

ВРЕТІК Людмила Олександрівна

УДК 541.64

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАФТАЛІНВІСНИХ  
МОНОМЕРІВ - МОДИФІКАТОРІВ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

02.00.06. - хімія високомолекулярних сполук

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ-1997



00743582 (Т)

Робота виконана на кафедрі  
факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
Сиром'ятніков Володимир Георгійович  
Київський університет ім. Тараса Шевченка,  
зав. кафедри

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Шерстюк Валентин Петрович  
Національний технічний університет  
(Київський політехнічний інститут)  
професор кафедри технології  
поліграфічного виробництва

кандидат хімічних наук, ст. наук. співр.  
Грищенко Володимир Костянтинович  
Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, зам. директора

Провідна установа: Інститут біоорганічної хімії та  
нафтохімії НАН України,  
відділ електрохімії органічних сполук,  
м. Київ

Захист відбудеться "20" січня 1998 р. о 14 годині на  
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.01.24 у Київському університеті  
імені Тараса Шевченка за адресою: Київ-33, вул. Володимирська, 64, хімічний  
факультет, ауд. 518.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Київського університету  
ім. Тараса Шевченка за адресою: Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий "19" грудня 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  Кисіль В.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

*Актуальність теми.* Стієкі до дії світла, тепла та інших природних факторів полімерні матеріали необхідні в усіх галузях виробництва, науки та техніки, їх використання доцільне й з точки зору енергозбереження та економії ресурсів за рахунок подовження строку експлуатації. Невпинне розширення областей застосування полімерів та матеріалів на їх основі, вдосконалення та ускладнення умов їх переробки та експлуатації потребують подальшого пошуку модифікаторів полімерних матеріалів, принципово нових підходів до використання вже відомих антиоксидантів, термо- та світлостабілізаторів.

Одним з перспективних напрямків є створення високоефективних внутрішньоланцюгових стабілізаторів, що вводяться у полімерний ланцюг у невеликих кількостях безпосередньо під час синтезу базового полімеру. Такий підхід дозволяє надавати полімерним матеріалам нової якості при збереженні загального комплексу необхідних властивостей, запобігати втраті стабілізатору під час переробки матеріалу та експлуатації за рахунок випаровування та "випотівання", що підвищує також його екологічну нешкідливість.

З іншого боку, принципово новим є підхід, в якому процеси переносу енергії збуджених станів в макромолекулах полімеру на ланку стабілізатора (наприклад, фотостабілізатора) використовуються для досягнення максимального рівня захисту матеріалу. Першим кроком в цьому напрямку можна вважати дослідження сполук з високим виходом синглет-триплетної конверсії, що дає можливість транспортувати енергію синглетного збудження в певну точку системи "базовий полімер - фотостабілізатор". В цьому аспекті перспективними є поліядерні системи, наприклад, гетероциклічні та спряжені похідні нафталіну, хімію та фізичні властивості яких ще не досконало вивчено.

Комплексне використання перелічених ідей дає можливість створення матеріалів, що "самостабілізуються", для будь-яких заданих умов експлуатації з максимальним ступенем захисту базового полімеру, ресурсозбереження та екологічної чистоти.

Роботу виконано у рамках держбюджетної теми Кабінету Міністрів України (№ держреєстрації 0194U017898): "Дослідження фотоперетворень, деструкції та фотостабілізації в композиційних інформаційних середовищах та синтетичних полімерах" та теми №956 "Внутрішньоланцюгові термостабілізатори, антиоксиданти та антиради як хімічні добавки до синтетичних полімерів", проект 6.5 науково-технічної програми "Нові хімічні

речовини і матеріали малотонажного виробництва для заміни імпортованих" Мінпрому України.

*Мета і задачі дослідження.* Одержання нафтильованих мономерів, які одночасно відповідали б наступним умовам: були здатні гомополімеризуватися та кополімеризуватися із стиролом (одним з багатотонажних мономерів); слугували "пастками" для вільних радикалів, що утворюються під дією температури на легований ними полімер; мали достатню фотостабілізуючу дію. Основними були наступні завдання: синтезувати та дослідити новий ряд мономерів - нафтил(мет)акрилатів, які мають гетероциклічний замісник - імідний цикл різного заміщення; порівняти одержаний ряд сполук з відповідно одержаними заміщеними азо- та амідонафтил(мет)акрилатами; встановити перспективи застосування синтезованих сполук як стабілізаторів деяких полімерних матеріалів та виявити шляхи оптимізації процесу стабілізації.

*Наукова новизна одержаних результатів.* Вперше синтезовано нову групу заміщених нафтил(мет)акрилатів, знайдено зручні методи їх одержання; досліджено процеси їх термо- та фотоініційованої радикальної гомополімеризації; синтезовано їх кополімери із стиролом і терполімери та знайдено параметри кополімеризації для деяких з синтезованих мономерів із стиролом; досліджено вплив 4-азонафтилметакрилатів на термоініційовану радикальну полімеризацію стиролу. Вивчено фотохімічну дію УФ-випромінювання на імідонафтилметакрилати та встановлено, що швидкість проходження фотоперегрупування Фріса безпосередньо пов'язана з положенням синглетних та триплетних рівнів збуджених станів досліджених сполук та процесами перенесення енергії в ізольованих  $\pi$ -електронних системах імідонафтилметакрилатів. Встановлено, що 4-фталімідонафтилметакрилат (ФПНМА) при певних умовах є сполукою з повною S-T конверсією енергії. Показано, що деякі з синтезованих заміщених нафтилметакрилатів при введенні у полімерні ланцюги виявляють фото- та термостабілізуючу дію.

*Практичне значення одержаних результатів.* Розроблено препаративні методики синтезу мономерних і полімерних нафтил(мет)акрилатів з замісниками різного типу з заданим комплексом корисних властивостей.

Результати, одержані у роботі, дають теоретичний підхід до регулювання швидкості деяких фотохімічних реакцій, що проходять під дією УФ-опромінення на ароматичні системи та, таким чином, є основою для цілеспрямованого синтезу фотостабілізаторів полімерних матеріалів.

Виявлено фотостабілізуючий та антиоксидаційний вплив деяких з нових імідонафтилметакрилатів та показано можливість стабілізації ними полістиролу в умовах його термо- та фотодеструкції. Завдяки ефективній термостабілізуючій дії деяких ациламінонафтил(мет)акрилатів у кополімерах із стиролом та нонілметакрилатом, показано можливість їх використання в носіях для фототермопластичного запису інформації з покращеними експлуатаційними характеристиками.

*Особистий внесок здобувача.* У ході опрацювання теми дисертації особисто дисертантом було виконано синтези нових нафталінвмісних (мет)акрилатів та їх кополімерів; досліджено весь комплекс властивостей одержаних сполук. Дисертанту належить вирішальна роль в інтерпретації експериментальних даних.

*Апробація результатів дисертації.* Матеріали дисертації доповідались на науковій конференції КУ (Київ, 1995 та 1996), VII українській конференції з органічної хімії (Харків, 1995), науково-технічній конференції “Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні” (Львів, 1995), українському постійно діючому семінарі “Проблеми фотохімії і фотофізики світлочутливих полімеризаційноздатних матеріалів” (Трускавець, 1995), VIII українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 1996), XI науковому з’їзді “PTChem і SITPChem” (Гданьськ /Польща/), XIII науковій конференції “Модифікація полімерів” (Кудова-Здруй /Польща/, 1997) та українській конференції “Хімія азотвмісних гетероциклів” (Харків, 1997).

*Публікації.* За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті та тези 5 доповідей.

*Обсяг та структура роботи.* Дисертація складається з вступу, семи розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, що має 239 найменувань, та додатку. Роботу викладено на 178 сторінках друкованого тексту, вона містить 27 рисунків, 19 таблиць та 1 сторінку додатку.

**Методи дослідження.** Основні результати роботи одержано шляхом використання сучасних фізико-хімічних методів дослідження: синтезовані сполуки та склад кополімерів охарактеризовано за даними елементного аналізу, УФ-, ІЧ- та ПМР-спектроскопії; полімеризаційну здатність - дилатометричним, віскозометричним та осмометричним методами; процеси перенесення енергії та фотоперегрупування Фріса в синтезованих сполуках - за даними люмінесцентної та УФ-спектроскопії; стабілізуючу дію - методами диференційного термогравіметричного аналізу та термогравіметричного аналізу в динамічному режимі.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

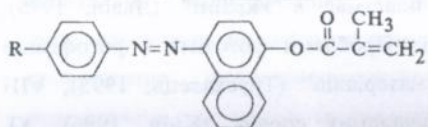
### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

В розділі систематизовано літературні дані по синтезу нафталінвмісних мономерів, їх гомо- та кополімеризації, хімічним, фотохімічним та фотофізичним властивостям. На основі аналізу літератури визначено основні завдання досліджень.

### СИНТЕЗ НОВИХ НАФТАЛІНВМІСНИХ МЕТАКРИЛАТІВ

Розділ присвячений синтезу нових нафталінвмісних метакрилатів, а саме: метакрилатів на основі заміщених азоафтолів; ізомерних мономерів - 4-бензоїламіноафтилметакрилату та 4-нафтоїламінофеніл(мет)акрилату; 4-імідонафтилметакрилатів.

#### 1. Азоафтилметакрилати загальної формули:



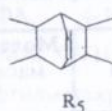
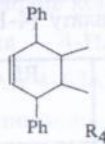
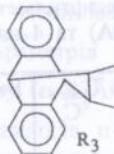
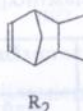
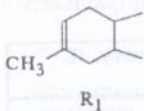
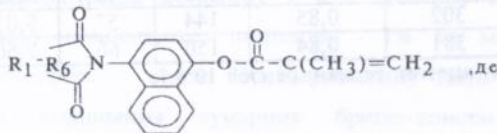
, де R - H, OCH<sub>3</sub>, Br, NO<sub>2</sub>

одержували з промислових п-заміщених похідних аніліну (п-метокси-, п-бром- та п-нітроаніліну) та аніліну. Діазотуванням цих амінів нітритом натрію у кислому середовищі при охолодженні, та азосполученням солей діазонію, що утворилися, з 1-нафтолом одержали відповідні 4-азобарвники. Їх ацилювали метакрилхлоридом у присутності триетиламіну у розчині ацетонітрилу.

2. 4-нафтоїламінофеніл(мет)акрилати синтезували ацилюванням п-амінофенолу хлорангідридом 1-нафтоїної кислоти в ацетоні у присутності триетиламіну, з наступним (мет)акрилюванням одержаних речовин за реакцією Шоттен-Баумана у водно-лужному середовищі дією (мет)акрилхлориду.

3. 4-бензоїламінонафтилметакрилат Вихідний гідрохлорид 4-амінонафтолу синтезували відновленням дією хлориду олова (II) у концентрованій соляній кислоті барвника, що утворився азосполученням 1-нафтолу з діазотованою нітритом натрію у кислому середовищі сульфаніловою кислотою. Ацилюванням 4-амінонафтолу ангідридом бензойної кислоти в оцтовій кислоті у присутності ацетата натрію синтезували 4-бензоїламінонафтол. Метакрилюванням якого за реакцією Шоттен-Баумана у водно-лужному середовищі дією метакрилхлориду одержували 4-бензоїламінонафтилметакрилат.

#### 4. Імідонафтилметакрилати загальної формули:



МТГФІНМА  
та

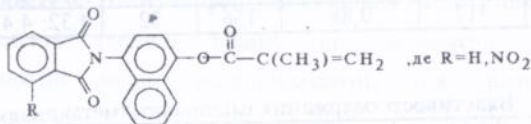
ЕНІНМА

АНТРІНМА

ДІФІНМА

БІСНМА

СІНМА



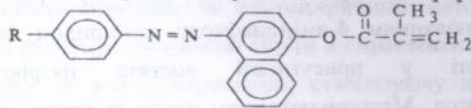
(ФТІНМА та НФТІНМА відповідно)

синтезували конденсацією в оцтовій кислоті у присутності ацетата натрію гідрохлориду 4-амінонафтолу та промислових ангідридів - I ("метил-тетрагідрофталевого"), II ("ендікового"), янтарного (VI), фталевого та 3-нітрофталевого. Ангідриди III (2,3;5,6-дібензбіцикло-[2,2,2]-окта-2,5-діен-7,8-дикарбонової кислоти), IV (3,6-дифеніл-циклогексен-4-ен-1,2-дикарбонової кислоти) та діангідрид V (біцикло-[2,2,2]-октен-2-тетракарбонової кислоти одержано конденсацією за реакцією Дільса-Альдера малеїнового ангідриду та відповідно антрацену, 1,4-дифенілбутадієну і кротонового ангідриду. В реакційну суміш вводили надлишок ацетата натрію з метою переведення гідрохлориду 1,4-амінонафтолу в основу безпосередньо під час реакції конденсації та запобігання таким чином його швидкого окислення. Ацилюванням одержаних оксинафтілімідів хлорангідридом метакрилової

кислоти при 20°C в ацетоні або діоксані у присутності триетиламіну синтезовано відповідні метакрилати. Всі синтезовані мономери - тверді, стійкі при зберіганні на повітрі речовини (див. табл. 1,2,3).

Таблиця 1.

Властивості нафтилметакрилатів загальної формули:



Замісник R	Молек. маса	Rf	T <sub>топл.</sub> , °C	Вихід, %	Вміст азоту, %	
					знайдено	розрахов.
NO <sub>2</sub>	347	0,78	161	65	12,13; 12,07	12,10
OCH <sub>3</sub>	332	0,76	142	48	8,50; 8,61	8,4
H	302	0,85	144	57	9,01; 9,27	9,3
Br	381	0,84	150	66	7,60; 7,18	7,3

\* - елюент ацетон: гексан: бензол 10:5:7.

Таблиця 2.

Властивості 4-бензоїламінонафтилметакрилату (4-БЗАНМА), 4-нафтоїламінофенілакрилату (4-НАФА) та 4-нафтоїламінофенілметакрилату (4-НАФМА).

Шифр сполуки	Молек. маса	Rf	T <sub>топл.</sub> , °C	Вихід, %	Вміст азоту, %	
					знайд.	розрахов.
4-БЗАНМА	331	0,78	166	58	4,20; 4,22	4,23
4-НАФМА	331	0,86	165	30	3,90; 4,01	4,23
4-НАФА	317	0,88	156	32	4,32; 4,43	4,42

Таблиця 3.

Властивості одержаних імідонафтилметакрилатів.

Шифр сполуки	Молек. маса	Rf	T <sub>топл.</sub> , °C	Вихід, %	Аналіз на N, %	
					знайдено	розрахов.
МТГФІНМА	375	0,78	147	69	3,70; 3,74	3,73
ЕНІНМА	373	0,73	179	83		3,75
АНТРІНМА	483	0,76	284	82	2,89; 2,92	2,90
ДІФІНМА	513	0,85	223	90	2,70; 2,76	2,73
БІСНМА	666	0,75	271	76	2,07; 2,12	2,10
СІНМА	309	0,64	100	81	4,52; 4,56	4,53
ФТІНМА	357	0,87	196	77	3,81; 3,90	3,92
НФТІНМА	402	0,76	256	54	3,41; 3,37	3,48

5. Модельну сполуку - 4-ацетокси-3-(бензиліденаміно)-бензофенон - синтезували кип'ятінням в оцтовій кислоті еквімолярних кількостей 3-амінобензофенону та 4-ацетоксибензальдегіду; останній одержали

ацилюванням 4-оксибензальдегіду надлишком оцтовокислого ангідриду в оцтовій кислоті.

Синтезовані мономери ідентифіковані за даними елементного аналізу, методами ПМР-, ІЧ- та УФ-спектроскопії.

### ІНІЦІЙОВАНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ЗАМІЩЕНИХ НАФТИЛМЕТАКРИЛАТІВ

Розділ присвячено радикальній ініційованій термо- та фото-гомополімеризації синтезованих мономерів у розчині.

З метою дослідження полімеризаційної здатності одержаних мономерів було вивчено кінетику їх гомополімеризації у присутності АІБН. За стандартні умови полімеризації нами було обрано: температура 80°C, розчинник - диметилформамід, концентрація мономеру - 10% (або 5% в разі поганої розчинності мономеру), концентрація ініціатору - 1% від маси мономеру ( $6,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л), атмосфера - аргон. Полімеризаційну здатність мономерів визначали шляхом порівняння сумарних бруто-констант швидкості полімеризації  $K_{\text{сум}}$  для яких еліміновано вплив концентрацій.

Значення цих параметрів для 4-НАФА, 4-НАФМА, п-бензоїламінофенілметакрилату (п-БЗАФМА), 4-БЗАНМА, ФТІНМА, СІНМА, відповідних фенільмисних аналогів п-сукцинімідонафтилметакрилату та п-фталімідонафтилметакрилату (п-СІФМА, п-ФТІФМА відповідно), 1-нафтилметакрилату (1-НМА) та фенілметакрилату (ФМА) наведено в табл. 4.

З наведеної таблиці видно, що мономери ряду заміщених нафтилметакрилатів менш реакційноздатні, ніж відповідні заміщені фенільмисні аналоги.

Кінетичні параметри полімеризації метакрилових ефірів оксинафтил-імідів на основі ангідридів I-V наведено в табл. 5.

Всі імідонафтилметакрилати є менш активними, ніж відповідні імідофенілметакрилати, що можна пов'язати з впливом більш розвинутої нафталінвмісної системи супряження.

Таблиця 4.

Кінетичні параметри полімеризації синтезованих нафталінвмісних метакрилатів та відповідних фенілметакрилатів (80°C, 10% розчин в ДМФА, 1% АІБН від маси мономеру, аргон).

Шифр сполуки	Молек. маса	$V_p \cdot 10^4$ , моль/(л*с)	$V_{пр} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K_{сум} \cdot 10^3$ , л*моль <sup>-1</sup> *с <sup>-1</sup>
4-НАФА	317	2,35	7,50	0,53
4-НАФМА	331	0,37	1,25	1,60
4-БЗАНМА	331	0,54	1,80	0,07
п-БЗАФМА	281	0,72	2,01	0,13
СІНМА	309	0,70	2,15	2,75
ФТІНМА	357	0,72	2,57	3,31
п-СІФМА	259	1,43	3,70	6,70
п-ФТІФМА	307	1,35	4,14	7,50
І-НМА	212	2,75	5,85	7,50
ФМА	164	0,52	0,86	1,10

Жоден з синтезованих п-заміщених азнафтилметакрилатів не вдалося гомополімеризувати в наших умовах. Також встановлено, що введення у полімеризаційну суміш 1% одержаних азнафтилметакрилатів зменшує швидкість полімеризації метилметакрилату приблизно в 1,5 рази, тобто ці сполуки є "уповільнювачами" радикальної полімеризації. Враховуючи одержані результати, ми визнали такі мономери малоперспективними для подальших досліджень.

Таблиця 5.

Значення приведеної ( $V_{пр}$ ) та сумарної ( $K_{сум}$ ) констант швидкості полімеризації імідонафтилметакрилатів та імідофенілметакрилатів на основі аддуктів конденсації малеїнового ангідриду за реакцією Дільса-Альдера. (80°C, 10% розчин в ДМФА, 1% АІБН від маси мономеру, аргон).

Вихідний ангідрид. №	Імідонафтилметакрилати			Імідофенілметакрилати		
	Мол. маса	$V_{пр} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K_{сум} \cdot 10^3$ , л*моль <sup>-1</sup> *с <sup>-1</sup>	Мол. маса	$V_{пр} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K_{сум} \cdot 10^3$ , л*моль <sup>-1</sup> *с <sup>-1</sup>
I	375	2,48	2,51	325	1,82	3,00
II	373	3,92	5,03	323	4,65	7,80
III*	483	0,36	0,55	435	0,90	6,60
IV	513	1,48	1,9	-	-	-
V	666	5,85	7,5	566	17,40	22,30

\* - 5% розчин в ДМФА.

Вивчення кінетики ініційованої фотохімічної полімеризації синтезованих імідонафтилметакрилатів дилатометричним методом (30 °С, (джерело УФ-випромінювання - лампа ПРК-4, фотоініціатор - бензоїн, розчинник - диметилформамід) показало, що за реакційною здатністю в процесах

диметилформамід) показало, що за реакційною здатністю в процесах фотополімеризації нові нафталінвмісні мономери розташувались в ряд, симбатний їх ряду активності в процесах термоініційованої радикальної гомополімеризації; у порівнянні з реакційною здатністю фенілвмісних аналогів активність імідонафтилметакрилатів за таких самих умов в 2-3 рази нижча, різниця в реакційній здатності в межах свого ряду менша.

### КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СИНТЕЗОВАНИХ МОНОМЕРІВ

Було вивчено процес кополімеризації деяких нафталінвмісних метакрилатів із стиролом. Кополімеризацію проводили в 10%-вих розчинах мономерних сумішей в ДМФА при температурі 80°C. Ініціатор АІБН вводили з розрахунку 1% від загальної маси суміші мономерів.

З метою визначення констант кополімеризації, параметрів  $Q$  та  $e$  рівняння Алфрея-Прайса та визначення можливостей введення одержаних мономерів як "легуючих", для ЕІНМА та 4-НАФМА проведено кополімеризацію зі стиролом в вище зазначених умовах в ампулах, вар'юючи співвідношення комономерів.

Спираючись на одержані експериментальні дані були визначені константи кополімеризації для цих пар мономерів за методом Файнмена-Росса. Були також знайдені параметри питомої активності ( $Q$ ) та полярності ( $e$ ) рівняння Алфрея-Прайса (табл. 6). Для порівняння взято дані для відомого *p*-СІФМА.

Таблиця 6.

Кополімеризаційні параметри ЕІНМА, *p*-НАФМА та *p*-СІФМА в системі мономер ( $M_1$ )-стирол ( $M_2$ ) (80°C, ДМФА, 1% АІБН).

Шифр мономеру	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_2$	$Q$	$e$	Метод визначення складу кополімерів
ЕІНМА	0,07	0,07	0,005	14,49	2,29	1,49	ІЧ-спектроскопія
<i>p</i> -СІФМА	0,40	0,21	0,084	4,76	1,33	0,77	ПМР-спектроскопія
<i>p</i> -НАФМА	0,40	0,72	0,029	1,39	0,57	0,32	ПМР-спектроскопія

Одержані значення параметрів  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $Q$  та  $e$  дозволяють зробити висновки про схильність досліджених мономерів до чергування (ЕІНМА дає альтернантні кополімери із стиролом); параметр, пов'язаний з резонансною стабілізацією ( $Q$ ) закономірно зростає для нафталінвмісних метакрилатів.

З метою вирішення завдання щодо підвищення термостійкості кополімерів стиролу з нонілметакрилатом, які є термопластичними шарами або зв'язуючими в носіях фототермопластичного запису інформації, було одержано

потрійні кополімери стирол-нонілметакрилат-нафталінвмісний мономер, де останній береться у невеликих кількостях (2 мас.%) як "легуючий" мономер.

Реакція проходить з виходом 55-60%, трохи меншим, ніж для відповідних імідофенілметакрилатів (що можливо пов'язано з меншою активністю імідонафтилметакрилатів в умовах полімеризації). Температури розм'якшення лежать у межах 47-77°C та визначаються співвідношенням ланок стиролу та нонілметакрилату в макромолекулі.

### СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІМІДОНАФТИЛМЕТАКРИЛАТІВ

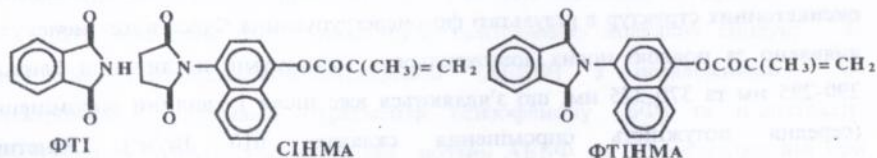
Для досягнення максимального рівня захисту матеріалу необхідно транспортування енергії синглетного збудження в певне місце системи "полімер - фотостабілізатор", тому новим кроком в цьому напрямку є дослідження сполук з високим виходом синглет-триплетної конверсії. З цієї точки зору перспективними є полядерні системи, наприклад, гетероциклічні та спряжені похідні нафталіну.

Встановлено, що деякі з синтезованих імідонафтилметакрилатів є прикладами систем, в яких енергія електронного збудження переноситься до  $\pi$ -електронної нафталінової системи - відбувається "накачування" енергією реагуючого центру, в якому мають проходити фотохімічні реакції, наприклад, фотоперегрупування Фріса.

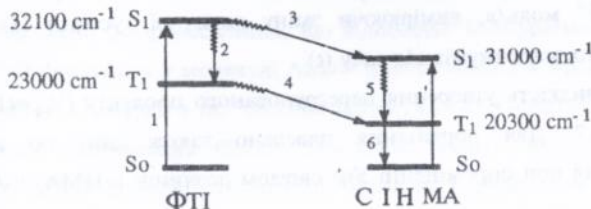
Положення збуджених енергетичних рівнів складових неспряжених  $\pi$ -електронних систем синтезованих сполук визначали за спектрами поглинання, флюоресценції (перші збуджені синглетні рівні) та фосфоресценції (перші збуджені триплетні рівні) їх розчинів.

При дослідженні люмінесценції ФТІНМА з'ясувалося, що його розчин не флюоресцує ані при 293К, ані при 77К. Поряд з цим спостерігається добре виражена фосфоресценція СІНМА-фрагменту (рис.1., а), інтенсивність якої зросла у кілька разів порівняно з інтенсивністю фосфоресценції розчину СІНМА такої ж концентрації при тому ж збудженні (рис.1, в.). Таким чином, вплив ФТІ-фрагменту в молекулі ФТІНМА проявляється в більш ефективній інтеркомбінаційній (S-T) конверсії в СІНМА-фрагменті (рис.1. б., процес 5), що й призводить до зникнення флюоресценції СІНМА-фрагменту (рис.1. б., процеси 3,4). Ефект повної (S-T) конверсії проявляється також в полімері, одержаному полімеризацією ФТІНМА.

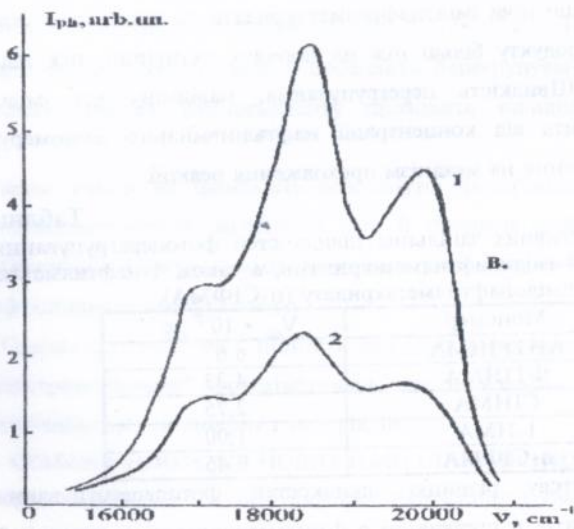
Отже, ФТІНМА є прикладом молекули з структурою, в якій відбувається перенесення енергії у напрямок потенційно реакційноздатного центру.



а.



б.



в.

Рис. 1. Перенесення енергії у 4-фталімідонафтілметакрилаті: а - формула та фрагменти; б - схема енергетичних рівнів; в - спектри фосфоресценції: 1 - ФТІНМА, 2 - СИHMA. (діоксан,  $c=10^{-4}$  моль/л,  $T=77\text{K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}}=313$  нм).

Вплив взаємодії ізольованих  $\pi$ -електронних систем може бути використано для зміни швидкості проходження хімічних та фотохімічних реакцій, зокрема фотоперегрупування Фріса

## ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІМІДОНАФТИЛМЕТАКРИЛАТІВ

Нами було досліджено зміну спектрів поглинання спиртових розчинів СІНМА, ФТІНМА та АНТРИНМА під дією УФ-світла. Утворення оксикетонних структур в результаті фотоперегрупування Фріса в цих молекулах виявлено за появою нових довгохвильових максимумів поглинання близько 290-295 нм та 370-375 нм, що з'являються вже після 1 хвилини опромінення (середня потужність опромінення складала  $610 \text{ Вт/м}^2$ ). Кінетику фотоперегрупування мономерів досліджували в спиртових розчинах концентрації  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, вимірюючи зміну оптичної густини ( $D-D_0$ ) на довжині хвилі нових максимумів від часу ( $t$ ).

Дані про швидкість утворення перегрупованого продукту ( $V_{\text{эф}}=(D-D_0)/t$ ) наведено в табл.7. Для порівняння наведено також дані по кінетиці фотоперегрупування при опроміненні УФ-світлом розчинів 1-НМА, п-СІФМА за тих же умов.

Встановлено, що нові імідонафтилметакрилати за швидкістю утворення перегрупованого продукту більш ніж на порядок активніші, ніж відповідні фенілметакрилати. Швидкість перегрупування, навідміну від імідофенілметакрилатів, залежить від концентрації нафталінвмісного мономеру, що вказує на вплив оточення на механізм проходження реакції.

Таблиця 7.

Значення ефективних загальних швидкостей фотоперегрупування ( $V_{\text{эф}}$ ) деяких синтезованих 4-імідонафтилметакрилатів, а також 1-нафтилметакрилату (1-НМА) та п-сукцинімідонафтилметакрилату (п-СІФМА).

Мономер	$V_{\text{эф}} \cdot 10^{-3}, \text{с}^{-1}$
АНТРИНМА	6,67
ФТІНМА	4,33
СІНМА	2,75
1-НМА	1,00
п-СІФМА	0,45

Пояснити суттєву різницю швидкостей фотоперегрупування для імідонафтилметакрилатів в порівнянні з фенілметакрилатами можна ефектом внутрішньомолекулярного перенесення енергії до реакційного центру (див. попередній розділ). Тоді у випадку "зворотнього" транспорту (тобто, коли перенесення енергії відбувається від того фрагменту молекули, в якому має проходити перегрупування) швидкість фотореакції Фріса повинна зменшуватись. Вплив електронаакцепторності замісників в синтезованих нафтилметакрилатах незначний, розраховані нами заряди на вуглецевих

атомах, що знаходяться у 1-положенні до метакрильної групи у досліджених арилметакрилатах мають приблизно одне і те саме значення:  $-0,11 \pm 0,02$ ).

Для доведення цього, нами було синтезовано модельну сполуку - 4-ацетокси-3-(бензиліденаміно)бензофенон (АББФ) з незалежними  $\pi$ -електронними системами (фрагменти бензофенону (БФ) та п-ацетоксибензальдегіду (АБА)). З'ясовано, що розчин АББФ не флюоресціює ані при 293К, ані при 77К (аналогічно бензофенону). Поряд з цим спостерігається добре виражена фосфоресценція, що відповідає БФ-фрагменту. Таким чином, вплив БФ-фрагменту у молекулі АББФ про-являється в ефективному S-S та T-T перехопленні енергії з тієї частини молекули (АБА-фрагмент), в якій могла б відбуватися фотореакція Фріса. Внаслідок такого "відкачування" енергії в молекулі АББФ фотоперегрупування Фріса не відбувається взагалі, на відміну від її аналогу п-ацетоксибензальдегіду (де фотоперегрупування Фріса проходить з ефективною швидкістю  $V_{\text{ef}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ). Перенесення енергії з АБА-фрагменту (у якому мало б проходити перегрупування) на незалежну  $\pi$ -електронну систему БФ-фрагменту проходить швидше, ніж фотореакція Фріса).

Таким чином на швидкість розглянутої фотореакції впливає не тільки електроноакцепторність замісників, але й процеси перенесення енергії між неспряженими  $\pi$ -електронними системами замісника та ароматичного (феніл- або нафталінвмісного) фрагменту.

Одержані результати є цінними для цілеспрямованого пошуку мономерів із "запрограмованими" фотохімічними властивостями, зокрема, для пошуку світлостабілізаторів полімерних матеріалів.

#### СТАБІЛІЗАЦІЙНА ДІЯ НОВИХ НАФТАЛІНВІСНИХ МОНОМЕРІВ

Для виявлення прогнозованої фотостабілізуючої дії синтезованих імідонафтилметакрилатів нами було досліджено залежність зміни оптичної густини  $\Delta D$  (яка визначалась тільки зміною  $\Delta D$  ланок полістиролу) у спектрах поглинання плівок нелегованого полістиролу (ПС), кополімеру полістиролу з 5 мас. % СІНМА та кополімеру полістиролу з 5 мас. % ФТІНМА від часу УФ-опромінення лампою ДРШ-1000 (850 Вт/м<sup>2</sup>) на повітрі. Встановлено, що кінетичні криві фотоокислення полістиролу у досліджених зразках мають дві ділянки: I відповідає максимальній світлостабілізуючій дії добавки, яку введено ( $V_I$ ); II - має майже однаковий кут нахилу для всіх

досліджених зразків та відповідає швидкості фотоокислення полістиролу або полістиролу із вже зруйнованим стабілізатором ( $V_{II}$ ) (табл.8).

Таблиця 8.

Значення ефективних швидкостей фотоокислення  $V_I$  та  $V_{II}$  досліджених зразків "легованого" та нестабілізованого полістиролу під дією опромінення лампи ДРШ-1000.

Зразок	$V_I$ , 1/годину	$V_{II}$ , 1/годину
ПС	1,2	1,5
ПС + СІНМА	0,7	1,49
ПС + ФТІНМА	0,4	1,43

Швидкість руйнування полістиролу у модифікованих зразках на протязі першої години опромінення в 1,5-3 рази менша, ніж для нестабілізованого полістиролу. Доведено, що у "легованому" зразку відбувається фотоперетворення введеної добавки, а після повного руйнування добавки зникає й ефект стабілізації.

Краща фотостабілізуюча дія ФТІНМА у порівнянні з СІНМА можливо пов'язана з ефективним перенесенням енергії електронного збудження з ланок ПС на молекули введеного модифікатора.

Дослідження впливу легуючих добавок на процеси деструкції термопластичних шарів для запису інформації (стирол-нонільметакрилат (СТ:НМА) = 4:1) в умовах вакууму та на повітрі методами термогравіметричного аналізу у динамічному режимі та диференційного термогравіметричного аналізу виявило їх термостабілізуючу та антиоксидантну дію. Так, введення 2 мас.% 4-НАФМА в умовах піролізу в вакуумі підвищує температуру втрати 10% ваги зразка ( $T_{10\%}$ ) на 26 °С, а 4-БЗАНМА - на 42 °С у порівнянні з "нелегованим" кополімером. Найкращу антиоксидантну дію має ФТІНМА, який підвищує основні температурні параметри термоокислювальної деструкції кополімеру - на 12 °С та помітно впливає на її тепловий ефект, особливо на початкову його стадію. Трохи менший вплив має ЕНІНМА, для якого відповідні параметри деструкції збільшуються - на 5 °С.

Таким чином, можна пропонувати синтезовані мономери як термо- або фотостабілізатори полімерних матеріалів на основі полістиролу, конкретний вибір яких залежить від умов експлуатації полімеру, що модифікується.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше синтезовано та охарактеризовано ряд нових заміщених нафтилметакрилатів, що містять у 4-положенні імідний цикл різного

заміщення, ациламіно- та фенілазогрупи. На їх основі одержано полі(імідонафтилметакрилати) та полі(ациламінонафтилметакрилат).

2. Швидкість реакції радикальної гомополімеризації нафтилметакрилатів менша ніж для відомих ізомерних їм фенілметакрилатів. Імідонафтилметакрилати більш активні ніж ациламіно- похідні. Фенілазонафтилметакрилати виявились нездатними до радикальної полімеризації в обраних нами умовах проведення процесу. Такі залежності характерні як для термоініційованої, так і для фотоініційованої гомополімеризації.

3. Встановлено, що нові мономери добре кополімеризуються із стиролом, одержано їх бінарні та потрійні кополімери. Розраховано параметри кополімеризації для деяких з нових мономерів із стиролом та оцінено вплив нафталінового циклу на їх полімеризаційну здатність.

4. За спектрами поглинання, флюоресценції та фосфоресценції досліджено процеси внутрішньомолекулярного перенесення енергії в синтезованих імідонафтилметакрилатах. Доведено, що вони визначають швидкість проходження реакції фотоперегрупування Фріса в більший мірі, ніж електроноакцепторність наявних в ароматичній системі замісників.

5. Показана можливість контролювати перебіг та швидкість фото-реакцій шляхом цілеспрямованого підбору незалежних  $\pi$ -електронних систем в молекулах, що піддаються опроміненню.

6. Встановлено, що ациламінонафтилметакрилати та імідонафтилметакрилати виявляють стабілізуючу дію щодо фотоокислювальної, термо- та термоокислювальної деструкції полімерних матеріалів, що містять їх ланки.

Так, швидкість фотоокислювальної деструкції полістиролу стабілізованого ФТІНМА майже в три рази менша, ніж нестабілізованного; 4-НАФМА в умовах піролізу в вакуумі підвищує температуру втрати 10% ваги зразка на 26 °С, а 4-БЗАНМА - на 42 °С у порівнянні з "нелегованим" кополімером стирол-нонілметакрилат; ФТІНМА підвищує основні температурні параметри термоокислювальної деструкції цього кополімеру - на 12 °С та помітно впливає на її тепловий ефект.

## ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вретік Л.О., Колендо О.Ю., Пасько В.М., Савченко І.О., Сиром'ятніков В.Г., Федорова Л.М. Метакрилові мономери на основі азобарвників з 1-нафтолу // Вісн.Київ.ун-та.-1996.-№33.-С.139-143.
2. Вретік Л.О., Загній В.В., Казимірова М.В., Колендо О.Ю., Савченко І.О., Сиром'ятніков В.Г. Нафталінвмісні метакрилати з ацильною групою як нові легуючі мономери // Вісн.Київ.ун-та.-1996.-№33.-С.136-139.
3. Вретік Л.О., Колендо О.Ю., Сиром'ятніков В.Г. Нові метакрилати на основі аддуктів конденсації малеїнового ангідриду за реакцією Дільса-Альдера та янтарного ангідриду // Укр.хім.журн.-1997.-№7-8.- С.124-128.
4. Syromiatnikow W., Kolendo A., Sawczenko I., Wretik L., Paskal L., Zagnij W., Lysenko N., Prot T., Okulska-Bozek M. Nowe monomery imidowe dla wewnatrzlacuchowej modyfikacji polimerow styrenu // Prace Nauk. Inst.Techn. Organ. iTwor. Strucz. Politechn. Wroclask.-Ser.: Konf.-1997.-S. 81.
5. Вретік Л.О., Колендо О.Ю., Сиром'ятніков В.Г., Казимірова М.В., Пасько В.М. Метакрилові мономери на основі 1,4-амінонафтолу // Тез. допов. VII Української конф. з орг. хімії.-Харків.-1995.-С.666.
6. Сиром'ятніков В.Г., Колендо О.Ю., Паскаль Л.П., Загній В.В., Томаш Прот, Вретік Л.О. Внутрішньоланцюгове легування полімерних матеріалів // Тез. допов. наук.-техн. конф. "Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні".-Львів.-1995.-С.28.
7. Сиром'ятніков В.Г., Томаш Прот, Колендо О.Ю., Ящук В.М., Савченко І.О., Вретік Л.О. Полімери з внутрішньомолекулярним переносом енергії - новий тип розумних полімерів // Тез. допов. VIII Укр. конф. з високомолекулярних сполук.-Київ.-1996.-С.11.
8. Колендо О.Ю., Вретік Л.О., Сиром'ятніков В.Г. Арилметакрилати з гетероциклічними фрагментами // Тез. допов. українськ. конф. "Хімія азотвмісних гетероциклів" (ХАГ-97).-Харків.-1997.-С.172.
9. Syromiatnikow W., Jaszczuk W., Kolendo A., Sawczenko I., Wretik L., Ogulczanskij T., Prot T. Układy aromatyczne z wewnatrzczasteczkowym przeniesieniem energii // Stresz. XL zjazd naukowy PTChem i SITPChem.-Gdansk.-1997.-S-11, W-5.

Вретік Л.О. Синтез та дослідження властивостей нафталінвмісних мономерів - модифікаторів полімерних матеріалів.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук.- Київський університет ім. Тараса Шевченка, Київ, 1997.

Дисертацію присвячено синтезу та дослідженню властивостей нових рядів заміщених нафтил(мет)акрилатів. Встановлено, що нові мономері гомополімеризуються в умовах радикальної термо- та фотополімеризації; зазнають фотоперегрупування Фріса, швидкість якого на порядок вища, ніж для фенілвмісних аналогів. Показано, що суттєвий вплив при цьому чинять процеси взаємодії неспряжених  $\pi$ -електронних систем мономерів; синтезовано модельну сполуку, в якій за рахунок взаємодії спеціально підібраних  $\pi$ -електронних систем фотоперегрупування не відбувається. Одержані мономері можуть бути використані як ефективні світло- та термостабілізатори.

Ключові слова: мономері, полімери, імідо-, ациламіно-, фенілазнафтилметакрилати, радикальна полімеризація, фотоперегрупування, перенесення енергії, стабілізатори.

Вретик Л.А. Синтез и исследование свойств нафталинсодержащих мономеров - модификаторов полимерных материалов.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - химия высокомолекулярных соединений.- Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1997.

Диссертация посвящена синтезу и изучению свойств новых рядов замещенных нафтил(мет)акрилатов. Установлено, что новые мономеры гомополімеризуются в условиях радикальной термо- и фотополімеризации; претерпевают фотоперегруппировку Фриса, скорость которой на порядок выше, чем для фенилсодержащих аналогов. Показано, что существенное влияние при этом оказывают процессы взаимодействия несопряженных  $\pi$ -электронных систем мономеров; синтезировано модельное соединение, в котором из-за взаимодействия специально подобранных  $\pi$ -электронных систем фотоперегруппировка не идет. Полученные мономеры могут быть использованы в качестве эффективных свето- и термостабилизаторов.

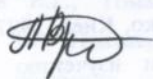
Ключевые слова: мономеры, полимеры, имидо-, ациламино-, фенилазонафтилметакрилати, радикальная полимеризация, фотоперегруппировка, перенос энергии, стабилизаторы.

Vretik L.O. Synthesis and properties investigations of naphthalene-containing monomers - modifiers of polymer materials. -Manuscript.

Thesis for a candidate's degree of Chemical Sciences by speciality 02.00.06 - Chemistry of Macromolecular Compounds.- The Kyiv Taras Shevcheko University, Kyiv, 1997.

The dissertation is devoted on synthesis and studies of properties of new substituted naphthyl(meth)acrylates series. The new monomers are found to be polymerized in conditions of radical thermo- and photopolymerization and Fries photorearrangement having a velocity nearly an order of magnitude higher than for phenyl analogs is observed. The processes of interactions of unconjugated  $\pi$ -electron systems in monomers have an essential influence on their properties. The model compound is synthesized in which due to the interaction of specially chosen  $\pi$ -electron systems Fries photorearrangement is enable to pass. The obtained monomers can be used as photo- and thermostabilizers.

Key words: monomers, polymers, imido-, acylamino-, phenyazonaphthylmethacrylates, radical polymerization, photorearrangement, energy transfer, stabilizers.



Для заметок III

# Для заметок

Классификация: химия, органическая, полимерная, физические свойства, полимеризация, фотохимия, фотополимеризация, фотополимеризация, фотополимеризация, фотополимеризация.

Work: L.I. Kabanov, and properties (photochemistry of acrylates-containing monomers): synthesis of polymer materials. Moscow, 1977.

Thesis for a candidate's degree of Chemical Sciences by specialty 02.01.01 - Chemistry of Macromolecular Compounds - The Kiev State University, Kiev, 1977.

The dissertation is devoted to synthesis and studies of properties of unsaturated acrylate/methacrylate group. The new monomers are found to be synthesized in conditions of radical cationic mechanism and their polymerization, which having a unique feature as well as synthesis higher than for photo- and thermal. The products of polymerization are characterized a system groups in addition, have an essential difference in their properties. The most important is synthesized in which due to the introduction of specially chosen a radical species. First photorearrangement is enable to pass. The obtained monomers can be used as photo- and thermostabilizers.

Key words: acrylates, polymers, photo- and thermal, photochemistry, radical polymerization, photorearrangement, photo- and thermostabilizers.

Підписано до друку 15.12.97 р. Формат 60x90/18.  
Ум. Друк. Арк. 1.2, Обл.-вид. Арк.0,8.  
Наклад. 100. Зам. 143.

ООО КІРІ 229-06-50

431741

AB 39.225