% для фенілметакрилатів та до 70 мас.% для нафтилметакрилатів) можна отримати розчинні полімерні продукти з відносно невисокими молекулярними масами та вільними реакційноздатними подвійними зв'язками, наявність яких підтверджується даними ІЧ- та ПМР-спектроскопії, що вказує на селективність процесу.
2. Розраховані за стаціонарними ділянками кінетичних кривих (до 7 мас.% конверсії мономеру) параметри $V_{пр}$ та K_c термоініційованої полімеризації в розчині ДМФА для феніленвмісних мономерів є близькими до значень аналогічних параметрів для не здатних до зшивання 4-ациламінофенілметакрилатів та заміщених імідифенілметакрилатів. Тобто, на початковій стадії радикальної гомополімеризації таких біфункціональних мономерів відбувається переважна полімеризація метакрилатного реакційного центру, що підтверджує селективність процесу. Всі 1,5-заміщені нафтилметакрилати менш активні ніж фенілметакрилати та 1,4- заміщені нафтилметакрилати; триметакрилоїльні похідні 1,4 та 1,5-амінонафтолу є менш активними, ніж диметакрилати відповідного 1,4 чи 1,5 заміщення.
3. Зниження температури проведення процесу ініційованої термopolімеризації до 60°C та проведення ініційованої фотopolімеризації при 30 °C не дає покращення селективності полімеризації, а лише призводить до значного збільшення індукційних періодів.
4. Для більшості мономерів спостерігається також селективність в реакції кополімеризації зі стиролом, при цьому одержані кополімери мають дещо більші у порівнянні з гомopolімеризацією молекулярні маси. Розраховані

параметри кополімеризації вказують на більшу активність диметакрилоїльного мономеру (**M11**) у порівнянні із стиролом в реакції ініційованої радикальної термopolімеризації в розчині ДМФА.

5. Одержані полімери є принципово новими матеріалами для наведення фотоіндукованої анізотропії на поверхні їх плівок. Встановлено, що властивості одержаних полімерів з точки зору якості фото-наведеної анізотропії залежать від виходу полімеризації та природи ароматичного ядра мономера. Показано, що для кополімерів 4-(N-метакрилоїламіно)фенілметакрилату з 2,2,3,3-тетрафлуоропропіл- та 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентилметакрилату варіювання типу та кількості флуоровмісних ланцюгів дає змогу контролювати величину кута переднахилу РК у широких межах, що надає таким матеріалам особливу перспективність з точки зору промислового використання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Моро У. Микролитография / Моро У.; [перевод с английского под ред. Канд. Физ.-мат. наук Р.Х. Тимерова]. – Москва: Мир, 1990. – 606 с.
2. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции / Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. – Москва: «Химия», 1977. – 255 с.
3. Акоева Е.Г. Светочувствительные полимеры на основе производных коричной кислоты (Рукопись деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 1 июля 1985 г., № 654хп – 85 Деп) / Е.Г. Акоева, Б.Ю. Гординский // Сев.-Осет. ун-т. Орджоникидзе. – 1985. – 46 с.
4. Sumida Y. Ethyl 4-vinyl- α -cyano- β -phenylcinnamate and its polymers / Y. Sumida, S. Yoshida, O. Vogl // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.. – 1980. – V. 21. – №1. – P. 201- 202.
5. Пат. 4855485 США, МКИ С 07 С 69/76 Process for production of cinnamates / Hsu Chao-Yang (США); San Refining and Marketing Co. – № 45507; Заявл. 4.05.87; Опубл. 8.08.89; НКИ 560/104.
6. Fuzo Francesco Poly-[(ω -hydroxyalkyl)thio- α -cyanocinnamates]. Linear polyesters with NLO-phores in the main chain / Fuzo Francesco, Padias Anne Buyle, Hall H. // Macromolecules. – 1991. – V. 24. – №8. – P. 1710-1713.
7. Пат. США, кл. 260 – 47VA, (C08f3/63) Novel reactive cinnamate polymers. / Satomura Masato (США); Fuji Photo Film Co., Ltd. - №3826784; Заявл. 6.07.74; Опубл. 30.07.74; приор. 18.08.72, Япония.
8. Ni Zhende. Poly(meth)acrylates containing the NLO-phores p-thio- α -cyanocinnamate and (p-thiobenzylidene)malononitrile / Ni Zhende, Leslie Thomas M., Padias Anne Buyle, Hall H.K. // Macromolecules. – 1991. – V. 24. – №8. – P. 2100-2102.
9. Локальная диэлектрическая релаксация и образование молекулярной сетки в фоточувствительных гребнеобразных полимерах и

- сополимерах / Афанасьева Н.В., Борисова Т.И., Лебедева Г.К. [та ін.] // *Высокомолекул. соед. А.-Б.* – 1998. – Т.40. – №12. – С.2083-2088.
10. Пат. США, кл. 260 – 47VA, (C08f3/63). Novel reactive cinnamate polymers. / Satomura Masato (США); Fuji Photo Film Co., Ltd. - №3826784; Заявл. 6.07.74; Опубл. 30.07.74; приор. 18.08.72, Япония.
11. Balaji R. Nanjundan. Photoresponsive polymers having pendant chlorocinnamoyl moieties: synthesis, reactivity ratios and photochemical properties. / R. Balaji, D. Grande // *Polymer.* - 2004. - № 45. - P. 1089-1099.
12. Maudgal Sh. Copolymerization of vinyl cinnamate with vinyl acetate: infrared spectral studies / Sh. Maudgal // *J. Macromol. Sci.* – 1984. – V. 21. – №5. – P. 631 – 638.
13. Nishikubo T. Novel synthesis and photochemical reaction of the polymers with pendant photosensitive and photosensitizer groups / T. Nishikubo, T. Iizawa, E. Takahashi // *Mater. Microlithogr: Radiat.-Sensitive Polym. Symp.* 187th Meet. Amer. Chem., St. Louis, Mo., Apr. 8 – 13, 1984. – Washington, D.C.. – 1984. – P. 225 – 240.
14. Synthesis and photoreaction of poly[6-(4-cinnamoylbiphenyloxy)hexylmethacrylate-co-methylmethacrylate] / Kawatsuki Nobuhiro, Kikai Akihiro, Moriguchi Eiji [et al.] // *Polym.J.* – 1996. – V. 28. – №8. – С. 727-729. – АНГЛ.
15. Kawatsuki Nobuhiro. Photoinduced alignment of photo-cross-linkable side-chain liquid crystalline copolymers comprising cinnamoyloxybiphenyl and cyanobiphenyl groups / Kawatsuki Nobuhiro, Suehiro Chieko, Yamamoto Tohei // *Macromolecules.* – 1998. – V. 31. – № 18. – P. 5984 – 5990.
16. Whitcombe Michael J. Approaches to the synthesis of novel photoactive side chain liquid crystalline polymers containing analogues of the cinnamate ester group / Whitcombe Michael J., Gilbert Andrew, Mitchell Geoffrey R. // *Brit. Polym.J.* – 1990. – V. 23. – № 1-2. – P. 77-82.

17. Copolymerization of styrene and methyl α -cyanocinnamate. 1. Synthesis, NMR-assignment, reactivity ratios / Bednarski Ralf, Braun Dietrich, Borbely Janos [at all] // *Macromol. Chem.* – 1990. – V. 191. – №4. – P.773 – 782.
18. Sumida Y. Ethyl 4-vinyl- α -cyano- β -phenylcinnamate and its polymers / Y. Sumida, S. Yoshida, O. Vogl // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* – 1980. – Vol. 21. – №1. – P. 201 – 202.
19. Пат. 4855485 США, МКИ С 07 С 69/76/ Process for production of cinnamates / Hsu Chao-Yang (США); San Refining and Marketing Co. – № 45507; Заявл. 4.05.87; Опубл. 8.08.89; НКИ 560/104.
20. Effect of substituents on the radical copolymerization of ring-substituted methyl 2-cyano-3-phenyl-2-propenoates with styrene / Kharas Gregory B., Eaker Julie M., Armatys Sandra A. [at all] // *J. Macromol. Sci. A.* – 1997. – V. 34. – № 4. – P. 627-640.
21. Радикальная сополимеризация стирола с акрил- и метакриальдегидами, замещенными в положении 3 / Svec Frantisek, Houska Milan, Myslivcova Marie [та ін.] // *Macromol. Chem.* – 1976. – V. 177. – № 3. – P.777-786.
22. Barson C.A. The temperature dependence of the monomer reactivity ratios in the copolymerization of styrene with α -substituted cinnamic acid / C.A. Barson, M.J. Turner // *Eur. Polym. J.* – 1974. – V. 10. – № 11. – P. 1053-1055.
23. Aoshima Sadahito. Living cationic polymerization of vinyl ethers with a functional group. 2. Polymerization of vinyl ethers with an unsaturated ester pendant / Aoshima Sadahito, Hasegawa Osamu, Higashimura Toshinobu // *Polym. Bull.* – 1985. – V. 13. – №3, P. 229 – 235.
24. Radical polymerization behavior of trans-methyl cinnamate / J.C. Salamone, E. Akharoh, M.U. Mahmud [at all] // *Amer. Chem.Soc. Polym. Prepr.* – 1981. – V. 22. – № 2. – P. 369-370.

25. Stewart Sean. Hollow nanospheres from polyisoprene-blok-poly(2-cinnamoylethylmethacrylate)-blok-poly(tert-butyl acrylate) / Stewart Sean, Liu Guojun // Chem. mater.. – 1999. – V. 11. – №4. – P. 1048 – 1054.
26. Ronel Samuel H. Terpolymerization studies I. Terpolymerization of acrylonitrile, styrene and esters of α -cyanocinnamic acid / Ronel Samuel H., Kolm David H. // J. Appl. Pol. Sci. – 1975. – V. 19. - №9. – 2359-2377.
27. Nicu M. Copolymers. 7. Study on terpolymerization of acrylonitrile with vinyl acetate and cinnamic acid / M. Nicu, N. Asandei // Изв. хим. БЪЛГ. АН – 1985. – Т.18. – №1. – С. 14 – 21.
28. Asandei Nicolae. Study on characteristics of acrylonitrile terpolymerizations with cinnamic acid and α -methyl-styrene / Asandei Nicolae, Nicu Viorica, Nicu Mihai // “2-nd Nat. Congr. Chem.”, Bucharest, 7 – 10 Sept., 1981. Abstr. Part 1.
29. Liu G. Polystyrene-block-poly(2-cinnamoylethylmethacrylate) brushes / Liu G. // Amer. Chem. Soc. Symp. – 1998. – 695. – P. 178-191.
30. Poly-block-poly(2-cinnamoylethyl methacrylate) adsorption in the buoy-dominated regime / Tao Jian, Guo Andrew, Stewart Sean [at all] // Macromolecules. – 1998. – V. 31. – №1. – P. 172 – 175.
31. Brosse Jean-Claude. Polymeres photoreticulables a unites cinnamiques. 2. Synthese par modification chimique et par polycondensation / Brosse Jean-Claude, Remmas Miloud, Soutif Jean-Claude // Makromol. Chem.. – 1991 . – V. 192. – №6. – С. 1361 – 1369. – Фр.; рез. АНГЛ.
32. Thermotropic homopolyesters. III. Preparation and properties of polymers based on 4'-hydroxyphenyl-4-hydroxycinnamate / Krigbaum W.R., Ishikawa T., Watanabe J. [at all] // J. Polym. Sci.; Polym Phys. Ed. – 1983. – V. 21. – №9. – P. 1851-1872.
33. Moore J.A. Vinilogenous nucleophilic substitution: a route to new polymers / J.A. Moore, T.D. Mitchel // J. Macromol. Sci. – 1985. – V. A22. – № 5-7: Proc.2 S.R. Romania – USA Semin. Polym. Sci., Bucharest, Sept. 10 – 15, 1983. – P.755-764.

34. Roucoux C. Labeache-combier photochemistry of polymeric systems. III. Photocrosslinking of polymers and copolymers including cyanocinnamylidene-pyridinium groups / C. Roucoux, C. Loucheux // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1981. – V. 26. – № 4. – P. 1221-1232.
35. Пат. 147631 Польша, МКИ С 08 F 8/10/ Sposob otrzymywania policynamonianu winylu do produkcji negatywowej ciekłej emulsji swiatloczulej / Milewska Maria, Bukat Krystyna, Walczak Alina, [at all] (Польша); Instytut Tele- i Radiotechniczny. – № 260970; Заявл. 06.08.86; Опубл. 31.10.89.
36. Study of photopolymers. 26. Novel synthesis of self-sensitized photosensitive polymers by addition reactions of poly(glycidyl methacrylate) with nitroaryl cinnamate / Nishikubo Tadatomi, Iizawa Takashi, Takahashi Eiji [at all] // *Macromolecules.* – 1985. – V. 18. – № 11. – P. 2131 – 2135.
37. Kameyama Atsushi. Synthesis and reaction of conformation controlled photosensitive polymer / Kameyama Atsushi, Ohmori Toshikazu, Nishikubo Tadatomi // *J. Photopolym. Sci. and Technol.* – 1991. – V. 4. – №1. – P. 31-32.
38. Пат. 4701497 США, МКИ С 08 F 271/00. . Process producing novel photosensitive resins. Serizawa Hajime, Ogihara Keizo, Shimizu Kiyoshi, Harada Susumu (Япония); Nitto Boseki Co Ltd. – № 881919; Заявл. 03.07.86; Опубл. 20.10.87, НКИ 525/292.
39. Спектрометрическое определение степени етерификации поли(эпихлоргидрин)циннамата. / Huang Jiaxian, Ding Lundhan, Zhu Duanhui [at all] // *Chem. J. Appl. Chem.* – 1981. – V. 8. - № 6. – P. 98-100.
40. Uchida Toshikazu. Синтез и фоточувствительность поливинилциннамоилацетата. Часть 2. / Uchida Toshikazu, Sawada Shozo // *Нихон инсацу гаккайси = Bull. Jap. Soc. Print. Sci. and Technol.* – 1989. – V.26. – №4. – P. 163 – 168.

41. Синтез и фотохимическая реакционная способность полимера с боковыми п-(2-бензоилвинил)-циннамоилоксигруппами / Iizawa Takashi, Nishikubo Tadatomi, Taneichi Hiroshi [at all] // Нихон кагаку кайси, J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind Chem.. – 1984. – №1. – P.207 – 210.
42. Synthesis and spectroscopic properties of novel cinnamate derivatives of thioxanthone / Allen N. S., Mallon D., Timms A. [at all] // Polymer. – 1993. – V. 34. – №11. – P. 2401 – 2406.
43. Takahashi Eiji. Синтез в одной колбе самосенсибилизированного фотополимера и его фотохимические свойства / Takahashi Eiji, Niikura Hiroyuki, Nishikubo Tadatomi // Кобунси ромбунсю. – 1985. – Т.42. – №2. – С. 93 – 99.
44. Пат. US6,174,649 В1 США, МКИ C08F 20/10. Cinnamate-containing photopolymer for orientation film of liquid crystal display (LCD) and method for using the photopolymer to form an orientation film. Jae Geun Park, Do Yun Kim, Hwan Jae Choi, Joo Young Kim (Корея); Samsung Display Devices Co., Ltd. – № 09/189,715; Заявл. 11.11.98; Опубл. 16.01.01.
45. Damen Julien. Stereoselective syntheses via a photochemical template effect / Damen Julien, Neckers D.C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – Vol.102. – №9. – P. 3265-3267.
46. Saaban A.F. Unsaturated polyesters. 1. Polyesterification of cinnamylsuccinic anhydride with ethylene glycol / A.F. Saaban, M.A. Salem, N.N. Messiha // Egypt. J. Chem.. – 1984. – V. 27. – №5. – P. 583 – 591.
47. Watahabe Shoji. Preparation and properties of photocrosslinkable polyvinylxyethylcinnamate / Watahabe Shoji, Kato Masao, Kosakai Shohei // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.. – 1984. – V.22. - №11. – Pt. 1. – P.2801-2808.

48. Photodimerization and photopolymerization of amphiphilic cinnamic acid derivatives in oriented monolayers, vesicles and solutions / Koch H., Laschewsky A., Ringsdorf H. [et al.] // *Macromol. Chem.* – 1986. – V. 187. – №8. – P. 1843 – 1853.
49. Remmas M. Polymeres photoreticulables a unites cinnamiques. 3. Photoreticulation / M. Remmas, I.-C. Soutif, I.-C. Brosse // *Macromol. Chem.* – 1991. – V. 192. – №8. – P.1849 – 1857.
50. Cross-linked stable second-order nonlinear optical polymer by photochemical reaction / Manda Braja K., Chen Yong M., Lee Jun Y. [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 58. – № 22. – P.2459 – 2460.
51. Nishikubo T. Фоточувствительность и скорости фотосшивки поливинил- α -цианоциннамата и поливинил- α -цианоциннамоксиацетата / T. Nishikubo, T. Jchijyo, T. Такаока // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1974. – V.18. – №7. – P. 2009 – 2013.
52. Azuma Chiaki. Установление зависимости фоточувствительности от температуры стеклования для эластомеров, содержащих циннамоильные группы / Azuma Chiaki, Sanui Kohei, Ogata Naoya // *Kobunshi rombunshu.* – 1980. – V. 37. – №4. – P. 207-211.
53. Higashi Nobuyuki. Photodimerization of amphiphilic cinnamic acid derivatives at an ordered bilayer surface / Higashi Nobuyuki, Matsumoto Takahiro, Niwa Masazo // *Sci. and Eng. Rev. Doshisha Univ.* – 1990. – V. 31. – № 3. P. – 75-82.
54. Lin Anshyang A. Reactant preordering in solid polymer matrices. 2. Effects of decoupling the reactant groups from the polymer backbone / Lin Anshyang A., Chu Chi-Fung, Reiser Arnost // *Macromolecules.* – 1990. – V. 23. – № 15. – P. 3611-3615.
55. Koshiba Mitsunobu. Влияние фотосшивания на механические свойства поливинилциннаматов / Koshiba Mitsunobu, Yamaoka Tsuguo, Tsunoda Takahiro // *Кобунси ромбунсю.* – 1980. – Т. 37. – №4. – С. 227-233.

56. Effect of intramolecular crosslinks on macrogel formation by photocrosslinking reaction in solution / Shindo Yoichi, Sugimura Tokuko, Horie Kazuyuki [at all] // *Polym. J.* – 1990. – V. 22. – №1. – P. 63 – 69.
57. Shirai Masamitsu. Photocrosslinked poly(cinnamoyl crown ether) as a stationary phase in ion chromatography / Shirai Masamitsu, Kuwahara Mitsuru, Tanaka Makoto // *J. Polym. Sci. A.* – 1990. – V. 28. – №9. – P.2563 – 2567.
58. Tenhu Heikki. Photocrosslinking of partially cinnamoylated poly(vinyl alcohol)-poly(vinyl acetate) copolymer in aqueous solution / Tenhu Heikki, Nuortila-Jokinen Jutta, Sundholm Franciska // *Eur. Polym. J.* – 1988. – V. 26. – № 4. – P. 505-509.
59. Nuyken Oskar. The kinetics of photocurable polymers containing furylacryloyl or cinnamoyl groups / Nuyken Oskar, Budde Klaus, Quella Ferdinand // *Radcure Eur.'87: Conf. Proc., Munich, May 4 – 7, 1987.* – Dearborn, Mich.
60. A new class of photopolymers with pendent dimethylmaleimide groups. III. Comparative study of different photopolymers with pendent olefinic structures including dimethylmaleimide groups / J. Finter, Z. Haniotis, F. Lohse [at all] // *Angew. macromol.chem.* – 1985. – V. 133. – P. 147-170.
61. Synthesis and properties of photosensitive rubbers / Azuma Chiaki, Sanui Kohei, Ogata Naoya [at all] // *Int. Union Pure and Appl. Chem. 28th Macromol. Symp., Amherst, Mass., July 12 – 16, 1982.* – S.L. 1982. – P. 162.
62. Promienioczule estry zywicy epoksydowej i kwasu cynamilidenoocetowego / Sierocka Michalina, Lyk Bernadeta, Wrzyszczyński Andrzej [at all] // *Polim. Tworz. Wielkocząstek.* – 1983. – Vol. 28. – № 1, 4 – 7.
63. Синтез и фотохимическое поведение поли-п-(п-азидоциннамоилокси)-стирола и 1,4-бис-п-азидоциннамоилоксибензола / Ninomiya Atsuyuki, Nishiwaki Tohru, Anda Kinji [at all] // *Bull. Jap. Soc. Print. Sci. and Technol.* – 1987. – V. 24. – № 4. – P.326-332.

64. Azuma Chiaki. Synthesis and properties of photosensitive rubbers. II. Photosensitivity of cyclized polydienes and polypentenamer with pendent cinnamate groups / Azuma Chiaki, Sanui Kohei, Ogata Naoya [at all] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1982. – V. 27. – № 6. – P. 2065-2078.
65. Paczkowski Jerzy. Спектроскопические и фотохимические характеристики некоторых полимерных и мономерных производных п-(N,N-диметиламино) коричной кислоты / Paczkowski Jerzy // *Polim.-tworz. wielkoczasteczk.* – 1989. – V. 34. – № 11. – P. 499-503.
66. Tenhu Heikki. Photocrosslinking PVA in aqueous solution / Tenhu Heikki, Nuortila-Jokinen Jutta, Sundholm Franciska // *Kemia – Kemi.* – 1987. – V. 14. – № 10b. – P. 1010.
67. Yu Shangxian. Изучение фотосенсибилизации гелеобразования поливинилового эфира коричной кислоты производными тиоксанта. / Yu Shangxian // Гаодэн сюэсяо хуасюэ сюэмбао, *Chem. J. Chin. Univ.* – 1986. – V. 7. – № 7. – P. 639-644.
68. Huang Wei-Yu. Reactant preordering in solid polymer matrices. 3. Triplet sensitized blends of donor-acceptor substituted poly(vinyl cinnamates) / Huang Wei-Yu, Lin Anshyang A., Reiser Arnost // *Macromolecules.* – 1991. – V. 24. – № 16. – P. 4600 – 4604.
69. Frings R. B. Photoreactions of polyvinylcinnamate: laser flash photolysis studies / R. B. Frings, W. Schnabel // *J. Photochem.* – 1981. – V. 17. – № 1 – 2. – P. 50.
70. Structure and photoisomerisation of (E)- and (Z)-cinnamamides and their Lewis acid complexes / F.D. Lewis, J.E. Elbert, A.L. Upthagrove [at all] // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56. – № 2. – P. 553-561.
71. Светочувствительные полимерные материалы / [Беднарж Б., Ельцов А.В., Заховал Я. и др.]; под. ред. А.В. Ельцова. – Совместное издание СССР и ЧССР. – Л.: Химия. – 1985. – 161 с.
72. Фотоиндуцированная оптическая анизотропия в пленках поливинил-циннамата и его аналогов / В. М. Козенков, П.П. Кисилица, Е.Г.

- Катышев [и др.] // Всес. конф. “Фундам. пробл. соврем. науки о полимерах”, Полимер-90, Ленинград, 27 – 30 нояб. – 1990. – Ч.1, Ч. 2. – Л., 1990. – С.15.
73. Поляризованная фотореакция полимерных жидких кристаллов, содержащих 4-(метоксициннамоилалкилокси) дифениловую группу и ориентационное упорядочивание нематических жидких кристаллов, на получающейся фотопрореагировавшей пленке / Kawatsuki Nobuhiro, Kawakami Yuya, Arita Tadahiro [at all] // Kobunshi rombunshu = Jap. J. Polym. Sci. and Technol.. – 1999. – V. 56. – №4. – P. 234 – 239.
74. Morphological investigation of polyvinyl-4-methoxy cinnamate photopolymer thin and ultrathin films under linear photopolymerization / K. Rajesh, M.K. Ram, S.C. Jain [at all] // Thin Solid Films. – 1998. – V. 325. – № 1-2. – P.251-253.
75. Tetsuro Kawakami. Photoalignment control of liquid crystals on photo-cross-linkable copolymer films with 4-(4'-methoxycinnamoyloxy)biphenyl side group / Tetsuro Kawakami, Tohei Yamamoto, Nobuhiro Kawatsuki // The 18th International Liquid Crystal Conference. July 24-28. – 2000. – Sendai, Japan. – P. 314.
76. Dae-Shik Seo. Generation of pretilt angle and liquid crystal aligning capabilities using a photodimerization method on a photopolymer surface / Dae-Shik Seo, Jeoung-Yeon Hwang // Appl. Phys. – 2000. – V. 39. – P. 1239-1241.
77. Photoinduced orientation in poly(vinylcinnamate) and poly(7-methakryloyloxy coumarin) thin films and the consequences on liquid crystal alignment / Sebastien Perny, Pierre Le Barny, Jacques Delaire [at all] // Liquid Crystals. – 2000. – V. 27. – № 3. – P. 329 – 340.
78. Nobuhiro Kawatsuki. Photoalignment of low-molecular liquid crystals on photo-crosslinkable copolymer liquid crystalline film comprising photoreactive and photoinactive side groups / Nobuhiro Kawatsuki, Katsuya

- Matsuyoshi, Tohei Yamamoto //Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2000. – V. 338. – P. 35 – 46.
79. Molekular orientation and liquid crystal alignment properties of new cinnamate-based photocrosslinkable polymers / S. Perny, P. Le Barny, J. Delaire [at all] // Liquid Crystall. – 2000. – V. 27. – No. 3 – P. 341 – 348.
80. Newly Developed Cellulose-Based Photopolymer with High Anchoring Energy and Low-Image-Sticking / D.-H. Kim, S.-K. Park, S.-B. Kwon [at all] // SID 06 Digest. – 2006. – P. 867-870.
81. Nobuhiro Kawatsuki. Thermally Stable Photoalignment Layer of a Novel Photo-Crosslinkable Polymethacrylate for Liquid Crystal Display / Nobuhiro Kawatsuki, Hirohumi Takatsuka, Tohei Yaamoto // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – V. 40. – Part 2. – № 3A. – P. L209 – L211.
82. Synthesis, photo-reaction and photo-induced liquid crystal alignment of soluble polyimide with pendant cinnamate group / Hee-Tak Kim, Jong-Woo Lee, Shi-Joon Sung // Liquid Crystals. – 2000. – V. 27. – №10. – P. 1343 – 1356.
83. Ninomiya Atsuyuki. Изменение фоточувствительного поли-п-винилфенетилциннамата. Часть 3. Влияние кислорода на теплостойкость фотохимически сшитого поли-п-винилфенетилциннамата / Ninomiya Atsuyuki, Nishiwaki Tohru, Anda Kinji // Нихон инсацу гаккай ромбунсю, Bull. Techn. Assoc. Graph. Arts Jap. – 1979. – V.18. – №2. – P. 53 – 60.
84. Паскаль Л.П. Акрильні та метакрильні похідні амінофенолів – нові активні мономери / Л.П. Паскаль, В.Г. Сиром'ятніков, Т.А. Калмикова // Вісник київського університету, хімія. – 1978. – випуск 19. – С. 45.
85. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Ленинград: издательство "Химия" ленинградское отделение, 1972. – 416 с.

86. Зильберманн Е.Н. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие [для хим. и хим-технол. спец. вузов] / Е.Н. Зильберманн, Р.А. Наволокина – Москва: Высшая школа, 1984. – 224 с.
87. Справочник по химии полимеров / [Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.]. – К.: Наукова думка, 1971. – 536 с.
88. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Беллами Л.; пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.
89. Сыромятников В.Г. Арил(мет)акрилаты и полимеры на их основе / В.Г. Сыромятников, Л.П. Паскаль, И.А. Савченко // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 9. – С. 861-880.
90. Correlation analysis of kinetic parameters of the free radical polymerization of alkylphenyl methacrylates / Vrhovac L., Filipovic D., Misic-Vukovic M., [at all] // International journal of chemical kinetics. – 1992. – V. 24. – №10. – P. 861 – 869.
91. Gallardo A. Kinetic behavior of methacrylic monomers with large polar side substituents in free radical polymerization / Alberto Gallardo, Julio San Roman // Macromolecules. – 1992. – №25 (21). – P. 5836–5840.
92. Syromyatnikov V.G. Aryl(meth)acrylates and polymers based of them / V.G. Syromyatnikov, I.O. Savchenko, L.P. Paskal' // Russian Chemical Reviews. – 1999. – Т. 68. – №9. – С. 781 – 799.
93. Aupey G. Radiochemical studies of free radical vinyl polymerization. IV. Polymerizations of esters of МАК. / G. Aupey, A.C. Haynes // Eur. Polym. J. – 1973. – V. 9 – №10. – P. 1029 – 1039.
94. Kamachi M. Solvent effect on radical polymerization of phenyl methacrylate / M. Kamachi, Ziaw Der Jang, S. Nozakura // Polym. J. – 1977. – V. 9. – №3. – P. 307 – 316.
95. Женевская М.Г.. Синтез и полимеризация п-бутил- и п-бутирофенилметакриловых эфиров / М.Г. Женевская, Т.В. Шереметьева, М.М. Котон // Изв. АН СССР. – 1964. – №2. – С. 331.

96. Ханмамедов Т.К., О химической структуре п-ацетофеноновых эфиров АК и МАК / Т.К.Ханмамедов, О.Б.Абдыев, Г.С.Ованесова // Азерб.хим.ж. – 1981. – №5. – С. 76-80.
97. Сыромятников В.Г. Мономеры на основе аминофенолов и их производных / В.Г.Сыромятников, В.Я.Починок, Л.П.Паскаль // В сб. Синтез и физико-химия полимеров. – 1971. – Вып. 9. – №3. – С. 94-98.
98. Паскаль Л.П. Синтез акрилових мономерів – похідних аліфатичних карбонових кислот / Л.П.Паскаль, В.Г.Сыромятников, В.Я.Починок // Вест.Киев.ун-та. Химия. – 1975. – V. 16. – P. 65.
99. Сыромятников В.Г. Акрилат и метакрилат 3-диетиламинофенола. Синтез и полимеризация / В.Г.Сыромятников, Л.И.Шолудченко // Вест.Киев.ун-та. Химия. – 1985. – Вып. 26. – №28. – 123-125.
100. Сыромятников В.Г. Структура и полимеризационная способность акрилоильных и метакрилоильных производных оксифенилфталимидов / В.Г. Сыромятников, А.Ю. Колендо // Вест. Киев. Ун-та. – 1988. – № 29. – С. 56 – 59.
101. Колендо А. Ю. (Мет)акриловые мономеры на основе продуктов конденсации малеинового ангидрида по Дильсу-Альдеру / А.Ю. Колендо, В.Г. Сыромятников, Л.П. Паскаль // Укр. хим. Журнал. – Т. 56. – №6. – 1990. – С. 647 – 651.
102. Синтез и полимеризация м-сукцинимидофенил(мет)акрилатов / Сыромятников В. Г., Колендо А. Ю., Паскаль Л. П. [и др.] // Вестник КГУ. – 1990. – Вып. 31. – С. 44 – 47.
103. Filachione E.M. Preparation of Aryl Acrylates and Methacrylates by Pyrolysis of the Corresponding Acetoxy Esters / E.M.Filachione, I.H.Lenger, W.P.Ratchford // J.Am.Chem.Soc. – 1950. – V. 72. – P. 839.
104. Tokahiro O. Head-to-head vinyl polymers. X. Cyclopolymerization of o-dimethacryloyloxybenzene / O.Tokahiro, O.Takayuki // J.Polym.Sci.: Polym.Chem.Ed. – 1983. – V. 21. – №11. – P. 3169 – 3180.

105. Solomon O.F. Полимеризация ассиметричных тетрафункциональных мономеров. Исследование радикальной блочной полимеризации акрилового и метакрилового эфиров 2-аллилфенола / O.F.Solomon, M.G.Coreiovei, V.Tararescu // J.Appl.Polym.Sci. – 1967. – V. 11. – №9. – P. 1631.
106. Yokota K. Studies of the cyclopolymerization in the presence of alkylaluminium chlorides. I. Polymerization of o-allylphenyl acrylate. / K.Yokota, N.Hirayama, Y.Takada // Polym.J. – V. 7. – №6. – P. 629.
107. Yokota K. Studies of the cyclopolymerization in the presence of alkylaluminium chlorides / K.Yokota, T.Kakushi, Y.Takada // Polym.J. – 1978. – V. 10. – №1. – P. 19.
108. Біологічно активні полімери на основі деяких похідних метакриламідів / С.И.Котенко, М.А.Мохорт, В.Я.Починок [та ін.] // Віст.Київ.ун-ту. Хімія. – 1970. – №11. – С. 70.
109. Паскаль Л.П. Синтез и исследование новых фоточувствительных мономеров на основе аминифенолов: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.06 / Паскаль Людмила Павловна. – К., 1984. – 137 с.
110. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / Фойгт И.; [пер. с нем. А. Блюменфельд, В. Гурьянова, И. Левантовская]. – Ленинград: «Химия», 1972. – 544 с.
111. Колендо А.Ю. Синтез и полимеризация новых (мет)акриловых мономеров с гетероциклическими остатками: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.06 / Колендо Алексей Юрьевич. – К., 1990. – 170 с.
112. Gunzler H. IR Spectroscopy. An Introduction / H. Gunzler, H.-U. Gremlich. – Weinheim.: Wiley-Vch Verlag GmbH, 2002. – 361 p. – (Library of Congress Card No.).
113. Jakus C. Cyclopolymerization and conformation of dimethacrylamides in polymer matrices / Jakus C., Smets G., Zeegers-Huyskes Th. // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1984. – V. 93. – № 3. – P. 175 – 183.

114. Вретік Л. О. Нові нафтилметакрилати на основі аддуктів конденсації малеїнового ангідриду за реакцією Дільса-Альдера та янтарного ангідриду / Л. О. Вретік, О. Ю. Колендо, В. Г. Сиромятніков // Укр. хім. журн. – 1997. – Т. 63. – № 7-8. – С.124 – 128.
115. Грищук Л.Ю. Метакрилові мономери з різноактивними подвійними зв'язками для фоторезистних технологій: дис. ... кандидата хім. наук: 02.00.06 / Грищук Людмила Юріївна. – К., 2003. – 165 с.
116. Madruga E. Solvent influence on the free-radical polymerization of 1-naphthyl and 2-naphthyl methacrylate / E. Madruga, J. Roman // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* – 1986. – V.7. – № 5. – P. 307 – 311.
117. Sokolova T. Cyclic Polymerization of N-Dimethacrylamides / T.A. Sokolova, G.D. Rudkovskaya // *Journal of Polymer Science.* – 1967. – Part C. – №16. – P. 1157 – 1166.
118. Conformational Effects on the Cyclopolymerization of N-(p-Bromophenyl)dimethacrylamide / S.A. Stone-Elander, G.B. Butler, J.H. Davis [at all] // *Macromolecules.* – 1982. – № 15. – P. 45 – 54.
119. Asuma C. Photopolymerization and copolymerization of aromatic diacrylates / C. Asuma, N. Ogata // *Polym. J.* – 1973. – V. 4. – P. 628 – 636.
120. Yokota K. Syntheses and Properties of Periodic Copolymers / K.Yokota, T.Kougo, T.Hirabayashi // *Polymer J.* – 1983. – V. 15. – № 5. – P. 349.
121. The Reactivities of Nuclear-Substituted Phenyl Methacrylates in Radical Copolymerization with Styrene / T.Otsu, T.Ito, Y.Fuju, M.Imoto // *Bull.Chem.Soc.Jap.* – 1968. – V. 41. – №1. – P. 204.
122. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа / Верещагин А.Н. – М.: Наука, 1988. – 111 с.

123. Otsu T. Further correlations between the reactivity and the structure of alkyl acrylates and methacrylates / T.Otsu, T.Ito, M.Imoto // *J.Polym.Sci.* – 1966. – Part A-1. – V. 4. – № 3. – P. 733-736.
124. San Roman J. Radical copolymerization of acrylic monomers: 10. Copolymerization of ortho-methacryloyloxybenzoic acid with methyl methacrylate and vinyl chloride / J.San Roman, E.L.Madruga, L.Pargada // *Polymer.* – 1987. – V. 28. – № 2. – P. 315.
125. Zum einfluß von zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf Die Polymerisation, 12. Copolymerisation von 2-Naphthylmethacrylat mit Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln / H. Boudevska, C.Bratschkov, O.Todorova [at all] // *Makromol.Chem.* – 1987. – V. 188. – № 5. – P. 1157.
126. Copolymerization of 2-carboxyphenyl acrylate with styrene and N-vinyl-2-pyrrolidone: Reactivity ratios, molecular weights and ¹³C n.m.r. spectra / D.B.Desai Manesh, S.R.Reddy Boreddy [at all] // *Polymer.* – 1986. – V. 27. – № 1. – P. 96.
127. Saric K. Copolymers of Styrene with Some Brominated Acrylates / K.Saric, Z.Janovic, O.Vogl // *J.Macromol.Sci.* – 1983. – V. 19. – № 6. – P. 837.
128. Kovacic T. Toplinska razgradnja kopolimera stirena i 2,4,6-tribromfenil-(met)akrilata / T.Kovacic, K.Saric, Z.Janovic // *Polimeri.* – 1994. – V. 15. – № 5. – P. 161.
129. Boudevska H. The influence of molecular interaction on polymerization, 9. Copolymerization of 2-naphthyl methacrylate with acrylonitrile / H.Boudevska, V.Sinigersky // *Makromol.Chem.* – 1984. – V. 185. – № 3. – P. 531.
130. Сополимеризация фенилметакрилата с метакрилатом / Э.Юн, Л.В.Лобанова, А.Д.Литманович [и др.] // *Высокомолекулярные соединения.* – 1970. – Т. А12. – № 11. – С. 2488-2493.
131. Simionescu C.J. Intramolecular charge transfer complexes. VIII. Poly[N-(2-hydroxyethyl) carbazoyl acrylate-co-2,4-dinitrophenyl

- methacrylate] IX / C.J.Simionescu, V.Percec, A.Natansohn // J.Polym.Sci.:Polym.Chem.Ed. – 1982. – V. 20. – № 3. – P. 655.
132. Вретик Л.О. Синтез та дослідження властивостей нафталінвмісних мономерів – модифікаторів полімерних матеріалів: дис. ... кандидата хім. наук: 02.00.06 / Вретик Людмила Олександрівна. – К., 1997. – 188 с.
133. Fujihara H. Solvent effects in radical copolymerization of styrene with N,N-dimethylacrylamide / H. Fujihara, M. Yshihara, T. Maeshima // J. Macromol. Sci. – 1980. – A 14. – № 6. – P. 867-877.
134. Anderson, J. C. Photo-Induced Fries Rearrangements / J. C. Anderson, C. B. Reese // Proc. Chem. Soc. – 1960. – June. – P. 217.
135. Kobsa, H. Rearrangement of Aromatic Esters by Ultraviolet Radiation / H. Kobsa // Journal of Organic Chemistry. – 1962. – V. 7. - № 27. – P. 2293-2298.
136. Cui C. Photo-Fries Rearrangements of 2-Naphthyl Acrylates as Probes of the Size and Shape of Guest Sites Afforded by Unstretched and Stretched Low-Density Polyethylene Films. A Case of Remarkable Selectivity / C. Cui, R. G. Weiss // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 21. – № 115. –P. 9820-9821.
137. Tung, C.-H. Photochemistry of Phenyl Phenylacetates Adsorbed on Pentasil and Faujasite Zeolites / C.-H. Tung, Y.-M. Ying // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1997. – № 2. – P. 1319-1322.
138. Banu, H. S. Effect of Cyclodextrin Complexation on Photo-Fries Rearrangements of Naphthyl Esters / H. S. Banu, K. Pitchumani, S. Srinivasan // Tetrahedron. – 1999. – № 55. – P. 9601-9610.
139. Remarkable Product Selectivity in Photochemical Reactions Within Supramolecular Systems / C.-H. Tung, L.-Z. Wu, Z.-Y. Yuan [at all] // Material Science and Engineering. – 1999. – V. C. – № 10. – P. 75-81.

140. Tung, C.-H. Selectivity in Photo-Fries Reaction of Phenyl Phenylacetates Included in a Nafion Membrane / C.-H. Tung, X.-H. Xu // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – V. 1. – № 1. – P. 127-130.
141. Gu W. Photo-Fries Rearrangements of Phenyl Phenylacetates in Polyethylene Films. Comparison of Reactivity and Selectivity with 1-Naphthyl Phenylacrylates / W. Gu, R. G. Weiss // *J. Org. Chem.* – 2001. – V. 5. – № 66. – P. 1775-1780.
142. Gu W. Photo-Fries Rearrangements of 1-Naphthyl Esters in the Glassy and Melted States of poly(vinyl acetate). Comparisons With Reactions in Less Polar Polymers and Low-viscosity Solvents / W. Gu, R. G. Weiss // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2002. – № 1. – P. 52-59.
143. Water-Soluble Dendrimers as Photochemical Reaction Media: Chemical Behavior of Singlet and Triplet Radical Pairs Inside Dendritic Reaction Cavities / L. S. Kaanumalle, J. Nithyanandhan, M. Pattabiraman, [at all] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 29. – № 126. – P. 8999-9006.
144. Xu J. Photo-Fries Rearrangements of 1-Naphthyl(R)-2-phenylpropanoate in poly(vinyl acetate) and ethyl acetate. Influence of medium polarity and polymer relaxation on motions of singlet radical pairs / J. Xu, M. George, R. G. Weiss // *Anais de Academia Brasileira de Ciencias*. – 2006. – V. 1. – № 78. – P. 31-44.
145. Amphiphilic Homopolymer as a Reaction Medium in Water: Product Selectivity within Polymeric Nanopockets / S. Arumugam, D. R. Vutukuri, S. Thayumanavan [at all] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. V. 38. – № 127. – P. 13200-13206.
146. Frechet, J. M. J. Poly[p-(formylloxystyrene)]: Synthesis and Radiation-Induced Decarbonylation / J.M.J. Frechet, T.G. Tessier // *Macromolecules*. – 1985. – V. 3. – №18. – P. 317-320.
147. Li, S.-K. L. Studies of the Photo-Fries Reaction in solid poly(phenyl acrylate) / S.-K. L. Li, J. E. Guillet // *Macromolecules*. – 1977. – V. 4. – № 10. – P. 840-844.

148. Photophysics and Photochemistry of Naphthyl Ester Polymers in Solution / L. Merle-Aubry, D. A. Holden, Y. Merle [at all] // *Macromolecules*. – 1980. – № 13. – P. 1138-1143.
149. UV Reactive Polymers for Refractive Index Modulation Based on the Photo-Fries Rearrangements / T. Hofler, T. Grieber, X. Gstrein [at all] // *Polymer*. – 2007. – № 48. – P. 1930-1939.
150. Photolithographic Patterning of Polymer Surfaces Using the Photo-Fries Rearrangements: Selective Postexposure Reactions / T. Griesser, T. Hofler, S. Temmel [at all] // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 12. – № 19. – P. 3011-3017.
151. Selected Polymers that Contain Aromatic Ester Units: Synthesis, Photoreactions, and Refractive Index Modulation / Daschiel, U., Hofler, T., Jacopic, G. [at all] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2007. – V. 11. - № 208. – P. 1190-1201.
152. Gillberg-LaForce G. E., al., e. Polymeric Direct Imaging Holographic / G. E. Gillberg-LaForce // *Compositions*. – 1992. – № 5. P. 128.
153. Laser addressed thermotropic effect in a novel dyed liquid crystalline polysiloxane / C.B. McArble, M.G.Clark, C.M. Haws [at all] // *Liq. Cryst.* – 1987. - № 2. -P. 573-584.
154. Bobrovsky A.Yu. Phase diagrams and optical properties of a new methyl- containing LC copolymers forming chiral mesophases / A.Yu. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev // *Liq. Cryst.* – 1998. – V.24, №4.- P. 489-500.
155. VanDeWitte P. Modification of the pitch of chiral nematic liquid crystals by means of photoisomerization of chiral dopants / P. VanDeWitte, J.C. Galan, J. Lub // *Liq. Cryst.* – 1998. – V. 24. – №6. – P. 819-827.
156. Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polyesters with disperse red side groups / Y. Shi, W.H. Steier, L. Yu

- [at all] // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 58. – №11. – P. 1131-1133.
157. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers / P. Rochon, J.Gosselin, A. Nathansohn [at all] // Appl. Phys. Lett. – 1992. – V. 60. – №1. – P. 4-5.
158. Selectively deuterated liquid crystalline cyanobenzene side chain polyesters. 3. Investigations of laser-induced segmental mobility by Fourier transform IR-spectroscopy / C. Kulinna, S. Hvilsted, C. Hendann [at all] // Macromolecules. - 1998. – V. 31. – №7. – P. 2141-2151.
159. Козенков В.М. Двулучепреломление в плёнках поливинилциннамата, индуцированное поляризованным светом / В.М. Козенков, Е.Г. Катышев, В.А. Барачевский // ДАН СССР. – 1977. - №257. – С. 633-636.
160. Обратимость эффекта фотоиндуцированного двулучепреломления в плёнках поливинилциннамата / В.М. Козенков, Е.Г. Катышев, В.А. Барачевский [и др.] // ЖНПФ и К. – 1985. – Т. 30. – №4. – С. 281-286.
161. Naphthalene containing polymers as new photoaligning materials for LCs / V.G. Syromyatnikov, L.O. Vretik, O.V. Yaroshchuk [at all] // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2001. – № 368. – P. 543-549.