

О. Харченко, канд. хім. наук,
 oksana_kharchenko@ukr.net,
 В. Смокал, канд. хім. наук,
 О. Крупка, канд. хім. наук,
 О. Колендо, д-р хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ 2-СТИРИЛХІНОЛІНУ

Кінетичними дослідженнями показано, що нові мономери на основі 2-стирилхіноліну радикально гомополімеризуються в розчині диметилформаміду. Полімеризація нових мономерів відбувається із достатньо високою швидкістю і проходить до високих конверсій. Усі нові мономери на основі 2-стирилхіноліну полімеризуються з більшою швидкістю, ніж метилметакрилат, фенілметакрилат, та з близькою до гомополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну. Загалом швидкість полімеризації збільшується зі збільшенням електронодонорності замісника.

Ключові слова: 8-метакрилоксистирилхінолін, стирилхінолінвмісні мономери, кінетика полімеризації.

Вступ. Поліметилметакрилат (ПММА) є досить широкоживаним матеріалом в оптиці завдяки його атмосферостійкості, хімічній довговічності, хорошим механічним властивостям, прозорості та світлопропусканню в широкому діапазоні.

Завдяки цим властивостям ПММА часто використовують як полімерну матрицю для створення фоточутливих полімерів і полімерів з нелінійно оптичними (НЛО) властивостями [1]. Для створення полімерів з НЛО властивостями молекули хромофорів мають бути введені в полімерний ланцюг. Для цього існують два принципово різні способи. Перший полягає у створенні композиційного матеріалу, де хромофор є дисперсною фазою, і вводиться в систему як "гість". У другому випадку хромофор вводиться в полімерний ланцюг ковалентно і може бути включений як у бічний, так і в головний ланцюг [2].

Дослідження полімерів із НЛО хромофором у бічному ланцюзі показали низку переваг: краща орієнтація хромофорів під дією електричного поля, релаксаційні процеси відбуваються значно повільніше, збільшення часової та термічної стабільності, збільшення температури склування полімеру [3, 4].

Ураховуючи сказане вище, важливо звернути увагу на створення полімерів із НЛО фрагментами на основі метакрилових мономерів. Тому метою роботи є дослідження полімеризації метакрилових мономерів зі стирилхіноліновим фрагментом.

Методи дослідження та методика експерименту. ПМР-спектри (400 MHz) усіх сполук записано на спектрометрі "Mercury (Varian) 400" у ДМСО- d_6 відносно тетраметилсилану.

Методика синтезу метакрилових мономерів 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M1**), 2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M2**), 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M3**), 2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M4**), 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M5**), 2-[2-(4-бромфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M6**), 2-[2-(4-ціанофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M7**), 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M8**) була опублікована раніше [5–9].

Полімеризація. Гомополімеризацію вивчали в 10 % розчині диметилформаміду при 80°C в атмосфері аргону. Як ініціатор використовували 2,2'-азобісізобутиронітрил (АІБН), 1 % від маси мономера. Розчин мономера тричі дегазували та заповнили аргонем. Кінетику термоініційованої гомополімеризації стирилхінолінвмісних мономерів досліджували дилатометричним методом. Конtrakцію визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсію – гравіметрично. Полімеризація тривала 4 год. Полімери висаджували в етанол. Очищення полімеру проводили переосадженням з диметилформаміду (ДМФА) в етанол. Полімери висушували у вакуумі при 40°C. Схема синтезу стирилхінолінвмісних полімерів зображена на рис. 1.

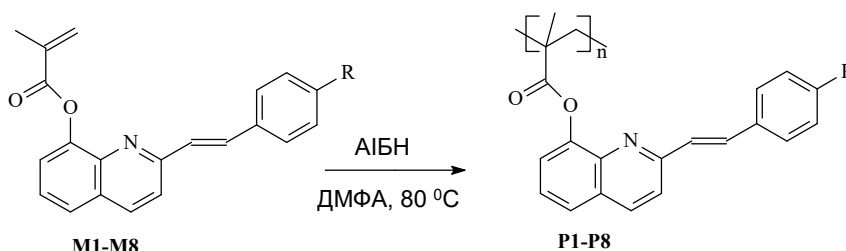


Рис. 1. Схема гомополімеризації 2-стирилхінолінвмісних мономерів M1–M8

Результати та їх обговорення. Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних метакрилатів **M1–M8** у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої гомополімеризації дилатометричним методом у розчині ДМФА в присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону. На рис. 2 наведено кінетичні криві полімеризації мономерів **M1–M8**.

За кінетичними кривими розраховано швидкості росту (V_p), зведені швидкості ($V_{пр}$) та сумарні константи швидкості полімеризації ($K_{сум}$) (табл. 1). Для порівняння в табл. 1 внесено відповідні параметри гомополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ), фенілметакрилату (ФМА) та метилметакрилату (ММА).

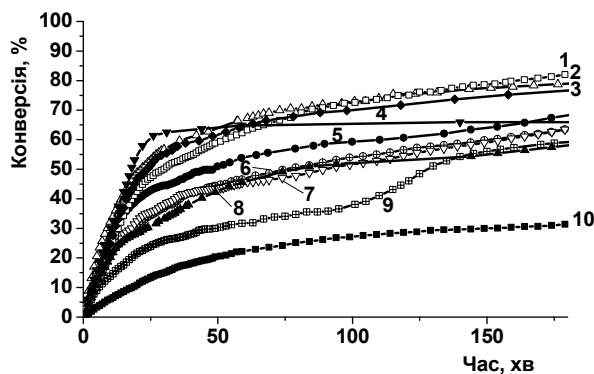


Рис. 2. Кінетичні криві радикальної гомополімеризації 10 %-х розчинів мономерів: 1 – метакрилат 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ); 2 – М3; 3 – М7; 4 – М2; 5 – М6; 6 – М5; 7 – М1; 8 – М4; 9 – М8; 10 – MMA

Кінетичні параметри полімеризації 10 %-х розчинів мономерів М1-М8

Таблиця 1

Мономер	R	Молекулярна маса мономера	Вихід за 4 години, %	$V_p \times 10^4$, моль/лхс	$V_{пр} \times 10^4$, с ⁻¹	$K_p \times 10^3$, л/мольхс
M1	-OCH ₃	345	67	0,95	3,29	2,55
M2	-CH ₃	329	66	1,62	5,33	8,33
M3	-H	315	83	1,78	5,59	4,50
M4	-F	333	64	1,08	3,58	5,60
M5	-Cl	349,5	68	1,24	4,34	3,45
M6	-Br	394	75	1,04	4,11	3,27
M7	-CN	340	63	1,01	3,45	2,75
M8	-NO ₂	360	63	0,8	2,90	1,36
MMA	-	100	33	1,08	1,08	0,51
ФМА	-	162	-	0,52	0,86	1,10
ММОХ	-	227	85	1,81	4,17	3,28

Як видно з даних, наведених у табл. 1, гомополімеризація нових стирилхінолінвмісних мономерів відбувається з достатньо високою швидкістю ($K_{сум} = 1,36 - 8,33 \times 10^3$ л/мольхс) і проходить до високих конверсій (63–83 %). Усі мономерні полімеризуються з більшою швидкістю, ніж MMA, ФМА, та з близькою до гомополімеризації ММОХ ($K_{сум} = 3,28 \times 10^3$ л/мольхс). Загалом швидкість полімеризації збільшується зі збільшенням електрондонорності замісника, крім метокси похідної М1. Гомополімеризація мономера М8 відбувається з меншою швидкістю порівняно з іншими мономерами, оскільки нітрогрупи зазвичай виступають у ролі "пасток" вільних радикалів. Для порівняння наведено криві полімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ) та MMA. Як видно з табл. 1, полімеризація стирилхінолінвмісних мономерів проходить зі швидкістю у 3–5 разів більшою, ніж полімеризація MMA, і у 2,5 раза більшою, ніж гомополімеризація фенолметакрилату, близькою до швидкості полімеризації ММОХ.

Висновки. Дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилатів у радикальній полімеризації показали, що нові мономерні активно гомополімеризуються за обраних умов експерименту. Доведено, що швидкість процесу полімеризації загалом корелює з електрондонорністю замісника в стирильному фрагменті мономера.

О. Харченко, канд. хим. наук,
oksana_kharchenko@ukr.net,
В. Смокал, канд. хим. наук,
О. Крупка, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

Список використаних джерел

- Серова В. Н. Полимерные оптические материалы. Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2011. 384 с.
- Serova V. N. Polymer optic materials. St.-Petersburg : Nauchnye osnovy i tehnologii, 2011. 384 p.
- Zhang C.-Z., Wang C.-Yu, Im C., Lu G.-Yu., Wang S.-S. J. Phys. Chem. B. 2010. 114. 42–48.
- Bruno V., Castaldo A., Centore R., Sirigu A., Sarcinelli F., Casalboni M., Pizzoferrato R. J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2002. 40. 1468–1475.
- Li J., Jiang P., Wei C., Shi J. Dyes and Pigments. 2008. 78. 219–224.
- Смокал В. О., Харченко О. Г., Крупка О. М., Колендо О. Ю. Укр. хим. журн. 2018. 84(8). 98–103.
- Smokal V. O., Kharchenko O. H., Krupka O. M., Kolendo O. Yu. Ukr. khim. zhurnal. 2018. 84(8). 98–103.
- Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія. 2016. 52. 80–83.
- Kharchenko O. H., Smokal V. O., Krupka O. M., Kolendo O. Yu. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia. 2016. 52. 80–83.
- Харченко О. Г., Смокал В. О., Крупка О. М., Колендо О. Ю. Полимерные материалы и технологии. 2016. 2(4). 46–50.
- Kharchenko O. H., Smokal V. O., Krupka O. M., Kolendo O. Yu. Polimernye materialy i tehnologii [Polymer Materials and Technologies]. 2016. 2(4). 46–50.
- Kharchenko O. H., Smokal V. O., Krupka O. M., Kolendo O. Yu. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2016. 640. 71–77.

Надійшла до редколегії 02.08.19

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВАНИИ 2-СТИРИЛХИНОЛИНА

Кинетическими исследованиями показано, что новые мономеры радикально гомополимеризуются в растворе диметилформамида. Полимеризация новых мономеров происходит с достаточно высокой скоростью и проходит с высокими конверсиями. Все новые мономеры на основании 2-стирилхинолина полимеризуются с большей скоростью, чем метилметакрилат, фенолметакрилат, и близкой к гомополимеризации метакрилата 2-метил-8-оксихинолина. В целом скорость полимеризации возрастает с увеличением электронодонорности заместителя.

Ключевые слова: 8-метакрилоксистирилхинолин, стирилхинолинсодержащие мономеры, кинетика полимеризации.

O. Kharchenko, PhD,
oksana_kharchenko@ukr.net,
V. Smokal, PhD,
O. Krupka, PhD,
A. Kolendo, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

KINETIC'S INVESTIGATION OF METHACRYLIC MONOMERS BASED ON 2-STYRYLQUINOLINE

Polymethylmethacrylate is widely use material in optics due to its atmosphere resistance, chemical stability, good mechanical properties, transparency and light transmission. Due to these properties, PMMA is often used as a polymeric matrix for creating photosensitive polymers and polymers with nonlinear optical (NLO) properties. Materials with NLO properties can be made by introducing molecules of chromophores into the polymer chain. There are two fundamentally different ways of doing this. The first is to create composite material where the chromophore is a dispersed phase and is introduced into the system as a "guest". In the second case, the chromophore is introduced into the polymer chain covalently, and can be included in the side and the main chain. Studies of polymers containing NLO chromophore in the side chain have shown a number of advantages: better orientation of the chromophores under the action of an electric field; relaxation processes are much slower; increasing time and thermal stability; increasing the glass transition temperature of the polymer. Based on present knowledge we decided to design new methacrylic polymers with styrylquinoline chromophore in side chain.

The polymerization ability of the new monomers for free radical homopolymerization was investigated kinetically by using dilatometric method. It was found that new 2-styrylquinoline containing monomers are able to homopolymerization with high conversions (63–83 %). The polymerization was carried out in DMF using 2,2'-azobisisobutyronitrile as initiator at 80°C in argon atmosphere. The products of polymerization were characterized by ¹H NMR spectroscopy. It was installed that all new monomers have bigger speed of polymerization ($K_{sum} = 1.36\text{--}8.33 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$) then methylmethacrylate ($K_{sum} = 0.5 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$), phenylmethacrylate ($K_{sum} = 1.1 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$) and similar to polymerization of 2-methyl-8-oxyquinoline methacrylate ($K_{sum} = 3.28 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$). It was found that speed of polymerization increases with increasing electron donating power of substitute in para-position of the aromatic ring. It has been proven that presence of electron acceptor group reduces speed of polymerization.

Keywords: 8-methacryloxy styrylquinoline, styrylquinoline-containing monomers, polymerization kinetics.

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).11](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).11)

О. Ніколаєва, канд. хім. наук,
avealokin.anel@gmail.com,

Л. Вретік, д-р хім. наук,

Е. Яновська, канд. хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

О. Кондратенко, асист.,

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, Україна

Г. Тун, студ.,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ОСАДОВА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ 4-ВІНІЛПІРИДИНУ ЗІ СТИРОЛОМ

Описано визначення реального складу кополімерів 4-вінілпіридину зі стиролом, що утворюються в умовах їх осадової кополімеризації у CCl_4 . Для цього було проведено кополімеризацію 4-вінілпіридину зі стиролом у різних співвідношеннях. Склад одержаних кополімерів визначали за даними ¹H ЯМР-спектроскопії. Виконано порівняння реального складу кополімерів з теоретично розрахованим. Визначено, що кополімери 4-вінілпіридину зі стиролом, одержані осадовою кополімеризацією у CCl_4 , збагачені ланками 4-вінілпіридину. Виявлено, що для вихідного мольного вмісту стиролу, більшого ніж 0,85, неможливо синтезувати осадовою полімеризацією у CCl_4 кополімери 4-вінілпіридин:стирол.

Ключові слова: 4-вінілпіридин, стирол, кополімеризація.

Вступ. Предметом інтенсивного дослідження протягом останніх кількох років були методи контрольованої радикальної полімеризації (CRP) такі, як нітроксид-опосередкована полімеризація (nitroxide-mediated polymerization), радикальна полімеризація з передачею атома (atom transfer radical polymerization, ATRP), полімеризація зі зворотною передачею ланцюга додаванням-фрагментацією (reversible addition-fragmentation chaintransfer, RAFT).

Автори роботи [1] повідомляють про першу успішну RAFT полімеризацію 2-вінілпіридину (2ВП) та 4-вінілпіридину (4ВП). Показано також можливість контрольованого синтезу блоккополімерів 2ВП-4ВП та 4ВП-2ВП у режимі росту ланцюга полі(2ВП) або полі(4ВП) [2], що виступали агентом передачі ланцюга з відповідним номером.

У роботі [2] блоккополімер стирол-блок-4-вінілпіридин з молекулярною масою 98000 г/моль та індексом полідисперсності 1,28 використовувався як стабілізатор дисперсійної полімеризації стиролу в спирті. Такий кополімер може бути використаний як стеричний стабілізатор у дисперсійній полімеризації стиролу завдяки тому, що поєднує гідрофобні властивості полістиролу та гідрофільний характер полі-4-вінілпіридину.

Ґрунтовне дослідження [3] присвячено синтезу блоккополімеру стирол-ВП в умовах реверсивного інгібування нітроксидом TEMPO. Маючи на меті з'ясувати

оптимальні умови для контрольованого синтезу блоккополімерів у цій системі, полімеризацію вінілпіридину вивчали в різних концентраціях макроініціатора полістирол-TEMPO. Аніонна та RAFT-полімеризація були використані одночасно для приготування високомолекулярного амфіфільного диблоккополімеру на основі гідрофобного стиролу та більш полярних 2-вінілпіридину або 4-вінілпіридину.

Результати та їх обговорення. У статті [4] нами була виявлена та описана сорбційна активність силікагелю з іммобілізованим кополімером до мікрокількостей іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Ni(II) у статичному режимі проведення сорбції, а також Ni(II) іонів у динамічному режимі. Кополімер 4-вінілпіридину зі стиролом був *in situ* іммобілізований на поверхні силікагелю за допомогою гетерогенної радикальної полімеризації. Кріплення кополімеру в поверхневому шарі було підтверджено ІЧ-спектроскопією. Кількість кополімеру на поверхні силікагелю оцінювалась як 25,73 % мас. за результатами аналізу методами термогравіметрії та динамічної скануючої калориметрії-маспектроскопії. Розташування полімерного шару на поверхні силікагелю було описано за допомогою скануючої електронної мікроскопії.

З метою визначення реального складу кополімерів 4-вінілпіридину зі стиролом, що утворюються в умовах осадової кополімеризації у CCl_4 , було проведено модельні дослідження. Для цього одержували кополімери без