

Əlyazması hüququnda

KAZIM QAFAR OĞLU QULİYEV

**FUNKSIONALƏVƏZLİ
VİNİLFENİLTİKLOPROPANLARIN SİNTEZİ
VƏ POLİMERLƏŞMƏSİ**

2304.01 – Makromolekullar kimyası

Kimya elmləri doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2013

На правах рукописи

КАЗЫМ ГАФАР ОГЛУ ГУЛИЕВ

**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ
ВИНИЛФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ**

2304.01 – Химия макромолекул

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации
на соискание ученой степени доктора химических наук

Баку – 2013

Работа выполнена в Институте Полимерных Материалов
Национальной Академии Наук Азербайджана

Научный консультант: Член-корр. НАНА,
доктор химических наук, профессор
А.М.Гулиев


Официальные оппоненты: д.х.н., проф. **Б.А.Мамедов**
д.х.н. **Р.В.Алиева**
д.х.н. **Ш.М.Мамедов**

Ведущая организация: Бакинский Государственный Универ-
ситет кафедры «Химия высокомоле-
кулярных соединений»

Защита состоится «_17_» 01_ 2014 г. в _____ часов на заседании
Диссертационного Совета Д01.021 при Институте Химических
Проблем им. Акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана по адресу: Баку,
AZ 1143, проспект Г.Джавида, 29.
E-mail: itpcht@itpcht.ab.az

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
Химических Проблем им. Акад. М.Ф.Нагиева

Автореферат разослан «__» _____ 2013 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета
кандидат химических наук, с.н.с.  **С.А.Алиева**

Kazim Gafar oglu Guliyev
SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED
VINYLPHENYLCYCLOPROPANES

SUMMARY

In the dissertation work the systematic investigation in the field of synthesis and polymerization and also copolymerization of cyclopropane-containing new styrene monomers with the aim of development of functional polymers possessing special properties has been carried out. As a result of electrophilic addition of ethoxycarbonyl carbene generated by catalytic decomposition of ethyldiazoacetate to p-divinylbenzene there has been prepared the mixture of stereoisomer ethers of vinylphenylcyclopropanecarboxylic acids by the subsequent conversion of which carboxy-, hydroxymethyl-, alkoxy-carbonyl-, alkoxy-methyl-, carboxamide- and other derivatives of vinylphenylcyclopropane (VPC) have been synthesized. The analogous reaction of cyclopropanation has been also carried out with dichlorocarbene.

The radical polymerization of the synthesized monomers has been carried out. By the spectral, chemical and chromatographical analyses, turbidimetric and potentiometric titration the composition and structure of the initial monomers and polymers prepared on their basis have been established. The influence of nature of functional groups on reactivity of the synthesized monomers has been shown.

It has been carried out the joint polymerization of the synthesized monomers with various comonomers: styrene, methylmethacrylate, maleic anhydride. It has been shown that the copolymerization with maleic anhydride is completed by formation of copolymers of equimolar composition.

The photo- and thermal-conversion of the synthesized polymers has been investigated and it has been shown that the polymers of functionally substituted vinylphenylcyclopropanes show high thermal stability and high photosensitivity in comparison with polystyrene.

On the basis of epoxy-substituted VPC and maleic anhydride the self-curing copolymers have been prepared.

It has been revealed that the prepared polymers possess photosensitivity and allow their using at making of photoresists of negative type. The polymers on the basis of chloro-substituted VPC show optical transparency and self-extinction.

Sifariş № 122, Şərti ç.v. 3.
Kağız formatı 60*84^{1/16}. Tiraj 150.

Sumqayıt Dövlət Universitetinin mətbəəsində

Çap olunmuşdur.

Sumqayıt şəhəri, 43-cü məhəllə

Kazım Qafar oğlu Quliyev

FUNKSIONALƏVƏZLİ VINİLFENİLTİKLOPROPANLARIN SİNTEZİ VƏ POLİMERLƏŞMƏSİ

Xülasə

Təqdim olunan dissertasiya işində xüsusi təyinatlı funksional polimerlər almaq məqsədilə yeni tsiklopropanərkibli stirool monomerlərinin sintezi və polimerləşməsi sahəsində sistemli şəkildə tədqiqatlar aparılmışdır. Etildiazoasetatın katalitik parçalanmasından alınan etoksikarbonilkarbenin p-divinilbenzola elektrofil birləşməsi nəticəsində stereoizomer qarışığı şəklində vinilfeniltsiklopropankarbon turşusunun efirləri sintez edilmiş və müxtəlif çevrilmələr əsasında vinilfeniltsiklopropanın (VFT) karboksi-, hidrosimetil-, alkoksikarbonil-, alkoksimetil, karboksamid- və digər törəmələri alınmışdır. Analoji tsiklopropanlaşma reaksiyası dioxokarbonilə də aparılmışdır.

Sintez olunmuş monomerlərin polimerləşməsi həyata keçirilmişdir. Spektral, kimyəvi və xromatoqrafik analiz metodlarının, turbidimetrik və potensiometrik titrləmə üsullarının köməyi ilə sintez olunmuş monomerlərin və onların əsasında alınan polimerlərin tərkib və quruluşları müəyyən edilmişdir. Funksional qrupların təbiətinin sintez edilmiş monomerlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətinə təsiri müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş monomerlərin müxtəlif monomerlərlə (stirool, malein anhidridi, metilmetakrilat) birgəpolimerləşməsi aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, malein anhidridi ilə sopolimerləşmə prosesi aralıq donor-akseptor tipli komplekslərin alınması ilə müşayiət olunur və ekvimolyar tərkibli birgəpolimerlərin alınması ilə başa çatır.

Sintez olunmuş polimerlərin foto- və termoçevrilmələri tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, funksionaləvəzli vinilfeniltsiklopropaların homo- və sopolimerləri polistirola nisbətən yüksək termiki davamlılığa və fotohəssaslığa malik olurlar.

Müəyyən edilmişdir ki, fotohəssaslığa malik bu polimerlərdən neqativ xarakterli fotorezistlərin, etoksikarbonil- və xlorəvəzli VFT-dan optiki şəffaf materialların hazırlanmasında istifadə oluna bilərlər. Funksionaləvəzli VFT-dan alınmış homo- və birgəpolimerlərin yüksək plastikliyə malik olmaları onlardan kiçikqabaritli tökmə üsulu ilə hazırlana bilən yüksək istismar xassələrinə malik xlorəvəzli VFT-dan isə yanmaz və öz-özünə sönmə məmulatların hazırlanmasında istifadə etmək olar.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. На современном этапе развития химии полимеров и полимерных материалов особое внимание уделяется созданию материалов, способных проявлять одновременно несколько специфических свойств, таких как повышенная адгезия, токо- и морозостойкость, способность к образованию трехмерной сетчатой структуры в результате воздействия на них УФ-лучами или электронным пучком. Полимеры как универсальные материалы могут быть применены в различных отраслях техники для решения нетрадиционных, в то же время важнейших проблем. В частности, некоторые полимеры используются в химии и химической технологии в качестве покрытий и пленочных материалов, в медицине в качестве биологически и физиологически активных веществ, в микроэлектронике в качестве фото- и электронорезистов и т.д. Общим для всех этих полимеров является то, что для решения проблемы недостаточно только сопротивление их внешнему воздействию, но и необходимо взаимодействие с ним. А это возможно лишь в случае наличия в макромолекулах этих полимеров функциональных групп. Среди огромного количества высокомолекулярных соединений функциональные полимеры, макромолекулы которых содержат реакционноспособные функциональные группы, занимают отдельное место. Решение проблемы создания функциональных полимеров можно осуществить либо функционализацией полиолефинов, либо путем изготовления полимерных смесей, где отдельные компоненты этой смеси хорошо совместимы (а это возможно, когда один из компонентов содержит функциональную группу или в случае использования компатибилизаторов). Альтернативным способом создания функциональных полимеров (наиболее перспективным) является синтез новых функциональнозамещенных виниловых мономеров и их полимеризация общепринятыми способами, а также сополимеризация с другими виниловыми мономерами. Особый интерес в качестве новых мономеров представляют функциональнозамещенные *n*-циклопропилстиролы, региоселективная полимеризация которых приводит к получению функциональнозамещенных полистиролов.

Проявляемый интерес к таким мономерам обусловлен тем, что на их основе полученные полимеры могут быть успешно применены в радиоэлектронике, голографии, медицине, микроэлектронике и др. областях техники. Этим связано то, что разработка эффективных методов синтеза полимеров с функционально-активными группами являет-

ся одной из актуальных проблем полимерной химии.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института Полимерных Материалов НАН Азербайджана (№ Госрегистрации 0195Az00407, 0197Az00261, 0102Az00040, 0106Az01113).

Цель и задача работы. Целью данной работы является разработка методов синтеза функциональнозамещенных циклопропансодержащих стирольных мономеров с определенной структурой, выявление связи между их строением и реакционной способностью в радикальных реакциях присоединения и полимеризации, получение функциональных полимеров, содержащих в макромолекулах циклопропановые группы в качестве боковых привесок. Неотъемлемой частью работы также являлось выявление механизма изучаемых процессов и нахождение возможных областей применения полученных продуктов.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

– Синтез новых карбокси- и гидроксиметилзамещенных циклопропилстиролов и их производных, осуществление их радикальной гомополимеризации и изучение кинетических особенностей процесса, выяснение взаимосвязи между структурой мономеров и реакционной способностью в радикальной полимеризации, проведение исследования по получению на базе синтезированных мономеров новых сополимеров, изучение комплексообразования между сомономерами и влияние его на структуру образующихся сополимеров, изготовление на основе полученных полимеров новых фото- и электроночувствительных материалов и испытание их в качестве резистов для микроэлектроники, исследование физико-механических, теплофизических и других свойств полученных полимеров и композиций на их основе, выявление эффективных и перспективных путей использования полученных полимерных композиций, аддуктов, гомо и сополимеров в различных областях промышленности и техники.

Методы исследования. Для анализа состава и химической структуры, а также свойств синтезированных мономеров и полученных на их основе гомо- и сополимеров, а также изготовленных композиций был использован широкий набор современных методов исследования: ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопия, дифференциальный термический анализ, термогравиметрический анализ, физико-механические, теплофизические испытания и т.д.

Научное направление. Разработка научных основ получения новых функциональных полимеров с циклопропановыми группами и

72. К.Г.Гулиев, С.Б.Мамедли, А.М.Гулиев. Синтез циклопропансодержащих сополимеров в качестве фоточувствительных материалов. // Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, Россия, 2011, с. 176.
73. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Ц.Д.Гулвердашвили и др. Аддукт реакции 2-этоксикарбонил-п-циклопропилстирола с тиофенолом в качестве противоизносной присадки к смазочным маслам. // Akad. Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Resp. elmi konfransı məruzələrin təzisləri, Bakı, 2012, s.46
74. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, А.М.Гулиев. Сополимеризация некоторых функциональнозамещенных циклопропилстиролов со стиролом. // «Функциональные мономеры и полимеры» (Сборник трудов ИПМ НАН Азербайджана), Sumqayıt, Bilik, 2012, с. 168-175.
75. К.Г.Гулиев. Синтез и полимеризация глицидиловых эфиров карбокси- и гидроксиметилзамещенных 1-(п-винилфенил)циклопропанов. // «Функциональные мономеры и полимеры» (Сборник трудов ИПМ НАН Азербайджана), Sumqayıt, Bilik, 2012, с. 94-103.
76. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, А.Т.Алыев, А.А.Нагиева, Е.С.Абдуллаева. Сополимеризация 1-(п-винилфенил)-2-амидов циклопропанкарбоновой кислоты с метилметакрилатом. // Азерб. хим. журн., 2012, № 2, с. 88-91.
77. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Р.В.Джафаров, А.Т.Алыев, А.А.Нагиева, Синтез сополимера на основе п-(2-этоксиметил)-циклопропилстирола и малеинового ангидрида. / Тезисы Междунар. научно-техн. конф. "Полимерные композиты и трибология" (Поликомтриб-2013), 2013, Беларусь, с. 225.
78. К.Г.Гулиев, А.М.Алиева, А.М.Гулиев. Синтез негативного фоточувствительного поли(п-винилфенил)циклопропилметилциннамата // Akad. A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransı məruzələrin təzisləri, Sumqayıt, 2013, s. 70-71.
79. К.Г.Гулиев, А.М.Алиева, А.М.Гулиев. Синтез и полимеризация (п-винилфенил)циклопропилметилциннамата. // Журн. прикл. химии, 2013. Т. 86. Вып. 1, с. 101-104.

- нилфенил)циклопропанов. // Журн. структурн. химии, 2009, № 4, Т. 50, с. 720-722.
62. K.G.Guliyev, A.M.Guliyev, S.B.Mamedli. Synthesis of photosensitive polymers on the basis of 2-carboxyparacyclopropylstyrene. // Novation – period. scientific Journal, Kutaisi, 2010, N 7, p. 66-70.
63. K.G.Guliyev, S.B.Mammedli, A.M.Guliyev. New photosensitive transparent cyclopropane containing polymers. // The International Polymer Fibre Conference, 2010, p. 43.
64. К.Г.Гулиев, С.Б.Мамедли, А.М.Гулиев. Синтез и свойства циклопропансодержащих оптически прозрачных полимеров. // Журн. прикл. химии, 2010, Т. 83, Вып.11, с. 2020-2023.
65. К.Г.Гулиев, А.М.Гулиев, С.Б.Мамедли. Синтез и свойства сополимеров п-(2-метоксиметил)циклопропилстирола с 2,3-диметилбутадиеном-1,3. // Промышленное производство и использование эластомеров, 2011, № 1, с. 23-26.
66. К.Г.Гулиев, А.М.Гулиев, С.Б.Мамедли. Синтез и свойства сополимеров пара-(2-гидроксиметил)циклопропилстирола с 2,3-диметилбутадиеном-1,3. // Аз. хим. журн., 2011, № 1, с. 83-87.
67. К.Г.Гулиев. Синтез и свойства функциональнозамещенных полициклопропилстиролов. // Химические проблемы. 2011, № 2, с.194-203.
68. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, А.Т.Алыев и др. Сополимеризация 1-(п-винилфенил)-2-ацетилциклопропана с метилметакрилатом. // Akad. T.N.Şaxtaxtinskini 85 illik Yubileyinə həsr olunmuş Resp. elmi konfransı, Bakı, 2011, s.195.
69. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Ф.И.Гусейнова, А.М.Гулиев. Сополимеризация 2-метоксиметил-1-(п-винилфенил)циклопропана с метилметакрилатом. // Сборник научных трудов «Пластмассы со специальными свойствами», Санкт-Петербург, 2011, с. 126-128.
70. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Р.В.Джафаров и др. Синтез и свойства сополимеров на основе 1-(п-винилфенил)-2-ацетилциклопропана со стиролом. // Межд. научно-техн. конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2011), Гомель, Беларусь, 2011, с. 77-78.
71. К.Г.Гулиев. Сополимеризация п-(2-гемдихлор)циклопропилстирола с метилметакрилатом и свойства полученных сополимеров. // ЖПХ, 2011, Т. 84, Вып. 12, с. 2030-2033.

на их основе фото- и электронорезистов с улучшенными литографическими и прочностными свойствами.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что в свободнорадикальную полимеризацию были вовлечены новые мономеры – *n*-(2-функциональнозамещенные)циклопропилстиролы, в результате полимеризации которых образуются полимеры, имеющие полистирольную структуру, содержащие в ароматическом ядре различные по природе функциональные группы у циклопропанового кольца. Установлено протекание полимеризации только за счет раскрытия C=C-связи молекулы мономеров.

Выявлено влияние функционального заместителя на реакционную способность мономера и показано, что эффективность процесса полимеризации этих мономеров возрастает с введением в циклопропановое кольцо заместителей, обладающих –J-эффектом. Обнаружен эффект «передачи» влияния функционального заместителя, находящегося у циклопропанового кольца, на реакционную способность C=C двойной связи через трехуглеродный цикл и фенильное ядро.

Осуществлена сополимеризация *n*-(2-функциональнозамещенных) циклопропилстиролов со стиролом, алкилакрилатами, диенами и с малеиновым ангидридом. Показано, что циклопропилстиролы проявляют более высокую реакционную способность по сравнению со стиролом. Изучено влияние комплексообразования на процесс сополимеризации и выявлен его вклад в процесс.

Практическая ценность. Разработан метод получения полимеров из функционализированных циклопропилстирольных мономеров и материалов на их основе, обладающих хорошими пленкообразующими свойствами и чувствительностью к различным видам излучения, а также прозрачностью и высокими прочностными показателями.

Разработаны полимерные резисты негативного характера с рекомендацией для использования их в технологии электронолитографических процессов при изготовлении интегральных микросхем.

Показана возможность использования сополимеров с малеиновым ангидридом в качестве отвердителя эпоксидной смолы.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 36 статей, 39 тезисов докладов и получено 4 авторских свидетельства. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на: Республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям (Сумгайыт, 1986); Республиканской конференции моло-

дых ученых химиков (Баку, 1986); IV Всесоюзной конференции по химии карбенов (Москва, 1987); IV Всесоюзной конференции «Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов» (Тула, 1987); Всесоюзной конференции «Радикальная полимеризация» (Горький, 1989); I Азербайджано-Турецком Симпозиуме по полимерам (Баку, 1991); II Турецко-Азербайджанском Симпозиуме по полимерам (Анкара, 1992); II, III, V, VI и VII Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции (Баку, 1996, 1998, 2002, 2005, 2009 гг.); II и III Международной конференции «Тонкий органический синтез и катализ» (Баку, 2002 и 2005); Conference “Compounds and materials with specific properties” (Tbilisi, 2007); Научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, 2011); Международной конференции «Пластмассы со специальными свойствами» (Санкт-Петербург, 2011); конференции «Органические реагенты и аналитической химии» (Баку, 2009); конференции “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” (Сумгайыт, 2009); International Polymer Fibre Conference (2010); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 318 страницах компьютерного текста, содержит 45 рисунков и 47 таблиц. Список литературы насчитывает 321 наименование.

Работа состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы. Литературный обзор посвящен анализу результатов исследований по проблеме получения функциональных полистиролов путем полимеризации и сополимеризации функциональнозамещенных стиролов и модификации полистирола различными модифицирующими агентами. В главе 2 обсуждены результаты исследований радикальной полимеризации и сополимеризации функциональнозамещенных циклопропилстирольных мономеров. Глава 3 посвящена синтезу, полимеризации и сополимеризации глицидиловых эфиров карбокси- и гидроксиметилзамещенных винилфенилциклопропанов. В главе 4 рассматриваются вопросы синтеза, полимеризации и сополимеризации амидов винилфенилциклопропанкарбоновых кислот и алкоксикарбонилзамещенных винилфенилциклопропанов. В 5 главе диссертации обсуждаются результаты синтеза, гомо- и сополимеризации *пара*-хлорциклопропилзамещенных стиролов. В 6 главе рассматриваются особенности замещенных винилфенилциклопропанов и их полимеров

51. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Т.Н.Гусейнова. Сополимеризация 1-(*p*-винил-фенил)-2-амидов циклопропанкарбоновой кислоты со стиролом. // Азерб. хим. журн., 2008, №1, с.94-97.
52. K.G.Guliyev, A.M.Guliyev, A.A.Efendiyev. Copolymerization of 2-glycidoxycarbonyl-1-(*p*-vinylphenyl)cyclopropane with maleic anhydride and characteristics of the obtained products. // Processes of petrochemistry and oil refining, 2008, № 2, p. 70-78.
53. K.G.Guliyev, S.B.Məmmədli, A.M.Quliyev. Tsiklopropantərkibli elastomerlərin sintezi. //M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans. mater., Bakı, 2008, c. 160.
54. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Ф.И.Гусейнова, Т.Н.Гусейнова. Сополимеризация 2-замещенных *p*-циклопропилстиролов с метилметакрилатом. // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки, 2008, № 3, с.213-215.
55. К.Г.Гулиев. Синтез, полимеризация и сополимеризация 2-формил-1-(*p*-винилфенил)циклопропана со стиролом. // Журн. прикл. химии, 2008, т. 81, вып. 4, С.636-639.
56. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, С.Б.Мамедли. Сополимеризация 2-алкоксиметил-1-(*p*-винилфенил)циклопропана со стиролом. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2009, Т.10, № 2, С.183-186.
57. К.Г.Гулиев, С.Б.Мамедли, А.Т.Алыев. Сополимеризация 2-ксиметилзамещенного парацклопропилстирола с 2,3-диметилбутadiеном-1,3. // VII Бакинская Межд. Мамедалиевская конфер. по нефтехимии, посв. 80-летию ИНХП, 2009, с. 254.
58. K.G.Guliyev, Ə.T.Aliyev, A.Ə.Nağıyeva, S.B.Məmmədli. 2-(*p*-vinilfenil)-1-amidotsiklopropan və onun N-törəmələrinin fotokimyəvi və texniki polimerləşməsi. // Azərbaycan kimya jurnalı. 2009, №2, s.92-97.
59. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Ф.И.Гусейнова, Т.Н.Гусейнова. Сополимеризация 2-метоксиметил-1-(*p*-винилфенил)циклопропана с малеиновым ангидридом. // Мат. конф. «Органические реагенты в аналитической химии», посв. 95-летию юбилею проф. А.А.Вердизаде, Баку, 2009, с. 83-84.
60. К.Г.Гулиев. Новые прозрачные циклопропансодержащие полимеры. // Пласт. массы, 2009, №9, с.25-27.
61. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, А.М.Гулиев, С.Б.Мамедли. Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-замещенных-1-(*p*-ви-

40. К.Г.Гулиев, С.Б.Мамедли, Р.В.Джафаров и др. Синтез и радикальная сополимеризация *n*-(2-глицидоксиметил)циклопропилстирола с малеиновым ангидридом. // VI Bakı Beyn. Mətmədəliyəv konfr. (100 illik), 2005, с. 164.
41. К.Г.Гулиев. Синтез и инфракрасные спектры стереоизомеров некоторых 2-замещенных *n*-(винилфенил)циклопропанов. // Журнал структурной химии, 2005. Т. 46, № 3, с. 550-553.
42. К.Г.Гулиев. Синтез и полимеризация алкоксизамещенных циклопропилстиролов. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2005, № 3, с. 71-74.
43. К.Г.Гулиев. Синтез и полимеризация эфиров 2-карбоксизамещенных *n*-циклопропилстирола. // Азерб. хим. журн., 2006, № 2, с. 91-95.
44. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, А.М.Гулиев. Фоточувствительность полимеров на базе эпоксизамещенных винилфенилциклопропанов. // ЖПХ, 2006. Т. 79, вып.3, с.497-500.
45. К.Г.Гулиев. Синтез самосшивающегося сополимера на основе 2-глицидилоксиметил-1-(*n*-винилфенил)циклопропана и малеинового ангидрида. // Журн. прикл. химии, 2006. Т. 79. Вып. 8, с. 1359-1362.
46. К.Г.Гулиев, Н.Я.Ищенко, А.М.Гулиев. Синтез и полимеризация циклопропилстирола и его моно- и гемдихлорпроизводных. // Пласт.массы, 2006, №12, с.25-27.
47. K.G.Guliyev, A.M.Guliyev. Study of tribochemical processes of modified new optical cyclopropane containing polymers. // Conference "Compounds and Materials with specific Properties", Georgia, Tbilisi, 2007, p. 51.
48. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, А.М.Гулиев. Синтез и свойства эпоксисодержащих полициклопропилстиролов. // Высокомолек. соед., Б, 2007, т. 4, № 8, с. 1577-1581.
49. K.G.Guliyev, S.B.Məmmədli, A.Ə.Nağiyeva və b. 2-(*n*-Vinilfenil)tsiklopropankarbon turşusunun amidi və onun N-etil, N,N-dietil törəmələrinin radikal polimerləşməsi. // AMEA-nın m/ü H.Əfəndiyevin 100 illiyinə həsr olunmuş elmi konfrans, 2007, s. 257.
50. К.Г.Гулиев, Н.Я.Ищенко, А.А.Нагиева, С.А.Агаева. Модификация ЭД-20 эпокси-и циклопропансодержащими соединениями. // Пласт.массы, 2007, №7, с.22-24.

и сополимеров, а также возможные пути их практического применения. В экспериментальной части работы (глава 7) описываются методики синтеза и анализа мономеров, полимеров и сополимеров, приводятся физико-химические и литографические характеристики получаемых полимеров и композиций.

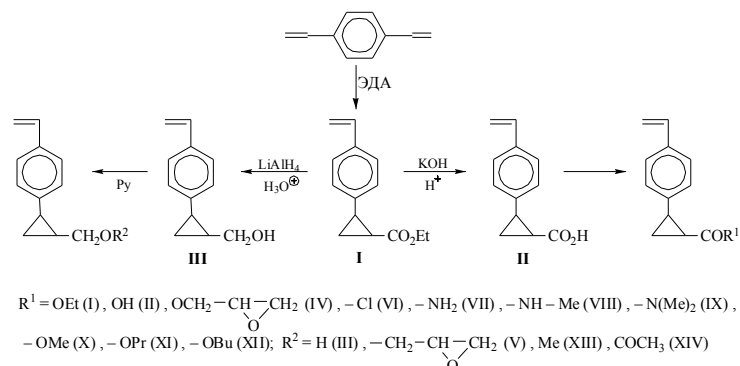
Основное содержание работы

В качестве исходных мономеров были синтезированы *n*-(2-функциональнозамещенные) циклопропилстиролы, содержащие винильные группы и трехчленный цикл. Выбор подобного рода соединений был обусловлен тем, что наличие циклопропанового кольца и двойной связи в различных положениях фенильного ядра в сочетании с функциональноактивными заместителями позволяет ожидать осуществления процесса полимеризации в двух направлениях.

Безусловно, протекание процесса в том или другом направлении зависит от условий полимеризации. Однако, в определенных условиях не исключено участие в полимеризации одновременно винильной и циклопропановой групп. В то же время, наличие в *para*-положении ароматического ядра различных по своей природе функциональных заместителей в сочетании с трехчленным циклом, а также их стереохимические особенности позволяют выявить влияние ряда факторов на ход изучаемых реакций. И, наконец, благодаря специфичности строения отдельных фрагментов в синтезированных и в высокомолекулярных соединениях, полученные продукты могли бы проявлять ряд практически ценные свойства и применяться в различных отраслях науки и техники, в том числе и в микроэлектронике в качестве фото- и электроночувствительных материалов.

Синтез и полимеризация *n*-(2-карбокси- и гидроксиметилзамещенных)циклопропилстиролов и их производных

Реакцией взаимодействия этилдиазоацетата (ЭДА) с *n*-дивинилбензолом был синтезирован *n*-(2-этоксикарбонилзамещенный)циклопропилстирол. Затем в результате последующих его превращений были получены карбокси- и гидроксиметилзамещенные циклопропилстиролы и их производные:



Реакция ЭДА с *n*-дивинилбензолом проводилась как в растворе бензола, так и в его отсутствии с использованием при этом трех-, а в иной раз и четырехкратного избытка *n*-дивинилбензола. Небольшая скорость прибавления ЭДА, а также использование избытка *n*-дивинилбензола позволили снизить возможность образования побочных продуктов реакции. Чистота синтезированных соединений контролировалась методом ГЖХ-анализа и во всех случаях соответствовала > 99.0%. На основании спектральных данных и ГЖХ-анализа было установлено, что продукт реакции ЭДА с *n*-дивинилбензолом является смесью двух геометрических (относительно трехчленного цикла) *цис*- и *транс*-изомеров.

Соотношение этих изомеров в случае этоксикарбонилзамещенных циклопропилстиролов соответствует *цис:транс* = 35:65. Соотношение *цис:транс* изомеров несколько отличается в случае соединений II и III (40:60 и 38:62 соответственно).

Все синтезированные продукты были подвергнуты спектральному анализу. В ИК-спектрах этих соединений обнаруживаются полосы поглощения в области 1040-1050, 1640-1650, 1720-1730, 1580 и 1600, 3500-3600 см^{-1} , характерные для трехчленного цикла, двойной углерод-углерод связи (винильной группы), карбонильного фрагмента, бензольного кольца и гидроксильной группы, соответственно.

В ПМР-спектрах этих соединений содержатся сигналы протонов, находящиеся как у двойной связи ($\delta = 5.14 - 6.67$ м.д.), так и у трехчленного цикла ($\delta = 0.7 - 1.65$ м.д.). Кроме того, в ПМР-спектрах этих соединений имеются сигналы, характерные для протонов бензольного кольца ($\delta = 7.0 - 7.05$ м.д.), карбоксильной ($\delta = 9.0 - 12.2$ м.д.) и гидроксильной ($\delta = 3.15 - 3.95$ м.д.) групп и этоксикарбонильного фраг-

30. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, А.А.Нагиева и др. Синтез и превращение по реакции Вюрца сополимера на основе п-циклопропилстирола и метакрилата натрия. // Докл. V Бакинск. Междун. Мамедалиевской нефтехим. конф., Баку, 2002, с. 257.
31. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, А.М.Гулиев. Влияние заместителей на сополимеризацию п-(2-замещенных)циклопропилстиролов с метакрилатом. // Процессы Нефтехимии и нефтепереработки, 2003, № 1, с. 40-43.
32. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, И.А.Гусейнов и др. Синтез и радикальная полимеризация натриевой соли 2-(п-винилфенил)-циклопропана карбоновой кислоты. // Химия и нефтехимия, 2003, № 2, с. 22-26
33. К.Г.Гулиев, И.А.Исмаилов, Г.З.Пономарева и др. Синтез и полимеризация медной (II) соли акриловой 2-этоксикарбонилциклопропанкарбоновой кислоты. // Химия и Нефтехимия, 2003, № 4, с. 41-44.
34. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, А.А.Нагиева и др. Синтез и радикальная сополимеризация п-(2-карбокси)циклопропилстирола с метакрилатом натрия. // M.F.Nağıyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans. Bakı, 2003, с. 196.
35. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Х.Г.Назаралиев, А.М.Гулиев. Радикальная сополимеризация п-(2-замещенных)циклопропилстиролов со стиролом. // Азерб. хим. журн., 2004, № 4. С.168-172.
36. К.Г.Гулиев. Синтез и полимеризация некоторых 2-замещенных 1-(п-винилфенил)циклопропанов. // Азерб. хим. журн., 2005, № 1, С. 153-157.
37. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева А.М.Гулиев. Соплимеризация 2-хлорзамещенных п-циклопропилстиролов со стиролом и изучение свойств полученных сополимеров. // Журн. прикл. химии, 2005 Т.78, вып.2, С.316-319.
38. К.Г.Гулиев, С.Б.Мамедли, Р.В.Джафаров, Г.З.Пономарева. Синтез амидов п-(винилфенил)циклопропанкарбоновой кислоты-2. // Докл. III Межд. конф. "Тонкий орган. синт. и катализ", Баку, 2005, с. 139-141.
39. К.Г.Гулиев, С.Б.Мамедли, А.А.Нагиева, Р.В.Джафаров. Синтез некоторых стереоизомеров 1-(п-винилфенил)-2-ацилциклопропанов. // Докл. III Межд. конф. "Тонкий орган. синт. и катализ", Баку, 2005, с. 141-143.

20. А.М.Гулиев, К.Г.Гулиев, Г.А.Рамазанов, Х.Г.Назаралиев. Достижение в области синтеза и полимеризации циклопропансодержащих виниловых мономеров. // II Бакинская Междун. нефтехим. конф., посвящ. памяти Академика Ю.Г.Мамедалиева, 1996, с. 209.
21. К.Г.Гулиев, Х.Г.Назаралиев, А.А.Азимзаде, Ц.Д.Мустафаева. Синтез циклопропансодержащих полистиролов в использовании их в качестве фото- и электрочувствительных материалов. // III Бакинская Междун. Мамедалиевская нефтехим. конф., 1998, с. 303.
22. К.Г.Гулиев, Х.Г.Назаралиев, А.М.Гулиев. Синтез и полимеризация *n*-(2-функциональнозамещенных)циклопропилстиролов. // Азерб. хим. журн., 1999, № 1, с. 87-90.
23. К.Г.Гулиев, И.А.Исмаилов, Г.З.Пономарева и др. Изучение радикальной сополимеризации *n*-(2-этоксикарбонил)циклопропилстирола с акрилатом натрия. // Химия и Нефтехимия, 2001, № 4, с. 31-35.
24. К.Г.Гулиев, И.А.Исмаилов, Г.З.Пономарева и др. Сополимеризация *n*-(2-этокси-карбонил)циклопропилстирола с акрилатом натрия. // Докл. конф. "Neft-kimyası və Neft-kimyə sənayesinin aktual problemləri", Баку, 2001, с. 94.
25. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Х.Г.Назаралиев, А.М.Гулиев. Сополимеризация *n*-(2-замещенных)циклопропилстиролов с акриловыми мономерами. // Азерб.хим.журн., 2002, №3, с.45-50.
26. К.Г.Гулиев, Х.Г.Назаралиев, Г.З.Пономарева, А.М.Гулиев. Синтез *n*-(2-функциональнозамещенных)циклопропилстиролов. // Доклад II Междун. конф. "Тонкий орган. синтез и катализ", Баку, 2002, с. 105.
27. К.Г.Гулиев. Получение пара (2-гемдихлор)циклопропилстирола. // Доклад II Междун. конф. "Тонкий орган. синтез и катализ", Баку, 2002, с. 123.
28. К.Г.Гулиев. Циклопропанирование *p*-дивинилбензола диазуксусным эфиром в присутствии фталоцианиновых металлокомплексных катализаторов. // Докл. V Бакинск. Междун. Мамедалиевской нефтехим. конф., Баку, 2002, с. 42.
29. К.Г.Гулиев, Г.З.Пономарева, Х.Г.Назаралиев. Синтез полистиролов с функциональноактивными группами. // Докл. V Бакинск. Междун. Мамедал. нефтехим. конф., Баку, 2002, с. 245.

мента ($\delta = 4.0$ м.д. и 1.20 м.д.).

Таблица 1.

Полимеризация *n*-(2-функциональнозамещенных)циклопропилстиролов. ([I] – 0.5 мас.% ДАК, *p*-тель – бензол, *t* – 70°C, τ – 4 часа)

X	[M], моль/л	Выход, %	ММ·10 ⁻⁵	[η], дл/г	T _c , °C
–CO ₂ Et	1.5	75	3.3*	0.78	135
	2.9	86	3.5	0.82	
	5.8	92	3.6	0.87	
–CO ₂ H	1.5	72	–	0.56	160
	2.9	79	–	0.58	
	5.8	87	–	0.56	
–CH ₂ OH	1.5	66	–	0.72	110
	2.9	73	–	0.78	
	5.8	83	–	0.82	
CH ₂ OCOCH ₃	1.5	61	–	0.90	125
	2.9	69	–	0.96	
	5.8	78	–	1.00	

* Определено гель-проникающей хроматографией

Полимеризация мономеров I-IV в массе протекает с высокой скоростью и приводит к образованию высокомолекулярных полимеров, растворимых в полярных органических растворителях. Добавление в полимеризационную систему даже малых количеств растворителя (5-10 объемных %) приводит к значительному уменьшению выхода и значения молекулярных масс полимера. Данные ИК- и ПМР-спектроскопии полученных как в растворе, так и в массе полимеров показывают, что полимеризация протекает по винильной группе. Соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов соответствующих групп подтверждают отсутствие раскрытия трехчленного цикла, как в ходе полимеризации, так и в процессе очистки полимеров. В табл. 1 представлены некоторые показатели полученных полимеров.

Использование ДАК в качестве инициатора приводит к более широкому ММР ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.7 - 2.9$), что вероятно, обусловлено неэффективным распадом инициатора и реакциями обрыва цепи.

Скорости полимеризации для изучаемых мономеров заметно отличаются и, в зависимости от природы заместителя у трехчленного цикла, функциональнозамещенные циклопропилстиролы по реакционной способности при полимеризации образуют следующий ряд: I>II>XVII>III, т.е. большей активностью обладают мономеры, содержащие у трехчленного цикла электроноакцепторные заместители, какими являются $-\text{CO}_2\text{H}$ и $-\text{CO}_2\text{Et}$. Наблюдаемый характер активности связан с наибольшей стабилизацией растущего радикала вследствие отрицательного индукционного влияния электроноакцепторного заместителя через трехчленный цикл и фенильное ядро.

Кинетические кривые показывают, что из всех изученных нами функциональнозамещенных циклопропилстиролов наиболее активным является этоксикарбонилзамещенный мономер. При полимеризации мономера I в массе через 2 и 4 часа выход полимер составляет 39% и 53%, соответственно. В то время как, в аналогичных условиях стирол полимеризуется на 19% и 34%, т.е. соединение I является более активным мономером, чем стирол. Низкая скорость полимеризации *n*-(2-гидроксиметил)циклопропилстирола IV, вероятно, связана с положительным индукционным влиянием функциональной группы, следовательно и стабилизацией промежуточнообразующихся радикалов в меньшей степени. Низкая активность мономера IV может быть еще объяснена и образованием межмолекулярной водородной связи.

При сопоставлении ИК-спектров исходных мономеров и полученных полимеров было выявлено, что наличие полос поглощения при 1580 и 1600 cm^{-1} и в области 1040-1050 cm^{-1} , характерных для бензольного кольца и циклопропановой группы, соответственно, свидетельствует о сохранности в полимере циклопропановых групп. Наряду с этим, в ИК-спектрах полученных полимеров в зависимости от выбранного мономера наблюдается наличие полосы поглощения в области 3500-3600 cm^{-1} (ОН-группа), 1720-1730 cm^{-1} (C=O-группа). Полосы же поглощения при 990-995 cm^{-1} и 1640-1650 cm^{-1} , характерные для деформационных и валентных колебаний двойной связи, исчезают в процессе полимеризации. Эти данные полностью согласуются с теми результатами, которые были получены при исследовании структуры по-

- термостабильных полимеров. // II Всесоюзн. конф. "Современное состояние и перспек. развития синт. моном. для термост. полимер. мат.", Тула, 1987, с. 112
11. А.с. № 1385538, 1987, гриф "ДСП". Пара (2-этоксикарбонилциклопропил)стирол, проявляющий бактерицидную и фунгицидную активность. А.М.Гулиев, К.Г.Гулиев, Ц.Д.Мустафаева, Р.А.Бабаханов, Н.Д.Алиев.
 12. А.с. № 1445146, 1988, гриф "ДСП". Поли-[*p*-(2-этоксикарбонил)циклопропил]стирол в качестве светочувствительной основы негативного фоторезиста. А.М.Гулиев, К.Г.Гулиев, Х.К.Назаралиев, А.Т.Алыев.
 13. К.Г.Гулиев, Х.К.Назаралиев А.М.Гулиев. Радикальная полимеризация *p* (2-замещенных) циклопропилстиролов и их сополимеризация с малеиновым ангидридом. // Всесоюзн. конф. "Радикальная полимеризация", Горький, 1989, с. 59.
 14. Quliyev K.Q., Nəzəraliyev X.Q., İsmayılov M.C. Tərkibində tsiklopropil qrupu saxlayan funksional əvəz olunmuş yüksək fiziki-mexaniki xassəyə malik polistirolların alınması. 1.Azərbaycan-Türkiyə polimer sempozyumu, Bakü, 8-11.VII.1991, s.106.
 15. Quliyev K.Q., Nəzəraliyev X.Q., İsmayılov M.C. Funksional əvəz olunmuş tsiklopropil stirolo əsasında işığa və elektrona həssas polimerlərin alınması. 1.Azərbaycan-Türkiyə polimer sempozyumu, Bakü, 8-11.VII.1991, s.100.
 16. Quliyev K.Q., Nəzəraliyev X.Q., İsmayılov M.C. Para əvəz olunmuş tsiklopropil stirolların sintezi və polimerləşməsi. 1.Azərbaycan-Türkiyə polimer sempozyumu, Bakü, 8-11.VII.1991, s.102.
 17. Quliyev K.Q., Nəzəraliyev X.Q., İsmayılov M.C. Funksional əvəz olunmuş tsiklopropil stirolo butadien-1,3 ilə sopolimerləşməsi. 1.Azərbaycan-Türkiyə polimer sempozyumu, Bakü, 8-11.VII.1991, s.104.
 18. К.Г.Гулиев, Х.К.Назаралиев, М.Д.Исмаилов, А.М.Гулиев. Полимеризация и сополимеризация пара циклопропил и гемдихлорзамещенных стирола. // II Турецко-Азербайдж. симп. по полимерам, Анкара, 1992, с. 126.
 19. K.G.Guliev, A.M.Guliev, Kh.K.Nazaraliev. Polymerization of *p*-(2-functionally substituted) cyclopropylstyrenes and synthesis of new photo and electronosensitive polymers. // Partnership in Polymers Gembredge, p.27, 1996.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.Г.Гулиев, А.М.Гулиев. Исследование сополимеризации метиловых эфиров алкенилциклопропилкарбинолов с малеиновым ангидридом. // Высокомолек. соед., Б, 1985, т. XXVII, № 11, с. 812-814.
2. А.с. № 1182800, 1985, гриф "Т". Полиалкадиенсульфоны в качестве светочувствительной основы фоторезистов. А.М.Гулиев, И.С.Исмаилов, С.С.Гасанова, К.Г.Гулиев, Г.А.Рамазанов, У.Х.Агаев.
3. К.Г.Гулиев, Х.К.Назаралиев, Ц.Д.Мустафаева. Синтез и полимеризация гем-дихлорзамещенных циклопропилстиролов. //Республиканская конф. по высокомолек. соединениям, Сумгайыт, 1986, с. 18.
4. К.Г.Гулиев, Х.К.Назаралиев. Синтез и полимеризация гидроксикарбоксизамещенных циклопропилстиролов. // Республиканская конф. по высокомолек. соединениям, Сумгайыт, 1986, с. 41.
5. К.Г.Гулиев, А.М.Гулиев, Х.К.Назаралиев. Соплимеризация п-(2-этокси-карбонил)циклопропилстирола с малеиновым ангидридом. // Республиканская конф. по высокомолек. соединениям, Сумгайыт, 1986, с. 53.
6. К.Г.Гулиев, Х.К.Назаралиев. Соплимеризация п-2-замещенных циклопропилстиролов со стиролом и метакрилатом. //Материалы II Республ. конф. молод. учен.химик., Баку, 1986, с. 110.
7. А.с. № 1267938, 1986, гриф "ДСП". Негативный фоторезист. А.М.Гулиев, К.Г.Гулиев, С.С.Гасанова, А.Т.Алыев.
8. А.М.Гулиев, К.Г.Гулиев, С.С.Гасанова и др. Соплимеризация эпоксиалкенилциклопропанов с малеиновым ангидридом. // Сб. труд. ИХОС АН Азерб. ССР "Исследование в области синтеза мономер. и полимер. продукт.", 1987, с. 71-75.
9. К.Г.Гулиев, А.М.Гулиев, Х.К.Назаралиев. Синтез функциональнозамещенных циклопропилстиролов и полимеров на их основе. // IV Всесоюзн. конф. по химии карбенов, Москва, 1987, с. 83.
10. К.Г.Гулиев, А.М.Гулиев, Х.К.Назаралиев. Оксиметилзамещенные циклопропилстиролы новые мономеры для получения

лимеров по данным ПМР-спектроскопии (резонансные сигналы для протонов бензольного кольца $\delta = 6.80-7.25$ м.д., циклопропановой группы – $\delta = 0.75-1.6$ м.д., OCH_2 -фрагмента – $\delta = 3.85-4.25$ м.д.).

Данные спектрального анализа показывают, что полимеризация протекает путем раскрытия $\text{C}=\text{C}$ – двойной связи мономеров. При этом в процессе полимеризации не наблюдается образования сшитых полимеров и не имеет место протекание побочных реакций.

С целью выяснения влияния заместителей на способность к полимеризации и изучения некоторых свойств полученных поли-*n*-(2-функциональнозамещенных)циклопропилстиролов проведена их полимеризация в одинаковых условиях. Полимеризацию проводили в dilatометре при выбранных стандартных условиях: концентрация мономеров – 1 моль/л, концентрация инициатора – 10^{-3} моль/л. Для количественной оценки реакционной способности определены начальные скорости при небольших глубинах превращения мономеров (до 12%) и вычислены эффективные константы полимеризации по уравнению скорости полимеризации $V = k \cdot [M] \cdot [J]^{1/2}$.

С целью исследования способности функциональнозамещенных стиролов к полимеризации мы осуществили сопоставление полученных данных с результатами полимеризации самого стирола и других *para*-замещенных стиролов, близких по строению.

Этоксикарбонилзамещенный циклопропилстирольный мономер, в котором, как показали эксперименты, сильнее оказывается электроноакцепторное влияние этоксикарбонильной группы, легко полимеризуется в условиях радикального инициирования. Гомополимеризация его была изучена в бензоле при концентрации мономера 0.18-1.42 моль/л в интервале температур 60-75°C.

При этом определены порядки реакции по мономеру и инициатору, а также энергия активации. Порядок 0.51 по инициатору и единица по мономеру являются обычными для радикальной полимеризации и, следовательно, не требуют дальнейшего обсуждения. Величина энергии активации составила 83.5 кДж/моль. Кроме определяемых значений порядка реакции по мономеру и инициатору также были определены величины относительной активности по стиролу.

Найденные значения для порядков реакции по мономеру и инициатору, а также для энергии активации, хорошо согласуются с известными в литературе величинами, полученными при исследовании

свободнорадикальной полимеризации виниловых соединений.

Из полученных данных следует, что обычно при введении заместителя в *para*-положении стирола относительно винильной группы скорость реакции полимеризации значительно возрастает. Это связано с тем, что в результате сопряжения и поляризации винильной группы при наличии заместителей реакционная способность мономеров возрастает в реакции радикальной полимеризации. Как видно из данных таблицы 2 по реакционной способности изученные мономеры образуют следующий ряд активностей при полимеризации в присутствии ДАК: $\text{CO}_2\text{Et} > \text{CO}_2\text{H} > \text{CH}_2\text{OCOSCH}_3 > \text{CH}_2\text{OH} > \text{St}$. Это означает, что наличие в *para*-положении стирольного мономера любого рода заместителей, отличающихся по составу и структуре, приводит к повышению его реакционной способности в процессах радикальной полимеризации. Причем заместитель, обладающий $-I$ -эффектом, повышает активность данного мономера в полимеризации в большей степени по сравнению с заместителем, обладающим $+I$ -эффектом.

Таблица 2.

Полимеризация *n*-(2-замещенных)циклопропилстиролов ($[\text{M}] = 1.0$ моль/л, ДАК = 10^{-3} моль/л, $t = -70^\circ\text{C}$).

Заместители	$V \cdot 10^4$, моль/л·сек	$K \cdot 10^4$, л/моль·сек	Относительная активность по стиролу
H	0.20*	4.11*	1.00*
CO_2Et	0.54	7.86	1.89
CO_2H	0.48	6.23	1.51
CH_2OH	0.33	4.92	1.17
$\text{CH}_2\text{OCOSCH}_3$	0.38	5.07	1.23

В данном разделе приводятся также результаты исследования совместной полимеризации синтезированных функциональнозамещенных циклопропилстиролов со стиролом, метилметакрилатом (ММА) и малеиновым ангидридом (МА). Наибольший интерес представляет получение чередующихся сополимеров с МА. Такие сополимеры МА по своим эксплуатационным свойствам превосходят обычные статистические сополимеры. Кроме того, в состав макромолекулы сополимеров включаются ангидридные фрагменты, способные к различным превращениям. Сополимеризация *n*-(2-функциональнозамещенных) циклопропилстиролов со стиролом осуществлялась с целью исследовать ре-

- Установлено, что сополимеры, полученные из глицидиловых эфиров карбокси- и гидроксиметилзамещенные винилфенилциклопропаны и малеинового ангидрида, проявляют свойства самоотверждения. Наличие в макромолекулах этих сополимеров реакционноспособных эпоксидных и ангидридных групп, а также способность их к структурированию, т.е. взаимному реагированию по эпоксидно-ангидридной группе, используют для получения высокоадгезионных прочных покрытий.
- Исследовано комплексообразование в процессе совместной полимеризации исходных мономеров, определены физико-химические, физико-механические, теплофизические, фоточувствительные свойства полученных гомо- и сополимеров.

Выявлены основные направления практического использования полученных продуктов. Некоторые из синтезированных мономерных соединений и полимерных продуктов обладают фоточувствительными свойствами, что позволяет использовать их при изготовлении фоторезистов негативного типа; полимеры, полученные на основе этоксикарбонил- и хлорзамещенных винилфенилциклопропанов, проявляет оптическую прозрачность, что является важной характеристикой для применения их в оптике.

Синтезированные на основе этоксикарбонил-, алкоксиметил- и хлорзамещенных циклопропилстирольных мономеров сополимеры обладают также оптическими свойствами. Показано, что полученные из этих мономеров сополимеры проявляют отличную пластичность, благодаря чему могут быть использованы при изготовлении малогабаритных литевых изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами. Изготовленные изделия прозрачны, имеют стабильность размеров и улучшенные поверхностные свойства, т. е. сопротивления истиранию и царапинам.

На примере полимеров, полученных их хлорсодержащих циклопропилстиролов, показано, что гомополимеры гемдихлорциклопропилстирола проявляют негорючесть, в то время как сополимеры его со стиролом или ММА обладают способностью к самозатуханию.

4. Методами ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии, химического и хроматографического анализов, турбидиметрии и потенциометрического титрования установлен состав и структура синтезированных исходных мономеров и полученных на их основе промежуточных аддуктов, гомо- и сополимеров, а также композиционных материалов.
5. Установлено, что винилфенилциклопропан с алкоксикарбонильными заместителями легко участвует в совместной полимеризации с мономерами донорного типа (в частности, со стиролом), в то время как алкоксиметилзамещенный винилфенилциклопропан проявляет большую склонность к сополимеризации с мономерами акцепторного типа, например, метилметакрилатом. Совместная полимеризация обоих типов винилфенилциклопропанов с малеиновым ангидридом сопровождается промежуточным образованием комплексов донорно-акцепторного типа (слабые комплексы типа КПЗ) и завершается образованием сополимеров эквимолярного состава и чередующейся структуры.
6. Установлено, что под воздействием УФ-облучения (или электронного пучка) полученные полимеры с боковыми функциональнозамещенными циклопропановыми группами подвергаются сшивке с разрывом напряженной С–С-связи в циклопропановом кольце. При этом найдено, что эффективность фотосшивки зависит как от доли циклопропаносодержащих звеньев (в случае сополимеров), так и от условий облучения. Причем степень фотосшивки возрастает с введением в циклопропановое кольцо функциональных заместителей.
7. Исследованы процессы фото- и термопревращения синтезированных полимеров. Найдено, что полученные на основе функциональнозамещенных винилфенилциклопропанов, гомо- и сополимеры проявляют большую термическую стабильность и высокую чувствительность, чем сам полистирол. Причем, эффективность фотоструктурирования полимеров под действием УФ-облучения возрастает с введением в макроцепь заместителей, обладающих –J-эффектом. Высокие значения литографических показателей, а также их термическая стабильность позволяет рекомендовать этих полимеров для использования в различных отраслях техники, в том числе в микроэлектронике в качестве фото- и электронорезистов негативного типа.

акционную способность синтезированных мономеров в радикальной сополимеризации и изучить влияние функционального заместителя на свойства полученных сополимеров.

Из сопоставления спектров мономеров и полученных на их основе сополимеров наглядно видно, что в спектрах сополимеров отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям С=C-связи ($1640-1645\text{ см}^{-1}$). Полосы поглощения при $1600, 1580, 1500$ и 1450 см^{-1} , принадлежащие валентно-деформационным колебаниям бензольного кольца, отчетливо проявляются в спектрах сополимеров. Однако, в спектрах сополимеров полностью исчезает самая интенсивная полоса поглощения при 1500 см^{-1} , а интенсивность полосы поглощения при 1450 см^{-1} резко уменьшается. Также наблюдаются полосы поглощения, характерные для плоскостных деформационных колебаний четырех С–Н-связей 1,4-дизамещенного бензольного кольца в области 1110 и 1010 см^{-1} . Кроме этого, в спектрах сополимеров присутствуют полосы поглощения при $1720, 3600\text{ см}^{-1}$, характеризующие наличие карбонильных и гидроксильных групп. Полосы поглощения при $1020-1050\text{ см}^{-1}$ соответствуют скелетным колебаниям трехчленного цикла. На основании данных ИК-спектроскопии можно заключить, что в процессе сополимеризации исходные мономеры принимают участие только за счет раскрытия С=C-двойной связи.

Таблица 3.

Сополимеризация *n*-(2-замещенных) циклопропилстиролов (M_1) со стиролом (M_2).

Функциональная группа в мономере	Состав исходной смеси мономеров, моль %		Глубина превращения, %	Содержание мономеров в сополимере, мол. %	
	[M_1]	[M_2]		[m_1]	[m_2]
Этоксикарбонильная	80.0	20.0	10.8	84.75	15.25
	70.0	30.0	8.9	76.92	23.08
	50.0	50.0	6.7	60.61	39.39
	40.0	60.0	5.8	53.76	46.24
	30.0	70.0	6.4	42.19	57.81

Карбоксильная	80.0	20.0	9.7	84.03	15.97
	70.0	30.0	8.3	74.07	25.93
	50.0	50.0	5.7	59.17	40.83
	40.0	60.0	5.3	52.91	47.09
	30.0	70.0	6.0	41.32	58.68
Гидроксиметильная	80.0	20.0	8.6	81.30	18.70
	70.0	30.0	7.3	71.43	28.57
	50.0	50.0	7.1	57.14	42.86
	40.0	60.0	6.9	51.28	48.72
	30.0	70.0	5.3	40.65	59.35
Ацетоксиметильная	80.0	20.0	8.3	81.97	18.03
	70.0	30.0	7.9	72.99	27.01
	50.0	50.0	7.0	58.14	41.86
	40.0	60.0	6.2	51.81	48.19
	30.0	70.0	5.9	40.98	59.02

Как следует из приведенных в табл. 3 данных, мольная концентрация мономерных звеньев из функциональнозамещенного стирольного мономера в составах сополимеров со стиролом всегда выше, чем в исходной смеси мономеров.

Константы сополимеризации определены по методу Келена-Тьюдоша. Из значений констант сополимеризации со стиролом рассчитаны величины Q и e для исследуемых мономеров, равные соответственно 1.10-1.24 и 0.1(-0.13). Значения e для этих мономеров (по сравнению со стиролом $e = -0.80$) указывают на их более высокую электронодонорную природу, обусловленную электронодонорным характером циклопропилового кольца, а отличие в значениях e связано с влиянием заместителей у циклопропанового кольца. Величина $1/r_2 = 1.96-2.33$ указывает на то, что радикал из стирольного мономера предпочтительно реагирует с исследуемыми мономерами, чем со стиролом.

Результаты совместной полимеризации исследуемых мономеров со стиролом показали, что замещенные в *para*-положении стиролы проявляют большую реакционную способность по сравнению со стиролом в условиях радикальной сополимеризации. Такое изменение в молекуле из-за электронного влияния заместителя должно отразиться и при сополимеризации их с другими сомономерами. Известно, что при сополимеризации стирола с ММА константы сополимеризации имеют следующие значения: $r_1=0.52$, $r_2=0.46$. Следовательно, при сопо-

- ональными группами.
- Осуществлена реакция этилдиазоацетата с *n*-дивинилбензолом в присутствии солей меди. При этом установлено:
 - электрофильное присоединение этоксикарбонилкарбена, генерированного каталитическим разложением этилдиазоацетата, протекает региоселективно и по одной из двух двойных связей с образованием моноаддуктов;
 - образующиеся 1,2-дизамещенные циклопропаны представляют собой смеси двух геометрических *cis*- и *trans*-изомеров в различных соотношениях. Протекание же реакции *p*-дивинилбензола с дихлоркарбеном, генерированным из щелочного гидролиза хлороформа в условиях межфазного катализа завершается образованием 1,2-дихлор-2-(*p*-винил)-фенилциклопропана. Проведением некоторых химических превращений синтезированы *p*-винилфенилциклопропан и его карбокси-, гидроксиметил-, алкоксикарбонил-, алкоксиметил- и др. производные.
 - Осуществлена радикальная полимеризация синтезированных мономеров и выявлены основные закономерности образования полистиролов, содержащих в ароматическом ядре функциональнозамещенных циклопропанов. Показано, что полимеризация протекает только за счет раскрытия двойной связи винильной группы с образованием полифункциональных макромолекул, содержащих в боковой цепи функциональнозамещенных циклопропановых групп. При этом циклопропановая группа и функциональные заместители остаются незатронутыми. При этом найдено, что существенное влияние на реакционную способность мономеров оказывает природа функциональной группы, находящейся у трехчленного цикла. Сопоставлением констант скоростей гомополимеризации выявлена реакционная способность исследуемых мономеров и построен ряд активностей. Показано, что циклопропановое кольцо, находящееся в *para*-положении бензольного кольца, вступает в сопряжения с фенильным кольцом и одновременно способствует передаче влияния присоединенной к нему группе или атомам, хотя удлинение углеродной цепи в молекуле функциональнозамещенного циклопропилстирола приводит к затуханию индуктивного эффекта, вызываемого функциональным заместителем.

Синтезированные циклопропансодержащие сополимеры обладают также оптическими свойствами. Кроме улучшений прозрачности этих сополимеров, содержащих в своем составе циклопропановые группы они имеют и отличную пластичность, благодаря чему могут найти применение при изготовлении малогабаритных литевых изделий с меньшей толщиной стенок. Они могут быть использованы также для получения тонких пленок. Такие сополимеры обладают хорошей светопрозрачностью и имеют повышенную ударную вязкость, высокую стойкость к растрескиванию и хорошую формуемость. Наши эксперименты показали, что повышение ударной вязкости и ряд физико-механических, а также теплофизических показателей никак не влияют на ухудшение оптических свойств. При использовании этих прозрачных материалов особое внимание уделяется улучшению их поверхностных свойств, т.е. сопротивления истиранию и царапинам. При этом показатель преломления и показатель поглощения, определяющие оптические свойства, как установлено нами, зависят от однородности полимера. Оба этих параметра зависят от частоты света.

Выводы

1. Сформулированы и обоснованы научные положения, совокупность которых представляет новое направление в химии полимеров – новые перспективные циклопропансодержащие стирольные мономеры для синтеза функциональных полимеров особого назначения. В результате систематических исследований разработан метод синтеза ряда функциональнозамещенных циклопропансодержащих стирольных мономеров, осуществлена их радикальная полимеризация и сополимеризация с мономерами как акцепторного, так и донорного типов (стиролом, малеиновым ангидридом, метилметакрилатом). Исследованы структурные особенности полученных полимеров и основные закономерности изучаемых процессов, выявлены полезные свойства полученных мономерных и полимерных соединений и рассмотрены возможные области их практического использования. В результате проведенных систематических исследований выявлены общие закономерности поведения функциональнозамещенных винилфенилциклопропанов в реакциях гомо- и сополимеризации, что позволило разработать общие методы получения новых карбоцепных полимеров с боковыми функци-

лимеризации синтезированных нами соединений с ММА значения константы сополимеризации должны отличаться в зависимости от характера заместителя у циклопропанового кольца. С этой целью мы осуществили сополимеризацию мономера I с ММА.

В ИК-спектрах полученных сополимеров максимум полос поглощения, характеризующий валентные колебания карбонильной группы в сложных эфирных фрагментах при 1782 см^{-1} , смещается до 1738 см^{-1} , что может быть обусловлено следующими причинами: во-первых, из-за стерических препятствий возможно изменения расположения сложноэфирной группы по отношению к плоскости бензольного кольца; во-вторых, раскрытие двойных связей в мономере приводит к перераспределению электронной плотности по всей системе, что отражается в изменении степени сопряжения.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сополимеризация МА с исследуемыми мономерами протекает как гомополимеризация образовавшегося в системе комплекса между сомономерами, т.е. комплекс играет решающую роль при акте роста цепи и ведет себя как отдельно гомополимеризующийся мономер. Подтверждением этого является также то, что начальная скорость сополимеризации двух мономеров, образующих межмолекулярный комплекс, участвующий в реакции роста цепи, достигает максимального значения при экви-молярном соотношении этих сомономеров.

Константу стабильности комплекса между мономерами оценивали по методу Хана и Ашенбауха по данным ПМР-спектроскопии. Измерение проводили при комнатной температуре в дейтерированном хлороформе при постоянной концентрации МА (0.01 моль/л) и переменной концентрации (от 0.05 до 0.5 моль/л) электронодонорного мономера. Добавление донорного мономера к МА приводит к сильнопольному сдвигу этиленовых протонов акцепторного мономера. Константа комплексообразования, определенная из этих данных составила $0.2-0.28 \text{ л/моль}$.

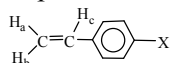
Используя метод Бенеш-Гильдебранда-Кетелаара, были вычислены константы комплексообразования соответствующих мономерных систем: $K = 0.2 \text{ л/моль}$ (I-МА), $K = 0.22 \text{ л/моль}$ (II-МА), $K = 0.28 \text{ л/моль}$ (IV-МА). Здесь уместно отметить, что окрашивание системы в светло-желтый цвет также свидетельствует об образовании между исходными сомономерами комплекса донорно-акцепторного типа. Аналогичное заключение, т.е. образование комплекса между сомономерами

метить, что интенсивность полос поглощения фенильной и винильной групп в *цис*-изомерах соединений I-III существенно меньше, чем интенсивность полос поглощения в спектрах *транс*-изомеров. Разница составляет $\sim 20 \text{ см}^{-1}$. Такое различие свидетельствует о наличии пространственных условий для передачи электронных эффектов насыщенным (формально) трехуглеродным циклом и может быть объяснено пространственным взаимодействием фенильной, винильной групп и заместителей в *цис*-изомерах, которое затрудняет реализацию бисектральной конформации фенильной или карбонильной групп.

Введение в соединения (I, II, XVIII, XIX) заместителей, по природе обладающих электроакцепторными свойствами, приводит к сдвигу резонансного сигнала протонов H_b винильной группы в более слабое поле (от 5.10 до 5.40 м.д.). По способности электроакцепторные заместители вызывают уменьшение электронной плотности на протонах винильной группы, а в случае заместителей электронодонорного характера как соединений III и XIII увеличивается электронная плотность H_a и H_b сдвигает резонансный сигнал в более сильное поле. Действительно, для соединений III и XIII наблюдается изменение химических сдвигов протонов δ (H_b) от 5.40 м.д. до 5.20 м.д., т.е. химические сдвиги винильных протонов смещаются в более сильное поле.

Таблица 14.

Химические сдвиги протонов винильной группы в соединениях 2-замещенных винилфенилциклопропанах общей формулы



Соединение (X)	δ_b	δ_c	δ_a	J_{ab}	J_{ac}	J_{bc}
-CO ₂ Et (I)	5.40	5.92	6.76	17.3	10.0	1.0
-COOH (II)	5.40	5.93	6.76	17.5	10.0	1.0
C ₂ Cl ₂ (XVIII)	5.38	5.92	6.78	17.3	10.0	1.0
C ₂ HCl (XIX)	5.38	5.90	6.75	17.1	11.0	1.0
H (XX)	5.20	5.60	6.65	17.1	10.0	1.0
CH ₂ OH (III)	5.25	5.70	6.68	17.1	10.0	1.0
CH ₂ OCH ₃ (XIII)	5.25	5.70	6.68	17.1	10.0	1.0
стирол	5.20	5.75	6.61	17.3	10.0	1.1

ракетеристические полосы поглощения при 1500 и 1605 см^{-1} для бензольного кольца.

В ПМР-спектрах соединений IV и V имеются сигналы, относящиеся к протонам бензольного ядра ($\delta = 6.60-7.30$ м.д.), циклопропанового кольца ($\delta = 0.65-1.66$ м.д.) и винильной группы ($\delta = 5.10-6.66$ м.д.). Протоны эпоксидного кольца характеризуются сигналами при 2.30-2.60 м.д. и при 2.96 м.д.

В УФ-спектрах мономеров IV и V имеются полосы поглощения при 279 нм для соединения V и 293 нм – для соединения IV (соответствующая $\pi-\pi^*$ переходу стирольного хромофора). В УФ-спектрах соединения IV полоса поглощения сдвигается в область 293 нм. Сравнение УФ-спектров соединений IV и V с соответствующими спектрами стирола и *n*-циклопропилстирола показывает, что наличие 2-глицидил-оксикарбонилциклопропильной группы приводит к батохромному сдвигу полосы стирольного хромофора.

Полученные результаты показывают, что полимеризация этих мономеров в массе протекает с достаточно высокой скоростью и приводит к образованию высокомолекулярных полимеров в виде белого порошка, растворимых в бензоле, ацетоне и в других полярных органических растворителях (табл. 4).

Таблица 4.

Полимеризация 2-глицидилоксикарбонил- и 2-глицидилоксиметил-1-*пара*-винилфенилциклопропанов. ([ДАК]= $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; *p*-тель-бензол; $t=70^\circ\text{C}$, $\tau=4$ часа).

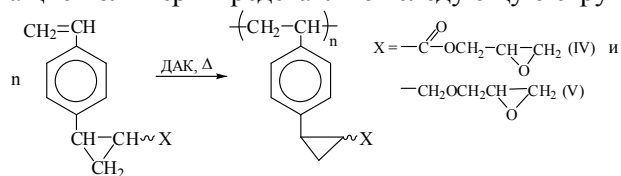
Мономер	[M], моль/л	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	$M \cdot 10^{-6}$ *
IV	1.0	88	1.05	5.8
	1.5	95	1.1	
	3.0	97	1.1	
V	1.0	82	0.98	5.6
	1.5	90	1.0	
	3.0	95	1.05	

*Определены гель-проникающей хроматографией

Спектральные исследования показали, что полимеризация протекает за счет раскрытия только двойной связи винильной группы с образованием макромолекул с боковыми циклопропановыми и эпоксидными группами. Сопоставлением ИК-спектров исходных мономеров и синтезированных на их основе полимеров было установлено,

что полосы поглощения при 965-990 и 1640 см^{-1} , имеющиеся в исходных мономерах и относящиеся к деформационным и валентным колебаниям винильной связи, соответственно, исчезают после полимеризации. Полосы поглощения при 1500 и 1605 см^{-1} , а также в области 1035-1045 см^{-1} , характерные для бензольного кольца и циклопропановой группы, соответственно, сохраняются в процессе полимеризации. Имеющиеся в спектрах полимеров полосы поглощения при 1720 и в областях 840-850, 917, 1250-1260 см^{-1} , а также 1105-1110 см^{-1} , относящиеся к колебаниям карбонильных, эпоксидных групп и простых эфирных связей, полностью сохраняются после полимеризации.

На основании спектральных анализов и по данным элементного состава, можно заключить, что синтезированные эпоксициклопропансодержащие полимеры представляют следующую структуру:



С целью выявления реакционной способности мономеров IV и V в процессе радикальной полимеризации мы изучали их полимеризацию в массе в одинаковых условиях.

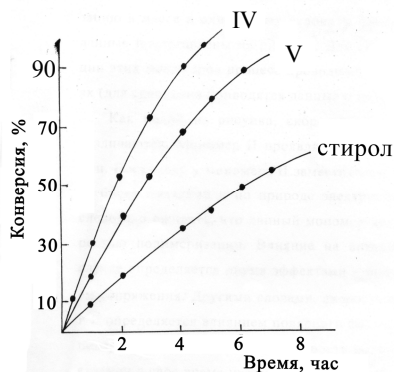


Рис 1. Зависимость глубины превращения мономеров IV (1) и V (2) от продолжительности полимеризации в массе в присутствии 0.5 мас.% ДАК при 70°C

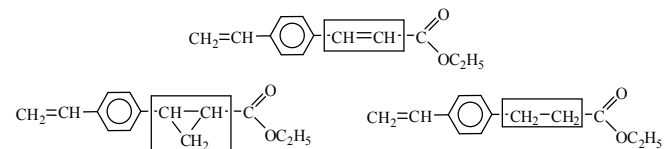
Как видно из рис. 1, скорости полимеризации этих мономеров различаются. Мономер IV проявляет наибольшую скорость полимеризации, поскольку заместителем у него является более полярная группа электроноакцепторного характера.

нению с MMA. Из полученных результатов следует, что активность мономера XX в условиях сополимеризации с MMA оказалась меньше по сравнению с активностью мономеров XVIII и XIX, которые в указанных условиях показывают близкие активности.

Некоторые особенности и возможности практического использования замещенных винилфенилциклопропанов и продуктов их полимеризации и сополимеризации

Синтезированные стереоизомерные 1,2-дизамещенные циклопропаны были использованы для выяснения способности «насыщенного» трехуглеродного цикла передавать электронные эффекты связанных с ним групп. Для сравнения полученных результатов также использовали спектры модельных соединений, в молекулах которых вместо трехчленного цикла содержались $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}=\text{CH}-$ группы ($\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{PhCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

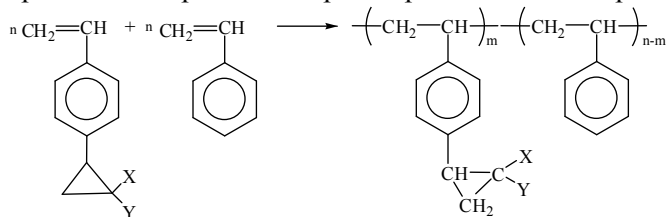
Сравнение ν_{CO} замещенных фрагментов например 2-этоксикарбонил-1-(винилфенил)циклопропанов показывает, что замена $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ звена на циклопропановое кольцо или $-\text{CH}=\text{CH}-$ приводит к большому сдвигу ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$) значений ν_{CO} , что подтверждает способность циклопропанового кольца к сопряжению с карбонильной группой.



Результаты исследования показали, что интенсивность полос поглощения фенильной и винильной групп, а также заместителей, связанных с трехчленным циклом также несколько изменяется.

Аналогичная картина наблюдается и для соединений $\text{PhCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{PhCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Принимая во внимание структуру этих соединений, был сделан вывод о том, что в молекулах исследуемых соединений имеется сопряженная система, включающая фенильную, циклопропильную и винильную или замещенную циклопропильную группы. Наши исследования показали, что способность циклопропильного фрагмента передавать электронные эффекты значительно меньше, чем у этиленового фрагмента. Необходимо также от-

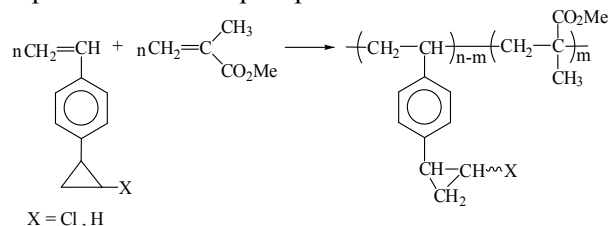
Исследована сополимеризация 2,2-дихлор-, 2-хлор-1-(*n*-винилфенил)циклопропанов и *n*-циклопропилстирола со стиролом как в массе, так и в растворе. Установлено, что сополимеризация мономеров XVIII-XX со стиролом протекает без затрагивания циклопропанового кольца и приводит к образованию растворимых сополимеров:



X = Y = Cl (XVIII), X = Cl, Y = H (XIX), X = Y = H (XX)

При сополимеризации со стиролом они по активности располагаются в ряд XVIII > XIX > XX. Для непосредственного выяснения активности замещенных и не замещенного циклопропилстиролов мы исследовали сополимеризацию 2,2-гем-дихлорпарацклопропилстирола с *n*-циклопропилстиролом. Сополимеризацию проводили до конверсии ~12%. По методу Файнемана-Росса найдены константы сополимеризации ($r_1=0.63$ и $r_2=0.49$).

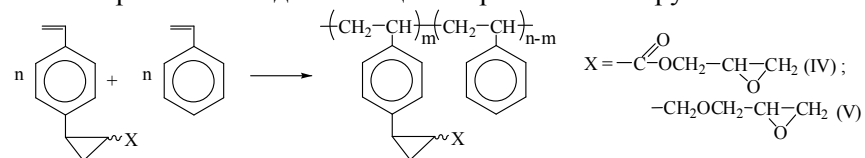
Радикальная сополимеризация циклопропилстирола и его моно- и дихлорзамещенных производных с ММА является удобным методом синтеза новых полифункциональных сополимеров. С этой целью сополимеризацию мономеров XVIII-XX с ММА проводили как в массе, так и в растворе бензола при 70°C в присутствии ДАК (~0.8% от общей массы мономеров). Бинарная сополимеризация мономеров XVIII-XX с ММА протекает за счет раскрытия только винильной группы.



Вычисленные константы сополимеризации ($r_1=0.62-0.91$, $r_2=0.41-0.46$), а также значения Q и e для замещенных циклопропилстиролов показывают, что последние проявляют большую активность по срав-

Осуществлена реакция сополимеризации мономеров IV и V с эталонным мономером – стиролом, которую можно рассматривать как один из методов количественной оценки реакционной способности циклопропанзамещенного стирола.

Полученные сополимеры представляют собой белые порошки, растворимые в ацетоне, в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в петролейном эфире и спиртах. В ИК-спектре сополимеров так же, как и в соответствующих мономерах, обнаруживаются интенсивные полосы поглощения при 860, 916, 1250 cm^{-1} , относящиеся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям оксидного кольца. Полоса поглощения при 1490 cm^{-1} характерна для скелетного колебания бензольного кольца, полоса поглощения при 1030-1040 cm^{-1} характерна для скелетного колебания циклопропанового кольца. В спектре сополимера IV со стиролом, как и мономерного соединения IV, обнаруживается полоса поглощения карбонильной группы при 1720 cm^{-1} . В спектрах сополимеров отчетливо наблюдаются также полосы поглощения при 1110 и 1010 cm^{-1} , характерные для 1,4-дизамещенного бензольного цикла. В то же время при анализе спектров сополимеров наблюдается отсутствие полос поглощения при 995 и 1640 cm^{-1} , соответствующих колебаниям связей винильной группы. Полученные результаты показывают, что совместная полимеризация мономеров IV и V со стиролом приводит к образованию сополимеров с оксидными и циклопропановыми группами:



В ПМР-спектрах этих сополимеров имеются резонансные сигналы, относящиеся к протонам бензольного ядра ($\delta=6.60-7.30$ м.д.) и циклопропанового кольца (0.65-1.66 м.д.). Протоны оксидного цикла характеризуются сигналами при 2.30-2.60 м.д. ($-\text{CH}_2-$) и при 2.96 м.д. ($-\text{CH}-$). Резонансные сигналы, соответствующие к протонам винильной группы ($\delta=5.10-6.68$ м.д.), отсутствуют в ПМР-спектрах образцов. Для определения констант сополимеризации мономеров IV и V (M_1) со стиролом (M_2) проводили опыты при продолжительности реакции, обеспечивающей малую конверсию (~5-12%) мономеров.

Определены значения γ_1 и γ_2 , затем рассчитаны значения параметров Q и e . Увеличение значения Q указывает на возросшее сопряжение в молекуле, что обуславливает высокую реакционную способность мономеров и более низкую реакционную способность их радикалов. Разные значения полярного фактора e для мономеров IV и V свидетельствуют о влиянии карбонильной группы в мономере IV на электронное состояние молекулы. Изучение физико-механических и теплофизических свойств (табл. 5) сополимеров и сравнение их с характеристиками полистирола, полученных в идентичных условиях, показали, что сополимеры проявляют более высокие, по сравнению с полистиролом, показатели.

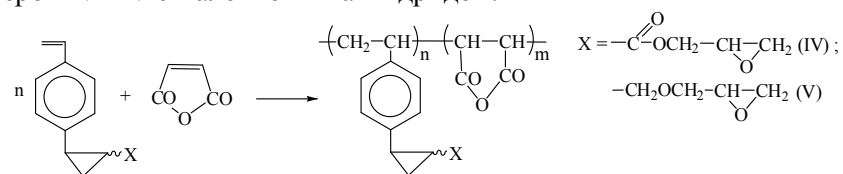
Таблица 5.

Некоторые свойства сополимеров стирола с мономерами IV или V*

Содержание звеньев IV или V в сополимере, моль%	Адгезионная прочность, МПа	Теплостойкость по ВИКа, °С	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная ударная вязкость, Н/см
0	1.2	103	39	1.7	156.8
16/15.3	3.8/4.1	108/105	—	1.8/1.9	—
34.4/33.6	4.9/5.5	—	40.6/42.0	—	180.3/200.1
58.4/57.6	7.0/7.6	115/110	—	—	—
79.3/78.9	9.1/9.4	120/112	47.5/50.8	2.0/2.1	221.5/231.3

*Для сополимеров на основе V (числитель) и IV (знаменатель)

Осуществлена радикальная бинарная сополимеризация мономеров IV и V с малеиновым ангидридом.



Полученные данные в некоторой степени подтверждают предположение об участии мономерных КПЗ в реакциях радикальной сополимеризации непредельных эпокси- и циклопропансодержащих мономеров IV и V с МА. Так как, с ростом концентрации мономеров IV и V в смеси с МА величина $\Delta = (\delta_d - \delta_o)$ протонов при двойной связи этих соединений увеличивается. Изменение химического сдвига

XX	1.1	63	1.0	4.22	6.78	1.59
	2.2	70				
	2.8	81				
Стирол	1.1	42	0.96	3.35	5.49	1.64
	2.2	50				
	2.8	64				
<i>para</i> -метилстирол	1.1	48	1.01	3.50	5.73	1.64
	2.2	55				
	2.8	69				

Аналогичные закономерности наблюдаются и в радикальной полимеризации этих мономеров в растворе при различных концентрациях мономера (табл. 12). Полученные полимеры представляют собой белые порошки, растворяются в ароматических и хлорированных углеводородах и полярных растворителях (ДМФА, ДМСО и т.д.) и не растворяются в низших спиртах и петролейном эфире.

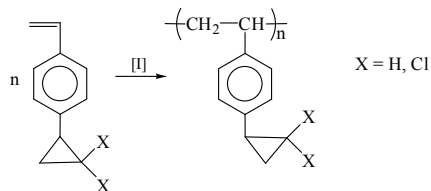
Следует отметить, что все полученные полимеры могут перерабатываться в изделие: прессованием, литьем под давлением или экструзией. Некоторые физико-механические характеристики полученных полимеров приведены в табл. 13.

Таблица 13.

Некоторые свойства полимеров, синтезированных радикальной полимеризацией XVIII–XX в растворе.

Наименование показателей	Полимер на основе мономеров			
	XVIII	XIX	XX	стирол
Выход полимера, %	96	94	88	80.2
Удельная ударная вязкость, кгс·см/см ²	6.9	11-13	16-18	16-17
Характеристическая вязкость, дл/г	1.1	1.07	1.0	0.92
Показатель преломления	1.612	1.611	1.600	1.590
Теплостойкость по Вика, °С	156	142	130	105
Твердость по Бриннелю, кгс/мм ²	26	24	19	14
Предел прочности при растяжении, МПа	41.5	44.0	41.0	39.0
Относительное удлинение, %	1.9	1.9	1.8	1.0
Горючесть	самозатух.	самозатух.	горит	горит

кальных условиях полимеризация мономеров XVIII–XX протекает лишь за счет раскрытия двойной связи, т.е. в таких условиях реализуется только винильная полимеризация и образуются полимеры со следующей структурой:



Установлено, что вышеуказанные циклопропансодержащие мономеры полимеризуются в блоке при температуре 70°C с различными скоростями (рис. 2).

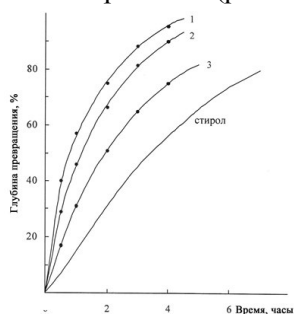


Рис. 2. Зависимость глубины превращения от продолжительности полимеризации мономеров XVIII–XX (1–3) в присутствии 0.2 мас.% ДАК при 70°C.

Как следует из полученных данных, введение циклопропановой группы и ее хлорзамещенных аналогов в *para*-положение ароматического ядра в молекуле стирола повышает скорость полимеризации.

Таблица 12.

Выходы и некоторые показатели полимеров, полученных полимеризацией циклопропансодержащих мономеров XVIII–XX в растворе ([I]–0.1 мас.% ДАК, *p*-тель– бензол, *t*– 70°C, *τ*–4 часа).

Мономер	[M], моль/л	Выход, %	[η], дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n
XVIII	1.1	77	1.1	4.45	6.80	1.4
	2.2	85				
	2.8	96				
XIX	1.1	76	1.07	4.13	6.64	1.61
	2.2	85				
	2.8	95				

протонов при 293 К наглядно видно из следующих величин: при концентрации мономера IV моль/л: 1.74; 2.20; 2.75; 3.72, величины Δ (м.д.) для винильных протонов составляют 0.022; 0.025; 0.033; 0.046, соответственно. Такой порядок изменения величины Δ позволяет предположить, что при образовании комплекса M_1 –МА π -система МА (–CH=CH–) взаимодействует с π -системой (–CH=CH₂) группы с константой равновесия K_K .

Действительно результаты исследований сополимеризации мономеров IV и V с МА показали, что независимо от соотношений исходных мономеров в условиях реакции образуется сополимер с высокой степенью чередования звеньев. Для определения констант сополимеризации исследуемых мономеров использовали метод Файнемана-Росса. Было найдено, что $r_1 = 0.07$ и $r_2 = 0.002$, а также были вычислены параметры Q-е. по схеме Алфрея-Прайса.

Полученные сополимеры обладают способностью термически сшиваться. Благодаря наличию в полученных линейных полимерах реакционноспособных эпоксидных и ангидридных групп, легко протекает структурирование с образованием полимерных покрытий с превосходными адгезионными и прочностными свойствами и хорошей адгезией к металлу и древесине. Процесс отверждения сополимеров протекает в интервале температур 100–150°C по эпоксидно-ангидридной реакции в результате раскрытия эпоксидных и ангидридных групп. Он начинается при температуре 120°C и заканчивается при 180°C. Максимальная скорость процесса отверждения сополимера соответствует температуре 150°C. Из данных ТГА, видно, что в температурном интервале 360–380°C имеет место деструкция отвержденных сополимеров. Пик, наблюдаемый в области 120–180°C, практически исчезает на кривых ДТА после термообработки полученных сополимеров.

Достаточно высокая адгезионная прочность по отношению к металлу позволяет получить на основе этих сополимеров водостойкие покрытия с хорошими эксплуатационными свойствами (табл. 6).

Таблица 6.

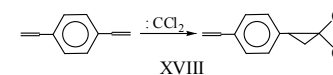
Физико-механические и теплофизические свойства сополимера после термообработки.

Показатели	Сополимер на основе мономеров		
	IV	V	
Содержание гель-фракции*, мас. %:	при 120°C	81	80
	при 150°C	99	99
Температура начала деформации под нагрузкой 0.5 кг/см ² , °C:	при 120°C	288	280
	при 150°C	352	345
Водопоглощение за 24 часа, %:	при 120°C	0.05	0.04 (1.8)**
	при 150°C	0.01	0.01
Потери массы при 300°C за 24 часа в присутствии воздуха, мас. %:	при 120°C	5-6	3-5
	при 150°C	3-4	2-3
После термообработки при 150°C			
Ударная вязкость, кГ·см/см ²	20.7 (16.0)	21.2 (16.5)**	
Предел прочности на изгиб, МПа	13.5-14.5	14.0-15.0 (10.0)**	
Деформационная теплостойкость, °C	318	310	
Адгезионная прочность, МПа	10.5	11.8 (6.8)**	
Эластичность, %	12.0	13 (15)**	

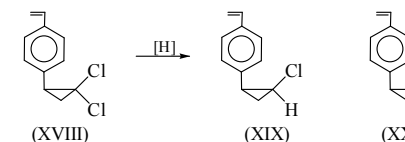
* время отверждения – 6 часов; ** до отверждения

Синтез и полимеризация амидов 1-(*n*-винилфенил)циклопропанкарбоновой кислоты и алкоксикарбонилзамещенных винилфенилциклопропанов

Амиды 1-(*n*-винилфенил)циклопропанкарбоновой кислоты общей формулы:



Соединение (XVIII) было получено взаимодействием дихлоркарбена, генерированного в условиях щелочного гидролиза хлороформа с *p*-дивинилбензолом в присутствии катализатора триэтилбензиламмонийхлорида (45-50°C) с хорошим выходом (до 82%). Полученное таким образом соединение XVIII в результате частичного или полного восстановления было превращено в соединения XIX и XX. Условия каждой реакции разрабатывались специально для синтеза соединений XIX и XX.



Структура хлорциклопропилзамещенных стиролов (XVIII-XX) была установлена данными спектрального анализа (табл. 11).

Таблица 11.

Данные ПМР-спектров хлорциклопропилстиролов, *p*-циклопропилстирола и стирола.

Соединение	Хим. сдвиги протонов групп (δ , м.д)				
	Протоны винильной группы				
	H _a	H _b	H _c		
XVIII	5.37 (д.д)	5.80 (д.д)	6.75 (д.д)	0.8-1.65 (м)	7.06*
XIX	5.37 (д.д)	5.80 (д.д)	6.75 (д.д)	0.8-1.65 (м)	7.06*
XX	5.20 (д.д)	5.65 (д.д)	6.64 (д.д)	0.7-1.60 (м)	7.0*
стирол	5.11	5.58	6.61	–	7.0

Полимеризацию мономеров XVIII–XX проводили в различных растворителях (бензол, толуол, диоксан и др.) при 70°C, в присутствии ДАК в течение 3-4 часов в атмосфере азота. Обнаружено, что, как и следовало ожидать, полимеризация в массе протекает с высокой скоростью и приводит к образованию высокомолекулярных растворимых полимеров. Наши исследования показали, что при выбранных ради-

ются за счет алкоксильных групп, способствующих образованию прозрачных пленок. Хорошая адгезионная прочность предотвращает образование трещин, возникающих при фото- или термообработке. Некоторые физико-механические и теплофизические свойства полимеров приведены в таблице 10.

Таблица 10.

Некоторые характеристики полимеров на основе мономеров XIII и XVI.

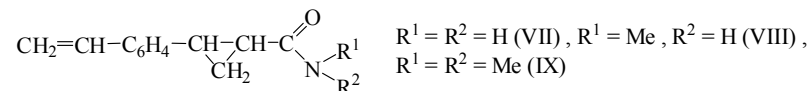
Наименование показателей	Мономер		Полистирол
	XIII	XVI	
Теплостойкость по Вика, °С	146	138	103
Твердость по Бринелю, кг/мм ²	23.2	22.0	14.0
Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	21.0	22.0	18.0
Предел прочности при растяжении, МПа	54.4	53.0	39.0
Относительное удлинение, %	3.6	2.9	1.7
Адгезия к металлу, МПа	8.95	9.8	—
Показатель преломления	1.5895	1.5805	1.5890
Водопоглощение за 24 ч, %	0.05	0.02	0.1

Синтезированные полимеры имеют высокие ММ, вычисленные из данных характеристических вязкостей ($[\eta] = (0.5-0.9 \text{ дл/г})$).

Осуществлена бинарная радикальная сополимеризация мономеров XIII-XVI со стиролом. Значения констант относительной активности мономеров свидетельствуют о большей реакционной способности 2-алкоксиметил-1-(*n*-винилфенил)циклопропанов по сравнению со стиролом, что связано, очевидно, с электронным состоянием молекулы циклопропансодержащих мономеров.

Синтез, гомо- и сополимеризация *n*-хлорциклопропилзамещенных стиролов

Известно, что дихлоркарбен ($:\text{CCl}_2$) обладает достаточно высокой реакционной способностью в реакциях электрофильного присоединения по кратным связям. Используемый для этой реакции *n*-дивинилбензол обладает большой нуклефильностью и легко присоединяет к себе дихлоркарбен.



были синтезированы следующим образом: вначале действием хлористого тионила (SOCl_2) на 2-карбокси-1-(*n*-винилфенил)циклопропан был получен хлорангидрид соответствующей кислоты (VI), затем реакцией хлорангидрида с аммиаком и соответствующими алкиламинами были получены амиды (VII-IX), состав и структура которых были установлены на основе элементного и спектрального анализов.

Полимеризацию указанных мономеров проводили в растворах бензола и диметилформамида (ДМФА) в присутствии ДАК. Условия полимеризации, а также некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 7. В результате полимеризации указанных мономеров как в растворе ДМФА, так и в массе получают белые порошки, растворимые в ДМФА, диоксане, ацетоне и хлорсодержащих углеводородах.

Таблица 7.

Полимеризация амидов 1-*p*-винилфенилциклопропанкарбоновой кислоты. ($[\text{I} - \text{ДАК}] = 0.2 \text{ моль/л}$, $t = 80^\circ\text{C}$, $\tau = 4 \text{ ч}$)

Заместитель	Растворитель	Выход полимера, %	$[\eta]$, дл/г	T _c , °С
NH ₂	ДМФА	82	0.62	210
NHCH ₃	—“—	85	0.56	196
N(CH ₃) ₂	—“—	74	0.38	192

С целью определения реакционной способности мономеров VI-IX в полимеризации исследована кинетика процесса dilatометрическим методом при концентрации мономеров $[\text{M}] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{ДАК}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, температура $60-80^\circ\text{C}$. Определены значения начальных скоростей полимеризации при небольших глубинах превращения (5-12%) мономеров и вычислены эффективные константы скорости (в табл.8).

Таблица 8.

Результаты кинетических исследований полимеризации мономеров VII-IX ($[M]=1.0$ моль/л, $[ДАК]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Мономер	Температура, °С	$w \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$k \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Относительная скорость при 80°С по отношению к стиролу
VII	60	0.325	4.596	3.78
	70	0.600	8.486	
	80	1.097	15.520	
VIII	60	0.318	4.496	3.49
	70	0.563	7.962	
	80	1.013	14.320	
IX	60	0.297	4.190	3.03
	70	0.488	6.190	
	80	0.881	12.460	

Нами предпринята попытка получить информацию о количественной оценке реакционной способности замещенных стиролов, влиянии природы заместителей на процесс полимеризации и об особенностях этих мономеров в сополимеризации с хорошо изученным мономером – стиролом. Кроме того, рассматривались вопросы изучения физико-механических, теплофизических, адгезионных и др. свойств полученных полимеров. Была исследована реакция сополимеризации двух амидов 1-(*n*-винилфенил)циклопропан-2-карбоновой кислоты со стиролом.

При изменении соотношения мономеров в широком интервале было найдено содержание карбоксиамидзамещенного циклопропилстирола в составе сополимера. Установлено, что полученные сополимеры во всех случаях были обогащены карбоксиамидзамещенными мономерами (табл. 9).

Активность мономеров VII и IX в процессе сополимеризации можно объяснить наличием в их молекулах большего, по сравнению со стиролом, числа сопряженных связей и, соответственно, более легкой поляризации двойной связи в данных мономерах.

Таблица 9.

Сополимеризация со стиролом мономеров VII и IX (M_1) (р-тель ДМФА, $[M_1]=[M_2]=1.0$ моль/л, ДАК=0,5%, $T=343K$).

Состав исходной смеси, мол%		Конверсия, %	Содержание азота в сополимере, %	Состав сополимера, мол %		Константы сополимеризации		Q_1	e_1	$[\eta]$, дл/г
M_1	M_2			m_1	m_2	r_1	r_2			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
для соединений VII										
80	20	11.6	6.24	83.31	16.69	1.16	0.52	3.39	-1.51	1.20
70	30	10.2	5.63	75.2	24.8					1.15
50	50	8.8	3.09	41.32	58.68					1.13
40	60	9.8	3.73	49.9	50.1					1.11
20	80	5.7	2.21	29.6	70.4					0.95
для соединений IX										
80	20	10.2	5.39	82.8	17.2	1.12	0.55	3.13	-1.49	1.05
70	30	9.5	4.85	74.5	25.5					0.99
50	50	7.4	3.76	57.8	42.2					0.90
40	60	9.6	3.18	48.9	51.1					0.86
20	80	6.2	1.86	28.6	71.4					0.83

С целью выяснения влияния алкоксиметильного заместителя на способность 2-алкоксиметилциклопропилстиролов (XIII-XVI) к полимеризации и изучения их свойств осуществлена их полимеризация в одинаковых условиях. Глубина превращения всех мономеров вначале возрастает и примерно через 2-3 часа становится практически постоянной. Максимальная глубина полимеризации в массе мономеров (XIII-XVI) в зависимости от величины алкоксигруппы составляет 73-92%. Все полученные из мономеров (XIII-XVI) полимеры представляли собой белые порошки, хорошо растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и нерастворимые в низших спиртах.

Полученные данные показывают, что исследуемые мономеры несколько различаются по реакционной способности и в зависимости от величины алкокси заместителя образуют следующий ряд активностей: $CH_3O > C_2H_5O > C_3H_7O > C_4H_9O$.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что поли-2-алкоксиметилзамещенные циклопропилстиролы обладают свойствами, присущими пластмассам. Кроме того, эластические свойства проявля-