ВРЕТІК ЛЮДМИЛА ОЛЕКСАНДРІВНА. Назва дисертаційної роботи: "СЕЛЕКТИВНІСТЬ ПРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МОНОМЕРІВ З КІЛЬКОМА ПОДВІЙНИМИ ЗВ`ЯЗКАМИ"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

на правах рукопису

ВРЕТІК ЛЮДМИЛА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 541.64+541.147

«Селективність при полiмеризацiї мономерiв з кількома подвійними

зв`язками»

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Дисертація на здобуття наукового ступеня

доктора хімічних наук

Науковий консультант:

доктор хімічних наук

професор Сиромятніков В.Г.

Київ – 2015

2

Зміст

Список умовних скорочень 7

Вступ 17

Розділ 1

АЛКЕН-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОЛІМЕРИ – СИНТЕТИЧНІ

ПІДХОДИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ У СУЧАСНИХ

ТЕХНОЛОГІЯХ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

24

1.1. Особливості полiмеризацiї ди(мет)акрилоїльних мономерiв з

однаковими (мет)акрилоїльними групами (мономери симетричної

будови)

25

1.2. Функціоналізовані полімери, синтезовані полімераналогічними

перетвореннями

35

1.3. Поліконденсаційні алкен-функціоналізовані полімери 41

1.4. Полiмеризацiя багатофункціональних мономерiв несиметричної

будови як метод синтезу високомолекулярних сполук,

функціоналізованих алкенільними групами

42

1.4.1. Радикальна полiмеризацiя біфункцiональних мономерiв з

1,2-дизаміщеними алкенільними групами

43

1.4.2. «Жива» полiмеризацiя біфункцiональних мономерiв

несиметричної будови.

51

1.4.3. Нові підходи до синтезу алкен-функціоналізованих

полімерів методом радикальної полiмеризацiї

61

1.5. Сучасні перспективи використання алкен-функціоналізованих

полімерів.

64

РОЗДІЛ 2

ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

68

2.1. Вихідні речовини, що використовувалися без додаткового 68

3

очищення

2.2. Очистка реагентів та розчинників 69

2.3. Методики синтезу проміжних речовин та

досліджуваних об’єктів

70

2.4. Методики синтезу модельних мономерiв 74

2.4.1. Синтез модельних N-фенілімідів М1-М7 74

2.4.2. Синтез модельних мономерiв метил-4-

(метакрилоїлокси)бензоату (М8) та 2-(ацетилокси)етил-2-метил

акрилату (М9).

75

2.4.3. Синтез модельних мономерiв М10-M13, М16

2.4.4. Синтез модельних мономерiв 4-(анілінокарбоніл)феніл-2-

метилакрилату (М14) та N-(4-вінілфеніл)бензаміду (М15)

76

77

2.5. Синтез біфункцiональних мономерiв 78

2.5.1. Синтез біфункцiональних мономерiв -

імідофеніл/нафтилметакрилатів 1-9

78

2.5.2. Синтез диметакрилоїльних мономерiв 10-21 81

2.5.3. Синтез 2’

-метакрилоксиетил-4-метакрилоксибензоату (22) 85

2.5.4. Синтез 4-{[(4-вінілфеніл) аніліно] карбоніл}феніл-2-

метилакрилату 23

86

2.6. Синтез фотоактивних полімерів 87

2.6.1. Синтез фотоактивних полімерів з поліметакрилатним

основним ланцюгом (полімери Р1-Р8)

2.6.2. Синтез фотоактивних полімерів на основі полі-(4-

метакрилоїлоксибензойної кислоти) (полімери Р9, Р10)

87

91

2.6.3. Синтез фотоактивних полімерів з поліметакриламідним

основним ланцюгом (полімери Р11-Р13)

92

2.6.4. Синтез фотоактивних полімерів (Р14 – Р22) на основі

полігідроксистиролу (Mw=8000)

95

2.7. Структурно-спектральні кореляції: дані ІЧ- та УФ-спектроскопії 96

4

2.8. Методи дослідження 100

2.8.1. Вивчення кінетики термоініційованої радикальної

полiмеризацiї дилатометричним методом

100

2.8.2. Вивчення кінетики фотоініційованої радикальної

полiмеризацiї дилатометричним методом

2.8.3. Вивчення кінетики фотоініційованої радикальної

полiмеризацiї методом фото-ДСК

101

102

2.8.4. Дослідження фотоперегрупування Фріса 102

2.8.5. Термоініційована радикальна гомолімеризація мономерiв 102

2.8.6. Визначення молекулярних мас та молекулярно-масового

розподілу полімерних продуктів

103

2.8.7. Кополiмеризацiя біфункцiональних та модельних мономерiв 103

2.8.8. Розрахунок відносних констант кополiмеризацiї r1, r2 та

параметрів Q та e

107

2.8.9. Методика визначення фотоіндукованої оптичної анізотропії

(ФОА) полімерних плівок

108

2.8.10. Визначення кута переднахилу рідкого кристалу (РК) та якості

орієнтації

2.8.11. Характеризування фотоіндукованої анізотропії методом

нуль-еліпсометрії

2.8.12. Методика випробування оптичних середовищ на основі

плівок Р1–Р20 для запису дифракційних граток (ДГ)

111

112

113

РОЗДІЛ 3

НАУКОВІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ АЛКЕНФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ СЕЛЕКТИВНОЮ

РАДИКАЛЬНОЮ ПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ МОНОМЕРIВ З

РІЗНОАКТИВНИМИ ПОДВІЙНИМИ ЗВ`ЯЗКАМИ

115

115

3.1. Дизайн вихідних сполук 115

5

3.2. Теоретична оцінка можливості селективної гомополiмеризацiї

біфункцiональних мономерiв

121

РОЗДІЛ 4

ІНІЦІЙОВАНА РАДИКАЛЬНА ГОМОПОЛIМЕРИЗАЦIЯ

БІФУНКЦIОНАЛЬНИХ МОНОМЕРIВ

133

133

4.1. Термоініційована радикальна полiмеризацiя біфункцiональних

феніл/нафтилметакрилатів із тетрагідрофталімідним або

малеїмідним подвійним зв’язком (мономери 1-9)

134

4.1.1. Термоініційована радикальна полiмеризацiя

тетрагідрофталімідофеніл/нафтилметакрилатів 1-3

134

4.1.2. Термоініційована радикальна полiмеризацiя малеїмідофенілметакрилатів 4-9

141

4.2. Термоініційована радикальна полiмеризацiя ди- та

триметакрилоїльних мономерiв 10 – 21

159

4.2.1. Термоініційована радикальна полiмеризацiя феніленвмісних

диметакрилоїльних мономерiв 10 – 15, 20, 21

4.2.2. Термоініційована радикальна полiмеризацiя

диметакрилоїльних мономерiв на основі 1,4- та 1,5-амінонафтолів

(сполуки 16 – 19)

160

178

4.3. Фотоініційована радикальна полiмеризацiя

4.3.1. Фото-ДСК дослідження ініційованої полiмеризацiї малеїмідота тетрагідрофталімідофеніл/нафтил метакрилатів

4.3.2. Дослідження дилатометричним методом фотоініційованої

полiмеризацiї біфункціональних мономерiв 10-13, 20, 23

183

184

191

6

РОЗДІЛ 5

КОПОЛIМЕРИЗАЦIЯ БІФУНКЦIОНАЛЬНИХ МОНОМЕРIВ

5.1. Полiмеризацiя біфункцiональних мономерiв як бінарна

кополiмеризацiя – узгодженість з експериментом

5.2. Ініційована радикальна кополiмеризацiя біфункцiональних

мономерiв 4,5 з мономерами різної полярності

5.3. Термоініційована кополiмеризацiя диметакрилоїльних

біфункцiональних мономерiв із стиролом

5.4. Донорно-акцепторна кополімеризація мономерів 4 та 5

198

198

198

202

208

214

РОЗДІЛ 6

ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМКИ ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРІВ НА

ОСНОВІ СИНТЕЗОВАНИХ БІФУНКЦIОНАЛЬНИХ МОНОМЕРIВ

6.1. Фотохімічні перетворення синтезованих алкенфункціоналізованих полімерів

6.2. Алкен-функціоналізовані фенілметакрилати як базові речовини

для створення полімерних фотоорієнтантів рідких кристалів

6.2.1. Фотоорієнтуюча здатність поліметакрилатів з

тетрагідрофталімідними та малеїмідними бічними групами

6.2.2. Фотоорієнтуюча здатність поліметакрилатів з

метакрилоїльними бічними групами

6.2.3. Механізм фотоорієнтуючої дії метакрилоїл-заміщених

поліфеніл/нафтилметакрилатів

6.2.4. Механізм фотоорієнтації – дані ІЧ-спектроскопії та

дослідження морфології поверхні орієнтуючих полімерів

6.3. Алкен-функціоналізовані фенілметакрилати як матеріали для

створення поляризаційно-чутливих оптичних середовищ

ВИСНОВКИ

218

218

219

233

241

245

255

266

281

285

Список використаних джерел 287

7

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

У м о в н і п о з н а ч е н н я м о н о м е р i в т а м о д е л ь н и х с п о л у к \*

№ Шифр сполуки Назва сполуки Формула

1. 1 4-(1,2,3,6-

тетрагідрофталімідо)-

фенілметакрилат

N

O

O

O C

O

C

CH3

CH2

2. 1а 4-(4-метил-1,2,3,6-

тетрагідрофталімідо)-

фенілметакрилат

N

O

O

O C

O

C

CH3

CH2

H3C

3. 2 4-(1,2,3,6-

тетрагідрофталімідо)-1-

нафтилметакрилат

N

O

O

O C

O

C

CH3

CH2

4. 2а 4-(4-метил-1,2,3,6-

тетрагідрофталімідо)-1-

нафтилметакрилат,

N O

O

O

H3C

O

CH2

CH3

5. 3 5-(1,2,3,6-

тетрагідрофталімідо)-1-

нафтилметакрилат

N

O

O

O

O CH2

CH3

6. 4 4-(малеїмідо)-

фенілметакрилат

N

O

O

O C

O

C

CH3

CH2

7. 5 4-(цитраконілімідо)фенілметакрилат

N

O

O

O C

O

C

CH3

CH2

H3C

8. 6 4-(2,3-диметилмалеїмідо)-

фенілметакрилат

N

O

O

O C

O

C

CH3

CH2

H3C

H3C

9. 7 4-(2-фенілмалеїмідо)-

фенілметакрилат

N

O

O

O C

O

C

CH3

CH2

8

10.

8

4

-

(2,3

-дифенілмалеїмідо

)

-

фенілметакрилат

N

OO

O

CO

CC

H

3

C

H

2

11.

9

4

-

(2,3

-дихлормалеїмідо

)

-

фенілметакрилат

N

OO

O

CO

CC

H

3

C

H

2

Cl Cl

12. 10

4

-метакрилоїламідофеніл

-

метакрилат

O

O

H

3

C

C

H

2

H

N

O

C

H

2

C

H

3

13. 11

4

-

метакрилоїламідофенілакр

илат

O

OC

H

2

H

N

O

C

H

2

C

H

3

14. 12

4

-

метакрилоїламідофенетил

-

метакрилат

O

H

N

C

H

2

O

C

H

3

H

2

C

C

H

3

O

15. 13

4

-(2

-

метакрилоїламідоетил)

-

фенілметакрилат

O

NH

OCH

2

H

3

C

C

H

3

H

2

C

O

16. 14

N

-метил

-

4

-

метакрилоїламідо

-

фенілметакрилат

O

O

N

H

3

C

C

H

2

O

C

H

2 CH

3

H

3

C

17. 15

2

-(метакрилоїламіно)

-

5

-

(метакрилоїлокси)бензойна

кислота

O

H

O

O

C

NH

O

H

2

C

C

H

3

O

H

3

C

C

H

2

18. 16

4

-(метакрилоїламіно)

-

1

-

нафтилметакрилат

O

O

H

3

C

C

H

2

NH

O

C

H

3

H

2

C

19. 17

5

-(метакрилоїламіно)

-

1

-

нафтилметакрилат

O

C

H

2

C

H

3

O

N

H

H

2

C

O

C

H

3

9

20. 18

4

-

(диметакрилоїламіно)

-

1

-

нафтилметакрилат

O

C

H

3

O

C

H

2

N

O

C

H

2

C

H

3

O

H

2

C

H

3

C

21. 19

5

-

(диметакрилоїламіно)

-

1

-

нафтилметакрилат

O

C

H

3C

H

2

O

N

O

C

H

2

C

H

3

H

2

C

O

C

H

3

22. 20 (4’

-метакриламі

но)феніл

-

4

-

метакрилоїлоксибензоат

O

H

3

C

C

H

2

O

O

O

NHC

H

3

H

2

CO

23. 21 4’

-(метакрило

ї

л

-

окси

)біфеніл

-

4

-іл

-

4

-

(метакрилоїл

-

аміно)бензоат

O

O

C

H

2

H3C

O

NH

O

H

2

C

C

H3 O

24. 22

2

’

-метакрилоксиетил

-

4

-

метакрилокси

-бензоат

O

O

H

2

C

C

H

3

O

O

O

C

H

2

C

H

3

O

25. 23

4

-{[(4

-вінілфеніл)

аніліно]карбоніл}

-

фенілметакрилат

H

2

C

N

H

C

O

O

C

H

3

O

C

H

2

26. 24

4

-(метакрилоїламіно)

-

циклогексилметакрилат

NH

O

H

2

C

C

H

3

O

O

C

H

3

C

H

2

27. 25

(

6

-метакрилоїлокси)гексил

-

4

-(метакрилоїламіно)бензоат

O

O

O

N

H

O

O ( )6

28. 26

(

6

-метакрилоїламіно)гексил

-

4

-(метакрилоїламіно)бензоат

NH

O

O

N

H

O

O ( )6

29. 27

6

-(метакрилоїламіно)гексил

-

4

-(метакрилоїлокси)бензоат

NH

O

O

O

O

O ( )6

10

30. 28 3-метакрилоїламінофенілметакрилат

HN

O

CH2

CH3

O

O

H3C CH2

31. 29 2-(метакрилоїламіно)-5-

(метакрилоїлокси)бензойна

кислота

N

H

HOOC

O

O

H2C

CH3

O

H3C

CH2

32. 30 4-(метакрилоїламіно)-5-

(метакрилоїлокси)бензойна

кислота

N

H O

H C

CH3

2

COOH

O

O

CH2

H3C

33. 31 нонафлуоробутил-5-

(метакрилоїламіно)-2-

(метакрилоїлоксибензоат)

N

H

O

O

H2C

CH3

O

H3C

CH2

O

O

CF3

(CF2

)3

34. 32 4-(метакрилоїламіно)-2,5-

(диметил)фенілметакрилат

N

H

H3C

O

O

H2C

CH3 CH3

O

CH2

H3C

35. М1 N-фенілмалеїмід

N

O

O

36. М2 N-фенілцитраконілімід

N

O

O

H3C

37. М3 N-феніл-2,3-

диметилмалеїмід

N

O

O

H3C

H3C

38. М4 N-феніл-2-фенілмалеїмід

N

O

O

39. М5 N-феніл-2,3-

дифенілмалеїмід

N

O

O

40. М6 N-феніл-2,3-

дихлормалеїмід

N

O

O

Cl

Cl

41. М7 N-феніл-1,2,3,6-

тетрагідрофталімід

N

O

O

11

42. п-СІФМА 4-(сукцинімідо)-

фенілметакрилат

N

O

O

O C

O

C CH2

CH3

43. M8 метил-4-(метакрилоїлокси)бензоат

O

O

O

CH2

H3C

O

CH3

44. M9 2-(ацетилокси)етилметакрилат

O

O

CH2

CH3

O

O

CH3

45. М10 4-ацетиламінофенетилметакрилат

O

H2C

H3C

O

N

H

O

H3C

46. М11 4-(2-метакрилоїламіноетил)фенілацетат

N

H

H2C

H3C

O

O

O

H3C

47. М12 п-(N-ацетиламіно)фенілметакрилат

NH O

O

H C

CH2

3

O

48. М13 п-(N-метакрилоїламіно)-

фенілацетат

N

H

O

O

CH3

O

H2C

CH3

49. М14 4-(анілінокарбоніл)фенілметакрилат

NHCO O CH3

O CH2

50. М15 N-(4-вінілфеніл)бензамід

NHCO

51. М16 п-(N-ацетиламіно)стирол

N

H

O

52. M17 N- фенілметакриламід

N

H

O

H2C

CH3

53. M18 N-(п-толіл)метакриламід

N

H

O

H2C

CH3

CH3

54. M19 4-(N-метакрилоїламіно)фенетилметакрилат

N

H

O

H2C

CH3

O

O

H3C

55. ФМА фенілметакрилат

O

H2C O

H3C

12

56. 1-НМА 1-нафтилметакрилат

O

O H2C

H3C

57. 4FМА 2,2,3,3-тетрафлуоропропілметакрилат

O

O

H2C

CH3

CH2

(CF2

)2H

58. 8FМА 2,2,3,3,4,4,5,5-

октафлуоропентилметакрилат

O

O

CH2

CH3

CH2

(CF2

)4H

\*Крім загального переліку речовин у другій колонці арабськими цифрами

позначаються біфункціональні мономери; літерою М та цифрами – модельні

мономери; літерою Р та цифрами – полімери. Сполуки, що обговорюються у

літературному огляді (розділ 1) позначено латинськими цифрами.

У м о в н і п о з н а ч е н н я п о л і м е р і в

№ Полімер Структурна формула Співвідношення ланок

1. Р1

O

O N

H

O

CH2

CH3 H3C

k

n

H3C COOH

n:k= 60:40

2. Р2

O

O N

H

O

CH3 H3C

\*

\*

H3C

n

k

COOH

n:k= 30:70

3. Р3

O

O COOH

\*

H3C

\*

n

\*

4. Р4

O

N

H

COOH

\*

H3C

\*

n

\*

5. P5

O

O O

O

\*

\*

n

k O

O OH

O

O

n:k= 60:40

13

6. Р6

O

O O

O

\*

\*

n

k O

O OH

n:k= 40:60

7. P7

O

O O

O

\*

\*

n

k O

O OH

n:k= 50:50

8. Р8

N

H

O O

O

\*

\*

n

k

COOH

n:k=42:58

9. Р9 O

O

O

O

\*

O

N

H

O

O

n

k

COOH

n:k=66:34

10. Р10 O

O

COOC5H11

\*

O

O

O

O

\*

O

N

H

O

O

n

k

COOH

m

n:k:m=54:28:18

11. Р11

OH

O

O

N

H

O

n

O

N

H

\* O

N

H

k

n:k=75:25

12. Р12

OH

O

O

O

O

n

O

N

H

\* O

N

H

k

n:k=42:58

13. Р13

N

H O

O N

H

O

H2C

O

\*

\*

n

k

COOH

n:k=66:34

14. Р14

O

\*

n

O

\*

k

OH

n:k=92:08

14

15. Р15

O

\*

n

O

\*

k

OH

n:k=33:67

16. Р16

O

\*

n

O

\*

k

OH

O

O

n:k=20:80

17. Р17

O

\*

n

O

\*

k

OH

N

H

O

n:k=67:33

19. Р17’

O

\*

n

O

\*

k

OH

N

H

O

n:k=90:10

20. Р18

O

O

m

O

O

n

O

O

k

OH

n:k:m=21:09:70

21. Р19

O

O

m

O

O

n

N

H

O

k

OH

n:k:m=28:39:33

22. Р20

O

O

m

O

O

n

N

H

O

k

OH

n:k:m=33:32:35

23. Р21

O

O

m

O

O

n

N

H

O

k

OH OMe

OMe

n:k:m=33:36:31

15

24. Р22

O

O

m

O

O

n

N

H

O

k

OH

OMe

OMe

n:k:m=33:39:28

\* - гомополімер

І н ші ум о в н і с к о р о ч е н н я т а п о з н а ч е н н я

АROP - аніонна полiмеризацiя з розкриттям циклу (anionic ring-opening

polymerization)

ATRP - радикальна полiмеризацiя з перенесенням протона (atom transfer radical

polymerization)

LRP - «жива» радикальна полiмеризацiя (living radical polymerization)

OLED – органічний світлодіод (organic light-emitting diode)

RAFT - зворотня приєднувально-фрагментаційна полiмеризацiя з перенесенням

ланцюга (reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization)

ROP - полiмеризацiя з розкриттям циклу (ring-opening polymerization)

RROP - радикальна полiмеризацiя з розкриттям циклу (radical ring-opening

polymerization)

АІБН – 2,2’-азо-біс-ізобутиронітрил

АКХ – акрилоїлхлорид

АСМ – атомна силова мікроскопія

ДГ – дифракційна гратка

ДМСО – N,N-диметилсульфоксид

ДМАП – 4(N,N-диметил)амінопіридин

ДМФА – N,N-диметилформамід

ДЦГК – дициклогексилкарбодіімід

ЕДМА – етиленгліколь диметакрилат

МЕМС – мікроелектронна система

МКХ – метакрилоїлхлорид

ММР – молекулярно-масовий розподіл

Мn - середньочислова молекулярна масса, Da

16

Мw - середньовагова молекулярна масса, Da

ПМР-спектроскопія – спектроскопія ядерного магнітного резонансу на ядрах 1Н

ПНМА – полі(1-нафтил)метакрилат

ПВС – полівініловий спирт

ПВЦ - полівінілциннамат

ПС – полістирол

РК – рідкий кристал

Тскл - температура склування

ТГФ – тетрагідрофуран

ТЕА – триетиламін

УДМА - уретандиметакрилат

УФ - ультрафіолетовий

ФОА – фотоіндукована оптична анізотропія

ЦД – циклодекстрин

17

ВСТУП

Актуальність теми Полімери, що містять у кожній ланці реакційноздатні

функціональні групи, є цікавими для досліджень через можливість їх використання

як прекурсорів для створення різноманітних нано-об`єктів та гібридних структур.

Алкенільні функціональні групи завжди посідали особливе місце завдяки своїй

високій активності і широкому спектру можливих реакцій. Революційним

напрямком розвитку полімерної хімії стало використання клік-реакцій («clickreactions») для постполімеризаційних модифікацій з метою створення складних

функціональних полімерних матеріалів. Полімери з вільними вінілетерними

групами є класичним прикладом сполук, в яких можливе ефективне проходження

тіол-єн/ін клік-реакцій між алкенільними групами синтетичного полімеру та

тіольними функціональними групами біополімерів.

Розташування подвійного зв`язку поряд з карбонільною групою надає ще одну

можливість проведення модифікації властивостей алкен-функціоналізованих

речовин – фотохімічну. Для подвійних зв’язків, спряжених з карбонільною групою,

характерними є реакції цис-транс ізомеризації, циклоприєднання або

фотополімеризації, що призводять до зміни дипольного моменту макромолекул,

зміни показника заломлення речовини та, відповідно, до утворення зшитих

нерозчинних продуктів. Відомим варіантом використання таких матеріалів,

чутливих в УФ-діапазоні, є фоторезистні технології. Класичним полімерним

матеріалом для створення негативних фоторезистів є полівінілциннамат, що на

даний час залишається найбільш широко вживаним матеріалом, який синтезують,

виходячи з полівінілацетату через полівініловий спирт. Тверді плівки, що мають

ділянки з різним коефіцієнтом поглинання та заломленням світла, придатні для

створення дифракційних граток (ДГ), які використовуються для лазерних елементів.

Полімери, фоточутливі в УФ діапазоні, можуть бути використані не тільки для

створення ДГ, але і для інших застосувань, наприклад для запису поляризаційних

голограм, у нейтронній оптиці, орієнтації рідких кристалів.

18

Радикальна полімеризація є найбільш простим методом синтезу полімерів, який

дозволяє одержувати високомолекулярні сполуки з функціональними групами у

кожній ланці. Зважаючи на перспективність функціональних полімерів з вільними

алкенільними групами як матеріалів для іміджингових технологій, ми пропонуємо

новий підхід до створення фоточутливих полімерів – селективну радикальну

полімеризацію мономерів, що містять не менше двох різноактивних подвійних

зв’язків. При цьому головний ланцюг формується за рахунок більш активного

подвійного зв’язку, а менш активні залишаються вільними для подальших

перетворень. Висока концентрація функціональних груп, яка досягається в такому

випадку, створює оптимальні умови для постполімеризаційної модифікації.

Кополімеризація біфункціональних мономерів з мономерами різних класів та в

різних співвідношеннях дозволяє варіювати фізико-хімічні властивості одержуваних

алкен-функціоналізованих матеріалів. Наявність в структурі біфункціонального

мономеру арил-естерного/ариламідного угрупування, здатного до

фотоперегрупування Фріса, надає додаткові можливості використання одержаних

полімерних матеріалів.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну

роботу виконано відповідно до досліджень, які проводяться на кафедрі хімії

високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного

університету імені Тараса Шевченка в рамках держбюджетних тем Кабінету

Міністрів України: № 0194U017898 "Дослідження фотоперетворень, деструкції та

фотостабілізації в композиційних матеріалах на основі нових класів азидів,

інформаційних середовищах та синтетичних полімерах", № 0197U003080

«Модифікація полімерів та їх композитів при використанні сполук з

внутрішньомолекулярним переносом енергії і органічних азидів», теми № 957

“Синтетичні полімерні в`яжучі і протектори та світлочутливі речовини для несрібних

фотоматеріалів”, № 0101U002162 "Розробка теоретичних основ макромолекулярного

дизайну полімерних матеріалів нової генерації", №06БФ037-07 «Полімерні

нанокомпозити, їх компоненти та полікомплекси з унікальними оптичними,

електричними і біологічними властивостями для оптоелектроніки, медицини та

19

екології» та № 01061U005890 "Наноструктурні високомолекулярні сполуки,

композити, їх компоненти та комплекси для застосування в інформаційних і

біотехнологіях та сонячній енергетиці", де автор була як виконавцем, так і

керівником наукових підрозділів, що виконували ці теми.

Мета та задачі досліджень. Метою роботи є розробка наукових і практичних

основ синтезу алкен-функціоналізованих фотоактивних полімерів радикальною

полімеризацією сполук з різноактивними подвійними зв’язками. Такі полімери

мають піддаватися фотоперегрупуванню Фріса під впливом УФ-випромінювання,

що надає перспективу їх використання як матеріалів для оптичних середовищ

різного призначення. Базовими сполуками нами було обрано мономери з групи

арилметакрилатів. Аргументами на користь цієї групи мономерів стали їх доволі

висока активність в умовах ініційованої радикальної полімеризації та наявність

арилестерної функціональної групи як передумови можливості проходження

фотоперегрупування Фріса. Простота синтезу вихідних біфункціональних

мономерів, можливість проведення не лише гомо-, а й кополімеризації з різними

вініловими мономерами, забезпечуть вільне варіювання не лише фотохімічних, але

й фізико-хімічних властивостей матеріалів, що одержуються, у відповідності до

конкретного практичного призначення. З метою одержання розчинних алкенфункціоналізованих полімерів з максимальним виходом шляхом ініційованої

радикальної полімеризації нами варіювалась структура другого

полімеризаційноздатного зв’язку.

Для реалізації поставленої мети вирішувались наступні завдання:

розробити наукові і практичні основи синтезу біфункцiональних мономерiв, що є

феніл/нафтилметакрилатами «несиметричної» будови, в яких один з

полімеризаційноздатних зв’язків завжди є метакрилатним, а другий варіюється.

Для цього: а) визначити коло біфункцiональних мономерiв із принциповою

можливістю переважної (селективної) полiмеризацiї за рахунок метакрилатного

подвійного зв’язку; б) розглядаючи біфункціональний мономер як такий, що

містить групи, потенційно здатні до «самокополiмеризацiї», розрахувати відносні

константи кополiмеризацiї r1 та r2 двох фрагментів з різноактивними подвійними

20

зв’язками для біфункцiональних мономерiв; в) знайти параметри Q та e для

монофункціональних мономерiв, які моделюють метакрилатний, метакриламідний

різного типу заміщення та N-фенілмалеїмідний подвійні зв’язки.

розробити наукові і практичні основи синтезу органо-розчинних алкенфункціоналізованих полімерів ініційованою радикальною полімеризацією

біфункцiональних мономерiв. Для цього: а) узагальнити результати кінетичних

досліджень полімеризаційної здатності біфункцiональних мономерiв в умовах

термо- та фото-ініційованої гомополiмеризацiї в розчинах у присутності

радикального ініціатора; б) визначити вплив присутньої в структурі «базового»

арил(мет)акрилату циклогексенової/малеїмідної/метакриламідної групи на процес

полiмеризацiї (мет)акрилатного подвійного зв’язку; в) визначити фактори, які

впливають на утворення алкен-функціоналізованих органорозчинних

гомополімерів з найбільшими виходами, молекулярними масами та відносно

вузьким молекулярно-масовим розподілом; г) виявити фактори, що сприяють

утворенню алкен-функціоналізованих полімерів при кополiмеризацiї

біфункцiональних мономерiв з мономерами різної активності та полярності.

визначити перспективні напрямки використання полімерів на основі

феніл/нафтилметакрилатів, в структурі яких містяться бічні вільні алкенільні

групи. Для цього: а) дослідити фотохімічні реакції – зшивання за рахунок

димеризації або полiмеризацiї, а також фотоперегрупування Фріса як ті реакції, що

визначатимуть ці напрямки; б) перевірити алкен-функціоналізовані полімери, в

яких фотоперегрупування Фріса призводить до зміни показника заломлення, як

поляризаційно-чутливі в УФ-області оптичні середовища; в) розкрити перспективи

застосування подібних матеріалів як полімерних фотоорієнтантів рідких кристалів;

вивчити фото- та фізико-хімічні аспекти механізму їх фотоорієнтуючої дії.

Об’єкт дослідження – методи синтезу полімерів з вільними термо- та фотоактивними подвійними зв’язками в складі тетрагідрофталімідної/малеїмідної/

метакриламідної груп в бічних ланцюгах, закономірності їх радикальної ініційованої

гомо- та кополiмеризацiї.

Предмет дослідження – біфункціональні мономери з різноактивними подвійними

21

зв’язками, модельні монофункціональні мономери, алкен-функціоналізовані гомота кополімери. Фотохімічні перетворення синтезованих алкен-функціоналізованих

полімерів; фотоорієнтуюча здатність, механізм фотоорієнтуючої дії феніл- та

нафтил-вмісних поліметакрилатів з тетрагідрофталімідними, малеїмідними,

метакрилатними та метакриламідними бічними групами; оптичні середовища для

створення дифракційних граток.

Методи дослідження: УФ-,

1Н ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія з Фур`є

перетворенням, поляризаційна УФ-спектроскопія, дилатометрія, диференційна

скануюча фотокалориметрія, тонкошарова хроматографія, гель-проникна

хроматографія, диференціальна скануючи калориметрія, нуль-еліпсометрія, атомна

силова мікроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів. Представлена робота є першим

цілісним дослідженням, яке розвиває уявлення про радикальну полімеризацію

біфункцiональних мономерiв - диметакрилоїльних похідних амінофенолів або

амінонафтолів; тетрагідрофеніл- та тетрагідронафтилметакрилатів, а також малеїмідофенілметакрилатів як про процес, що відбувається за переважної участі більш

активного полімеризаційноздатного подвійного зв’язку.

1. Вперше здійснено дизайн біфункцiональних мономерiв, що є феніл/нафтил-

(мет)акрилатами «несиметричної» будови, в яких один з полімеризаційноздатних

зв’язків завжди є (мет)акрилатним, а другий варіюється. Важливим елементом

структури є ароматичне «ядро», що забезпечує молекулі мономеру достатню

жорсткість що унеможливлює небажані реакції циклополiмеризацiї та надає

одержуваним полімерним продуктам, що містять арилестерні/ариламідні групи

фотохімічну активність при дії світла середньої УФ-області. Розроблено прості

методики синтезу біфункцiональних метакрилових мономерiв з

тетрагідрофталімідними, малеїмідними та метакриламідними групами.

2. Вперше оцінено можливість селективності при полiмеризацiї за участю більш

активного метакрилатного зв’язку у присутності другого алкенільного фрагменту та

вивчався ймовірний вплив присутньої в структурі арилметакрилату

циклогексенової/малеїмідної/метакриламідної групи на зміну кінетики процесу.

22

3. Вперше показано, що радикальна термоініційована полiмеризацiя біфункціональних мономерiв – імідофеніл/нафтилметакрилатів - є складним процесом, в

якому беруть участь як більш активний метакрилатний подвійний зв'язок, так і

подвійний зв'язок в складі тетрагідрофталімідної, малеїмідної або метакриламідної

груп. Вперше показано, що для тетрагідрофталімідвмісних мономерiв при

підвищенних температурах можливим є утворення зшитих продуктів. Доведено

складність впливу малеїмідного замісника – здатність незаміщеного або монометилзаміщеного малеїнового фрагменту до кополiмеризацiї призводить до зшивання

утворюваних макроланцюгів, а моно- та дизаміщених малеїмідів до участі в

реакціях передачі і обриву ланцюга.

4. Вперше показано, що синтез алкен-функціоналізованих полі(феніл/

нафтилметакрилатів) з малеїмідними або тетрагідрофталімідними бічними групами

можна здійснювати радикальною фотоініційованою полімеризацією при кімнатній

температурі та за умов, що виключають пряму фотоактивацію біфункціонального

мономеру.

5. Вперше процес кополiмеризацiї біфункцiональних мономерiв із мономерами

різної активності та полярності розглядався як терполiмеризацiя; показано, що

кополімеризацією біфункцiональних мономерiв з мономерами різної полярності

можна синтезувати кополімери з вільними подвійними зв’язками різного типу у

бічних ланцюгах; доведено, що термоініційована кополiмеризацiя малеїмідо- та

цитраконілімідофенілметакрилатів з N-вінілпіролідоном у ДМФА без додавання

ініціатору дає можливість синтезувати кополімери з вільними метакрилатними

подвійними зв’язками; реакція радикальної кополiмеризацiї біфункцiональних

мономерiв з різноактивними метакрилатним та метакриламідним подвійними

зв’язками із стиролом у розчині ДМФА проходить лише за участі метакрилатних груп

при відносно невеликих ступенях конверсії (максимально до  30 мас.%) та при

двократному надлишку стиролу у вихідній мономерній суміші.

6. Вперше доведено визначальну роль фотоперегрупування Фріса у виникненні

фотоіндукованої оптичної анізотропії (ФОА) в результаті опромінення лінійнополяризованиим УФ-світлом плівок алкен-функціоналізованих феніл/нафтил-

23

метакрилатів; показано, що фотозшивання бічних алкенільних груп призводить до

закріплення такого порядку та стабілізації наведеної анізотропії.

Практичне значення одержаних результатів. Полімери з

реакційноздатними функціональними групами мають велике практичне значення

через можливість їх використання як прекурсорів для створення складних гібридних

структур за рахунок так званої «постполімеризаційної модифікації». Внесок

представленого дослідження полягає у розробці методології синтезу алкенфункціоналізованих полімерів, які в кожній ланці містять алкенільні групи різного

заміщення. Показано, що запропоновані полімери під дією УФ-опромінення здатні

також до генерації вільних гідроксильних та/або аміногруп. Утворюваним

структурам можна надавати додаткової стабільності, «фіксуючи» їх термо- та

фотозшивкою вільних алкенільних груп.

Мономери з кількома полімеризаційноздатними групами різної активності,

жорстким ароматичним «ядром», що має хоча б одне ариламідне/арилестерне

угрупування, в якому може відбутися фотоперегрупування Фріса, відкрили цілий

клас нових базових речовин для синтезу поляризаційно-чутливих полімерних

матеріалів. Створено полімерні середовища для фотоорієнтації рідких кристалів,

запропоновано матеріали для дифракційних граток, що підтверджено патентами

України.

ВИСНОВКИ

Такимчиномстворенонауковііпрактичніосновисинтезуновихалкенфункціоналізованихфотоактивнихполімеріврадикальноюполімеризацією

біфункціональнихмономерівдиметакрилоїльнихпохіднихамінофенолів

амінонафтолівтетрагідрофенілнафтилметакрилатівтамалеїмідофенілметакрилатіврозвинутоуявленняпрорадикальнуполімеризаціютаких

біфункціональнихмономерівякпропроцесщоможевідбуватисяселективно

Впершезапропонованоконцепціюдизайнумономерівзрізноактивними

подвійнимизв’язкамирадикальноюполімеризацієюякихможнасинтезуватинові

алкенфункціоналізованіфотоактивніполімериРозробленопростітанадійні

методикисинтезуметакриловихмономерівзтетрагідрофталіміднимималеїмідними

таметакриламіднимигрупами

Впершепроведенооцінкуможливостіселективноїполімеризаціїтаких

біфункціональнихмономеріввосновуякоїпокладенорозрахуноквідносних

константкополімеризаціїдлявідповіднихпармонофункціональниханалогівта

визначеннямиттєвогоскладукополімерівостанніх

Доведенощонапочатковійстадіїгомополімеризаціїтетрагідрофталімідта

дифенілмалеїмідвміснихфенілнафтилметакрилатівпроцесвідбувається

селективно–заучастюлишеметакрилатноїгрупиПоказанощоувипадку

селективноїгомополімеризаціїметакрилоїламінотетрагідрофенілта

малеїмідофенілметакрилатівзначеннясумарнихконстантКсумрозрахованихдля

початковоїстадіїмасконверсіїмономеруєодногопорядкуувипадку

відсутностіселективностізначенняКсумзростаємайженапорядок

Доведенощоприполімеризаціїбіфункціональнихмономерівякі

проявляютьлишечастковуздатністьдоселективноїполімеризаціїутворюються

полімерніпродуктифункціоналізованіалкенільнимигрупамиобохтипівїх

співвідношеннянапочатковійстадіїполімеризаціївизначенезаданимиПМРспектроскопіїкорелюєзтеоретичнимиоцінками

Наприкладіметакрилоїламінофенілметакрилатівдоведенощозростання



ступеняучастідругогоменшактивногозв’язкувпроцесіполімеризаціїпризводитьдо

конверсійноїзалежностізначень





та



одержуванихполімернихпродуктів

Доведенощоздатністьнезаміщеногоабометилзаміщеногомалеїнового

метакриламідногофрагментівдокополімеризаціїзметакрилатнимпризводитьдо

зшиванняутворюванихмакроланцюгівамонотадизаміщеноїмалеїмідної

метилтетрагідрофталімідноїгрупдоучастівреакціяхпередачііобривуланцюга–

дозниженнямолекулярнихмастарозширенняММРутворюванихполімерів

Показанощосинтезалкенфункціоналізованихполіфенілнафтилметакрилатівзмалеїміднимиаботетрагідрофталіміднимибічнимигрупамиможна

здійснюватирадикальноюфотоініційованоюполімеризацієюзаумовщо

виключаютьпрямуфотоактиваціювихідногобіфункціональногомономеру

Запропонованопідхідзаякимкополімеризаціябіфункціонального

мономерузіншиммономеромрозглядаєтьсяяктерполімеризаціяДоведенощо

ініційованоюрадикальноюкополімеризацієюбіфункціональнихмономерівз

мономерамирізноїполярностіможнасинтезуватикополімерифункціоналізовані

подвійнимизв’язкамирізноготипу

Визначенощопривідносноневеликихступеняхконверсіїдомас

радикальнакополімеризаціябіфункціональнихмономерів–

метакрилоїламінофенілнафтилметакрилатівізстироломурозчиніДМФАпри

двократномунадлишкустиролуувихідніймономернійсумішівідбувається

селективнолишезучастюметакрилатнихгрупПоказанощокополімеризація

малеїмідотацитраконілімідофенілметакрилатівзвінілпіролідономуДМФАза

відсутностіініціаторупроходитьзутвореннямкополімерівзвільними

метакрилатнимигрупами

ДоведенощосамефотоперегрупуванняФрісаєфотохімічноюреакцієюза

рахунокякоївиникаєфотоіндукованаоптичнаанізотропіяповерхніплівокалкенфункціоналізованихфенілнафтилметакрилатівпіддієюопроміненнялінійнополяризованиимУФсвітломпоказанощофотозшиваннябічнихалкенільнихгруп

призводитьдостабілізаціїфотонаведеноїанізотропії