

Арил(мет)акрилаты и полимеры на их основе

В.Г.Сыромятников, Л.П.Паскаль, И.А.Савченко

Киевский университет им. Тараса Шевченко

252033 Киев, ул. Владимирская, 60, Украина, факс (044) 225 – 1273

Обобщены и систематизированы данные по синтезу, полимеризации и сополимеризации арил(мет)акрилатов, рассмотрены химические и фотохимические свойства полимеров и сополимеров на их основе. Указаны основные направления практического использования полиарил(мет)акрилатов и их сополимеров.

Библиография — 449 ссылок.

Оглавление

I. Введение	861
II. Методы синтеза арил(мет)акрилатов	861
III. Полимеризация арил(мет)акрилатов	863
IV. Арил(мет)акрилаты в реакциях сополимеризации	865
V. Структура и свойства полиарил(мет)акрилатов	868
VI. Химические и фотохимические свойства полиарил(мет)акрилатов и их сополимеров	871
VII. Области практического применения арил(мет)акрилатов	873

I. Введение

Арил(мет)акрилаты $H_2C=C(R)CO_2Ar$ (здесь и далее $R = H, Me$) занимают особое место в ряду (мет)акрилатов, прежде всего благодаря разнообразию функциональных групп, которые могут быть введены в ароматическое ядро этих мономеров и полимеров на их основе. Своеобразие физических свойств полиарил(мет)акрилатов обусловлено повышенной жесткостью полимерных цепей (из-за наличия ароматических ядер). Арил(мет)акрилаты легко сополимеризуются с большинством известных мономеров, что открывает широкие перспективы их применения.

Результаты многочисленных исследований по синтезу и свойствам арил(мет)акрилатов до последнего времени не были обобщены. Настоящий обзор предназначен восполнить этот пробел.

II. Методы синтеза арил(мет)акрилатов

Ранние способы синтеза арил(мет)акрилатов не отличались простотой и не носили общего характера. Так, фенилакрилат (ФА) был получен прямой этерификацией фенола акриловой кислотой в присутствии ангидрида трифторуксусной кислоты,¹ а также по реакции Реппе — действием на фенол ацетилена и оксида углерода.² Фенил-³ и нафтилакрилаты⁴ были получены пиролизом 2-ацетоксипропионатов

$MeCH_2(OAc)CO_2Ar$. Систематическое изучение методов получения ароматических акрилатов началось с работы⁵, в которой рассмотрено взаимодействие акрилоилхлорида с фенолами. Помимо ФА в ней описаны акрилаты изомерных крезолов, хлорфенолов, тимола, гидроксибифенила и 4-метоксифенола. Следует отметить, что авторы выбрали условия проведения реакции, исключающие присоединение хлористого водорода к двойной связи. В предыдущих попытках синтеза акрилатов этим методом такое присоединение имело место, поэтому преимущественно получались эфиры β -хлорпропионовой кислоты. Проведение реакций в присутствии триэтиламина позволило значительно увеличить выходы (мет)акриловых эфиров замещенных фенолов. Этим методом получены (мет)акрилаты изомерных двухатомных фенолов,⁶ 2-бифенилакрилат⁷ и 4-бифенилметакрилат,⁸ моно- и ди(мет)акрилаты замещенных 2,2'-метиленбисфенолов.⁹

Синтез арил(мет)акрилатов обычно осуществляют взаимодействием фенолов с (мет)акрилоилхлоридом в присутствии акцепторов хлористого водорода. Процесс можно проводить в инертных растворителях в присутствии Na_2CO_3 ,¹⁰ в пиридине,¹¹ в спиртовом растворе KOH ¹² или триэтиламина.⁷ Удобно также использовать реакцию Шоттен–Баумана — ацилирование фенолятов хлорангидридом (мет)акриловой кислоты при пониженной температуре в водных растворах в присутствии избытка щелочи.¹³ Данная реакция эффективно протекает на границе раздела водной и органической фаз.¹⁴ Таким способом были получены мономеры на основе галогенированных дифенилолпропанов¹⁵ и гидроксифенилпроизводных 2H-бензотриазола.¹⁶

Описанными выше методами получены многие алкил- (см.^{4, 6, 13, 17, 18}), галоген- (см.^{4, 6, 11, 14}) и нитрозамещенные^{4, 10, 19} фенилметакрилаты (ФМА). Замечено, что при одинаковой продолжительности и температуре реакции выходы эфиров понижаются в следующем ряду: *мета*-изомер > *пара*-изомер > *орто*-изомер > дизамещенный фенол.¹⁰ В оптимальных условиях получены 2,6-диметилфенилакрилат, 2,4,6-трихлор- и 2,4,6-трибром-, 2,4,6-триметил-, 2,6-диизопропил- и 2,6-ди(*трет*-бутил)фенил-

В.Г.Сыромятников. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений КУ. Телефон: (044)221 – 0282.

Л.П.Паскаль. Кандидат химических наук старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (044)221 – 0229.

И.А.Савченко. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Область научных интересов авторов: синтез и исследование полимеров со специальными свойствами, светочувствительные и проводящие полимерные материалы.

Дата поступления 21 августа 1998 г.

метакрилаты,²⁰ а также 2,4,5-трихлорфенилакрилат²¹ и -метакрилат.²²

Описаны ФМА с заместителями в ароматическом ядре, содержащими альдегидные и кетонные,²³ карбоксильные,^{24,25} бензильные,²⁶ тетрацианоциклобутильные²⁷ и диоксолановые группы.²⁸ Следует особо отметить (мет)акриловые эфиры гидроксифенилуксусной²⁹ и гидроксibenзойной^{24,25} кислот, а также поверхностно-активные соли³⁰ общей формулы $\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ($n = 3-7$; $\text{X} = \text{CO}_2\text{Na}$, $\text{N}^+(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{Z}^-$; $\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{MeSO}_4$).

4-(Мет)акрилоилоксибензойные кислоты образуют при полимеризации жидкокристаллические полимеры и являются родоначальниками большого числа мезоморфных мономеров и полимеров.³¹ Среди мономеров этого типа наиболее изучены эфиры общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{OY}(\text{C}(\text{O})\text{OR}')_2$ ($\text{R}' = \text{H},^{32} \text{Me},^{33} \text{OR}''$; $\text{R}'' = \text{Me},^{32-35} \text{Pr},^{34} \text{Bu}^n,^{32-34,36} \text{p-C}_6\text{H}_{13},^{37} \text{Alk}(\text{C}_8-\text{C}_{16})$;³⁶ здесь и далее $\text{Y} = 1,4\text{-C}_6\text{H}_4$). Описаны также мономерные более сложной структуры, например, метакрилаты с мезогенными боковыми группами $\text{YC}(\text{O})\text{OYOC}(\text{O})\text{YOR}'$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{Alk}$);³⁸ или термотропные бисакрилаты $\text{R}'\text{XR}'$ ($\text{X} = (\text{CH}_2)_n$; $n = 6-10, 12$; $\text{R}' = \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OY}(\text{C}(\text{O})\text{OY}(\text{C}(\text{O})\text{O})_2$).³⁹ Следует отметить, что мезоморфные мономерные встречаются также среди фенил(мет)акрилатов и с иным характером замещения. Это акрилаты и метакрилаты гидроксифенила с алкильными,⁴⁰ алкоксильными^{41,42} заместителями или CN-группой⁴³ в положении 4'. В то же время полимеры 4,4'-бифенилендиакрилата не обладают жидкокристаллическими свойствами.⁴⁴

К мезоморфным мономерам относятся также легкополимеризующиеся акрилаты азометинов, производных 4-гидроксibenзальдегида. Полимеры с основаниями Шиффа в качестве боковых групп могут быть получены и путем полимераналогичных превращений из полиакрилоилхлорида и соответствующего гидроксibenзилденанилина.⁴⁵ Большая группа мономеров этого типа общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{OYCH}=\text{NX}$ ($\text{X} = \text{Alk}(\text{C}_1-\text{C}_4), \text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$; $\text{Z} = \text{OH}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{NPh}$, нафтил, пиридил) предложена⁴⁶ для получения неводных дисперсий полимеров, применяемых в полиграфии.

Производными азометинов на основе 4-аминофенола являются 4-(4-акрилоилоксибензилденамино)фенилакрилат⁴⁴ и *N*-(4-цианобензилден)-4-акрилоилоксианилин.⁴⁷ Среди метакрилоилазометинов мезоморфные мономерные (как и их полимеры) встречаются редко.⁴⁸

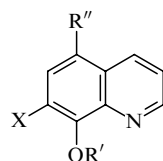
На основе (мет)акрилатов гидроксиазобензолов⁴⁹⁻⁵¹ и гидроксиазоксibenзолов⁵² получены жидкокристаллические полимеры. Азомономеры, как правило, имеют в *para*-положении к азогруппе алкильные, алкоксильные или арильные заместители. Полимеры на их основе — лиотропные или термотропные жидкие кристаллы, обратимо изменяющиеся под действием УФ-излучения.⁵³ Жидкокристаллические полимеры на основе 4,4'-(бисакрилоилокси)азоксibenзола⁴⁴ получают также действием 4-гидроксиазобензола на полиакрилоилхлорид.⁵⁴ Гребнеобразные полимеры, обладающие свойствами жидких кристаллов, получают при полимеризации моно(мет)акрилатов гидрохинона, этерифицированных по второй OH-группе 4-*n*-алкоксibenзойными кислотами.⁵⁵⁻⁵⁸

Результаты исследований жидкокристаллических полимеров, образованных производными арил(мет)акрилатов, достаточно полно отражены в монографиях^{59,60}.

Описан синтез (мет)акриловых эфиров производных конденсированных ароматических систем — нафталина, антрацена, фенантрена.⁶¹ Осуществлены синтезы α - и β -нафтиловых эфиров некоторых α, β -ненасыщенных кислот,⁶² а также 2- β -замещенных акрилоил-1-метакрилоилокси-нафталинов, являющихся сшивающими агентами,⁶³ и 4-бензоиламино- α -нафтилметакрилата⁶⁴ — эффективного термостабилизатора. Мономерные красители антрахиноно-

вого ряда получены при взаимодействии непредельных хлорангидридов с 4-амино-1,5-дигидрокси-2,6-диизобутил-, 1,5-дигидрокси-2,6-диизобутил-5-(3-аминофенилтио)- и 4,5-диамино-1,8-дигидрокси-2,7-диизобутилантахинонами.⁶⁵ При сополимеризации таких красителей со стиролом и бутилметакрилатом получаются самоокрашенные полимеры желтого, красного и голубого цветов. В работе⁶⁶ описаны 2- и 9-флуоренилметакрилаты. При их полимеризации в присутствии телогена степень теломеризации у второго мономера ниже. Ряд мономеров на основе флуорантена, в том числе 3-флуорантенилметакрилат, образуют полимеры донорного типа, которые, в свою очередь, с тетрацианохинодиметаном и тетрацианоэтиленом образуют комплексы с переносом заряда, обладающие электрическими свойствами.⁶⁷

Метакрилаты⁶⁸ ряда 8-гидроксихинолина общей формулы



$\text{X} = \text{H}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$;
 $\text{R}' = \text{C}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2$;
 $\text{R}'' = \text{H}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{CH}_2\text{OMe}, \text{CH}_2\text{OEt}$

были синтезированы с целью последующего получения медицинских препаратов пролонгированного действия.^{69,70} Отмечено активирующее действие галогена на полимеризацию. Известны также метакриловые эфиры гидроксифенильных производных и других азотсодержащих гетероциклов, например 1,3-дифенил-5-(4-метакрилоилоксифенил)-2-пиразолина.⁷¹ Из них наиболее сложными являются акрилат и метакрилат 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трифенилпорфирина,⁷² полимеры на основе которых проявляют свойства полупроводников и адсорбируют кислород при температуре ниже 200 К, а также 5-(4-акрилоилоксифенил)-15-фенил-2,8,12,18-тетраэтил-3,7,13,17-тетраметилпорфирин.⁷³

Существуют мономерные, имеющие (мет)акрилоилокси-группу непосредственно в гетероциклическом ядре. Примером может служить 2-пиридилметакрилат.⁷⁴ Описаны арил(мет)акрилаты с азотсодержащими гетероциклическими заместителями в *para*- и *meta*-положениях бензольных колец.⁷⁵ Исходные гидроксифенилимиды получены конденсацией аминофенолов с соответствующими ангидридами. Мономеры синтезировали ацилированием хлорангидридами непредельных кислот.

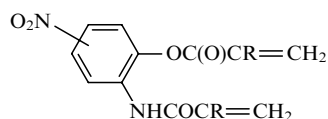
Из числа фенил(мет)акрилатов с азотсодержащими заместителями описаны мономерные с нитро- (см. ^{4,10,19}) и цианогруппами,⁷⁶ известен ряд мономеров с азо- (см. ^{77,78}), азокси- и азометиновыми группами.⁷⁹⁻⁸² В единичных работах упоминается 4-азидофенилметакрилат,⁸³ акриловый и метакриловый эфиры салициланилида,⁸⁴ а также *N*-бензил- и *N*-фенил-4-гидроксibenзамида.⁸⁵

4-Аминофенилметакрилат оказался неустойчивым к окислению, что снижает возможности его практического применения.⁸⁶ В то же время 3-(*N,N*-диметиламино)фенилметакрилат⁷⁶ вполне устойчив, образует комплексы с переносом заряда с электроноакцепторами и перспективен для синтеза полимерных фотополупроводников.

Целый ряд активных мономеров — ациламинофенил(мет)акрилатов общей формулы $\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CR}=\text{CH}_2$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{C}_3\text{H}_{11}, \text{PhCH}=\text{CH}, \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \text{BrC}_6\text{H}_4$) получен ацилированием изомерных аминофенолов эквимолекулярным количеством хлорангидридов карбоновых кислот (в среде безводного ацетона, метанола или ДМФА) по аминогруппе с последующей этерификацией по реакции Шоттен — Баумана хлорангидридами акриловой или метакриловой кислот.⁸⁷⁻⁹⁰ При непосредственной этерификации 4-, 3- или 2-аминофенолов (мет)акриловой кислотой реагируют обе функциональные группы и образуются 4-, 3- или 2-(мет)акрилоиламино-

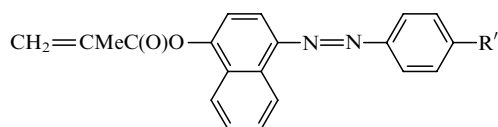
фенил(мет)акрилаты. Эти активные мономеры способны к сшивке при полимеризации.^{14, 91, 92} Путем последовательного ацилирования получены ди- и три(мет)акрилоильные производные 2,4-диаминофенола (амидола).⁹²

Диакрилоильные и диметакрилоильные производные нитроаминофенолов



получены⁹³ ацилированием 4-нитро- и 5-нитро-2-аминофенолов хлорангидридами непредельных кислот в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина.

На основе 4-амино- α -нафтола синтезированы азнафтилметакрилаты^{94, 95}



$R' = \text{H, OMe, Br, NO}_2$,

а также имидонафтилметакрилаты⁹⁴ и 4-бензоиламино- α -нафтилметакрилат.⁹⁵

Таким образом, к настоящему времени получены арил(мет)акрилаты с разнообразными функциональными группами в арильном остатке.

III. Полимеризация арил(мет)акрилатов

Арил(мет)акрилаты сравнительно легко полимеризуются по радикальному механизму, причем скорость полимеризации определяется в основном стерическими эффектами заместителей.⁹⁶ Так, *орто*-замещенные ФМА значительно менее активны, чем *пара*-изомеры, при этом химическая природа заместителя существенной роли не играет, что подтверждается данными, полученными при полимеризации нитро- и метоксифенилметакрилатов.^{13, 97, 98} Полимеризацию проводили в блоке и в различных растворителях в присутствии перекиси бензоила. Поскольку электронное влияние нитро- и метоксигрупп противоположно, можно было ожидать, что скорости полимеризации *о*- и *п*-нитрофенилметакрилатов и *о*- и *п*-метоксифенилметакрилатов будут различны, однако *пара*-производные полимеризовались легче в обоих случаях. Спектры ЭПР радикалов, не имеющих *орто*-заместителей, например полифенилметакрилата (ПФМА) и поли-4-метилфенилметакрилата, одинаковы, в то время как в спектрах радикалов 2,6-диизопропилфенилметакрилата и 2,6-ди-*трет*-бутилфенилметакрилата проявлялись различия, связанные с экранированием растущего конца полимерной цепи *орто*-заместителями и α -метильной группой.⁹⁹

Суммарная константа скорости полимеризации в массе алкилфенилметакрилатов (алкил = Et, Prⁱ, Bu^t) для *пара*-замещенных мономеров выше, чем для *орто*-замещенных и практически не зависит от размера заместителя, тогда как для *орто*-изомеров с увеличением размера заместителя эта константа уменьшается.¹⁰⁰ Порядок реакции по инициатору (перекись дилаурила) для незамещенного ФМА равен 0.5, у пространственно затрудненных мономеров он составляет 0.64–0.94. Наличие метильных групп в *орто*-положении (например в 2,6-диметилфенилметакрилате) существенно понижает предельную температуру полимеризации (до 73°C) по сравнению с незамещенным ФМА (140°C).¹⁰¹ Суммарная энергия активации (кДж·моль⁻¹) возрастает в следующем ряду: 2,6-диизопропилфенил- (45.7) < 4-*трет*-бутилфенил- (49.9) < 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил- (59.6) < 4-метил-, 4-этил-, 4-изопропилфенилметакрилаты (70–76).^{102, 103}

Замена фенильного радикала в молекуле арилметакрилата циклогексильным отражается на скорости полимеризации. Например, метакриловый эфир тимола, в котором имеется большой по объему изопропильный остаток, полимеризуется с трудом. Аналогичный этому мономеру метакриловый эфир ментола (гидрированного тимола) легко полимеризуется в тех же условиях.¹³ Авторы объясняют это некопланарностью циклогексанового кольца и, следовательно, меньшей жесткостью молекулы данного мономера по сравнению с метакриловым эфиром тимола.

Блочная полимеризация ФМА сопровождается гелевым эффектом, наступающим у 2,4,6-трибромфенилметакрилата при 35%-ной конверсии мономера, а у 4-толил-, 4-циклогексилфенил- и 4-метоксифенилметакрилатов при 35, 15 и 2%-ной соответственно (концентрация инициатора полимеризации — азобисизобутиронитрила (АИБН) — 0.4%).¹⁰⁴ Определены кинетические параметры полимеризации ФМА (в сравнении с алкилметакрилатами) в блоке и в растворителе (60°C, АИБН).¹⁰⁵ Суммарная скорость полимеризации имеет порядок 0.5 по инициатору и 1 по мономеру, т.е. описывается обычным уравнением радикальной полимеризации. Отношение константы обрыва (k_t) к квадрату константы роста (k_p) цепи увеличивается в ряду фенил- < изобутил $\approx$ *n*-бутил < этил < метилметакрилат. По данным радиометрического анализа осколков инициатора доля диспропорционирования у ФМА составляет 89% (у метилметакрилата (ММА) 72%). Скорость иницирования радикальной полимеризации ФМА инициатором АИБН слабо зависит от природы растворителя, величина k_p (л·моль⁻¹·с⁻¹) возрастает в ряду растворителей: бензол (176) < фторбензол (180) < хлорбензол (223) < анизол (230) < бромбензол (235) < бензонитрил (243).¹⁰⁶ Установлена корреляция между k_p и разностью химических сдвигов β -олефиновых протонов мономеров в зависимости от растворителя.

Методом МО ЛКАО рассчитаны энергии стабилизации при образовании комплексов между радикалом и растворителем, причем k_p уменьшается при возрастании энергии комплексообразования. Позже было показано, что эта тенденция соблюдается для ММА¹⁰⁷ и ФМА.¹⁰⁸ Скорость радиационной полимеризации ФМА пропорциональна мощности дозы в степени 0.65,¹⁰⁹ энергия активации процесса в интервале 20–34°C равна 14.15 кДж·моль⁻¹, $k_p/k_t^{0.5} = 0.0198$. При высоких степенях конверсии происходит образование трехмерной сетки за счет концевых двойных связей.

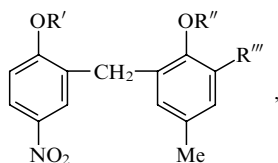
Изучение влияния заместителей на радикальную полимеризацию ФА показало,¹¹⁰ что скорость этого процесса увеличивается в ряду метилакрилат- < 2-хлорфенилакрилат < ФА < 4-хлорфенилакрилат. Авторы объясняют это изменением гибкости растущих полимерных цепей. Возрастание суммарной скорости полимеризации (толуол, 60°C, перекись лаурила) отмечено в следующем ряду ФМА:¹¹¹ 2-*трет*-бутил- < 2-изопропил- $\approx$ 2-пропил- < 2-этил- < 2-метил- < ФМА < 4-метил- < 4-изопропил- < 4-*трет*-бутил- < 4-пропилфенилметакрилат. Порядок реакции по перекиси лаурила составляет 0.51–0.87 в зависимости от концентрации мономера.

При радикальной полимеризации 2,4,5-трихлорфенилметакрилата¹¹² в диоксане ($k_p = 2.73 \cdot 10^3$, $k_t = 7.22 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹) скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в степени 1.5, что объясняется возможностью образования комплексов мономера с молекулами растворителя. В случае нитрофенилметакрилатов при низкой концентрации мономера (0.01 моль·л⁻¹) наблюдается ингибирующий эффект интра- и интермолекулярной передачи цепи, причем первая преобладает.^{113–115} Поэтому 2,6-динитрофенил-, 2-метил-4,6-динитрофенилметакрилаты и пикрилметакрилат в этих условиях не полимеризуются, а конверсия 2,4-динитрофенилметакрилата за 2 ч едва достигает 2.6%. Порядок реакции полимеризации 4-бифенилметакрилата (в ДМФА с

АИБН) по инициатору равен 0.55, по мономеру — 1.1, общая энергия активации составляет 58 кДж·моль⁻¹ (см.⁸).

Замена алкильного заместителя в бензольном ядре на электрооакцепторный ацильный приводит к увеличению скорости полимеризации фенил(мет)акрилатов, из-за уменьшения энергии активации разрыва двойной связи C=C.¹⁷ При исследовании методом ДТА термической полимеризации в массе 4-ацетилфенилакрилата и -метакрилата¹¹⁶ найдено, что реакция имеет первый порядок по мономеру, а энергия активации составляет 228.1 и 120.5 кДж·моль⁻¹ соответственно. Для ациламинофенил(мет)акрилатов отмечены^{87, 88} высокие скорости полимеризации, однако по мере удлинения ацильного радикала скорость полимеризации мономера снижается. В то же время 4-диэтиламинофенилметакрилат и -акрилат полимеризуются с меньшей скоростью, чем незамещенный ФМА.⁸⁹

Смешанные диэфиры 2,2'-метиленидифенолов с метакриловой и кротоновой кислотами¹¹⁷



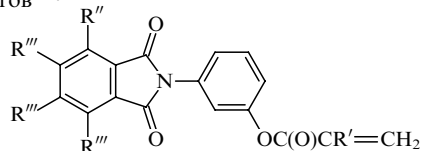
(R' и/или R'' — остатки метакриловой и кротоновой кислот, R''' = H, Me, Bu^t) полимеризовались следующим образом: при радикальной полимеризации, когда R' ≠ R'', получались растворимые полимеры (полимеризация только метакрильной группы); когда R' и R'' — остатки метакриловой кислоты, получались нерастворимые диметакрилаты; в случае, когда R' и R'' — остатки кротоновой кислоты, полимеризация не происходила.

(Мет)акрилоильные производные N-(гидроксифенил)замещенных фталимида¹¹⁸ R'C₆H₄OC(O)CR=CH₂ (R' — фталимидо)

Мономер	I	II	III	IV
R	H	H	Me	Me
Положение R'	пара	мета	пара	мета

и алициклических диацетиламинов^{118, 119} полимеризуются с высокой скоростью и превосходят по активности ФМА, что, по-видимому, связано с электрооакцепторным характером имидного фрагмента. Реакционная способность мономеров убывает в следующем ряду: I > III > II > IV > *n*-ацетиламинофенилметакрилат (*n*-ААФМА), причем акрилаты активнее соответствующих метакрилатов, а *пара*-изомеры активнее *мета*-изомеров.¹¹⁸

Реакционная способность *m*-фталимидофенил(мет)акрилатов¹²⁰



Мономер	R'	R''	R'''
I	H	H	H
II	Me	H	H
III	H	Cl	Cl
IV	Me	Cl	Cl
V	Me	Br	Br
VI	Me	NO ₂	H

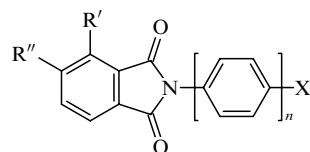
уменьшается в ряду IV > V > II > *m*-ААФМА > VI, т.е. с убыванием акцепторного характера фталимидной группы. Пониженную реакционную способность мономера с нитро-

группой во фталимидном цикле можно объяснить ее ингибирующим действием.

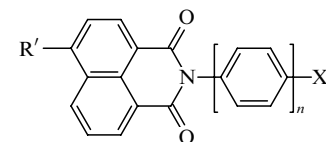
Скорость полимеризации имидонафтил(мет)акрилатов меньше скорости полимеризации аналогичных имидофенилметакрилатов, что авторы работы⁹⁴ связывают с пониженной активностью радикалов вследствие большего электронного сопряжения в нафтилсодержащей системе. Наиболее активным из исследованных нафтил(мет)акрилатов оказался бисметакрилат с дополнительной циклоалкеновой двойной связью, полученный взаимодействием диангидрида эндиковой кислоты с 1-амино-4-метакрилоилоксинафталином.⁹⁴

m-(Сукцинимидо)фенилметакрилат (*m*-СИФМА) и -акрилат (*m*-СИФА)¹²¹ независимо от вида инициатора (с помощью термических инициаторов или фотоиницирование) по активности занимают промежуточное место между соответствующими *m*-фталимидофенилметакрилатами (*m*-ФТИФМА) и -акрилатами (*m*-ФТИФА), *m*-ацетиламинофенилметакрилатами (*m*-ААФМА) и -акрилатами (*m*-ААФА): *m*-ФТИФМА > *m*-СИФМА > *m*-ААФМА > ФМА, *m*-ФТИФА > *m*-СИФА > *m*-ААФА > ФА, т.е. имеется симбатная зависимость между электрооакцепторностью заместителя и полимеризационной способностью фенил(мет)акрилатов. Благодаря высокой реакционной способности таких арил(мет)акрилатов оказывается возможным введение указанных выше гетероциклических фрагментов в боковые цепи макромолекул с целью придания полимерным материалам определенных фотохимических, биологических и других свойств.

На основе имидоарил(мет)акрилатов^{122, 123}



X = OC(O)CR=CH₂; R', R'' = NO₂, NH₂; n = 1, 2.



X = NH₂, OC(O)CR=CH₂; R' = NO₂; n = 1, 2.

получены гомополимеры с управляемым внутримолекулярным переносом энергии. В таких полимерах наблюдается движение синглетных или триплетных экситонов от одной части макромолекулы к другой или от звена к звену. Необходимым условием такого переноса является наличие в каждом звене или в соседних звеньях изолированных ароматических систем с разными энергиями возбуждения, причем начальное возбуждение должно генерироваться в конкретном элементе системы. Такие соединения перспективны для создания микроэлектронных устройств, в которых используются фотофизические процессы на молекулярном уровне.¹²⁴

Особо следует остановиться на полимеризационной способности бифункциональных мономеров. Сшитые полимеры образуются при полимеризации *n*- и *m*-фениленди(мет)акрилатов, для *o*-фенилендиакрилата отмечена возможность циклополимеризации⁷ с образованием лестничных полимеров, причем степень циклизации возрастает с уменьшением концентрации мономера и с повышением температуры полимеризации.¹²⁵ При концентрации мономера более 0.5 моль·л⁻¹ образуется нерастворимый полимер. Внутримолекулярный рост цепи при циклополимеризации происходит преимущественно по механизму «голова к хвосту», с

небольшим количеством звеньев — по механизму «голова к голове».

Радикальная полимеризация 2-аллилфенил(мет)акрилатов проходит в две стадии.¹²⁶ при 18–30%-ной конверсии мономера образуется растворимый низкомолекулярный полимер, который затем сшивается. Низкая молекулярная масса продукта и отсутствие гель-эффекта связывают со склонностью аллильной группы к переносу цепи. Детальное изучение полимеризации 2-аллилфенилакрилата в толуоле при 60°C в присутствии АИБН показало наличие в полимере большого количества остаточных двойных связей, находящихся в боковых аллильных группах.¹²⁷ Последующая циклополимеризация происходит в результате взаимодействия между связями С=С акрильной и аллильной групп. При циклополимеризации 2-аллилфенил-, 2-(*o*-аллилфенокси)этил- и 4-(*o*-аллилфенокси)бутилакрилатов, катализируемой алкилалюминийхлоридами,^{127–129} образуются соответственно 8-, 11- и 13-членные циклы, однако при образовании 15-членного цикла из 6-(*o*-аллилфенокси)гексилакрилата активность катализатора резко падает.

Полимеризация *орто*-, *мета*- и *пара*-изомерных (мет)акрилоиламинофенил(мет)акрилатов при иницировании АИБН проходит с образованием сшитых полимеров.⁹² Снижение реакционной способности в ряду *мета*- > *орто*- > *пара*-изомерных ди(мет)акрилатов аминафенола связано с характером сопряжения в этих мономерах. Три(мет)акрильные производные 2,4-диаминафенола (амидола) активнее соответствующих (мет)акрилоиламинофенил(мет)акрилатов, тогда как ди(мет)акрильные производные амидола (со свободной ОН-группой) не полимеризуются. При полимеризации мономеров на основе 4- и 5-нитро-2-аминофенолов даже при достижении конверсии 60% не наблюдается образования сшитого полимера,⁹³ как это происходит при полимеризации ди(мет)акрильных производных 2-аминофенола. Наличие нитрогруппы снижает число активных центров в системе, вследствие чего повышается вероятность внутримолекулярной передачи цепи и образования циклолинейных структур в макромолекулах.

Циннамоиламинофенил(мет)акрилаты



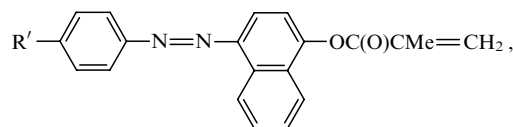
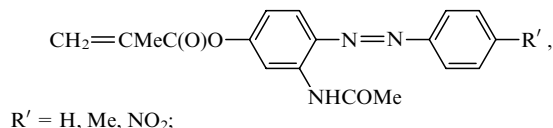
полимеризуются с меньшей скоростью, чем ди(мет)акрилоильные производные изомерных аминафенолов; рано наступающий обрыв цепи при низких конверсиях, вероятно, обусловлен неспособностью к полимеризации циннамоильной связи С=С, служащей «ловушкой» для свободных радикалов. К такому выводу приводит сравнение ИК-спектров мономера и полимера. Фоточувствительность таких мономеров (фотоинициатор — бензоин), как и фоточувствительность 4-циннамоиламинофенола, подтверждает пассивность циннамоильной двойной связи в радикальной полимеризации и способность ее к процессам фотоагрегации.¹³⁰ Нитрогруппа в 4-нитрофенилциннамате или в 4-нитро-1-нафтилциннамате оказывает фотосенсибилизирующее действие. Эти мономеры светочувствительны и относятся к самосенсибилизированным.¹³¹ Поли-4-циннамоилфенилметакрилат, полученный в присутствии инициатора (перекиси бензоила) при глубине превращения 78%, не растворяется в обычных органических растворителях.¹³²

Радикальная теломеризация арилметакрилатов с использованием в качестве телогена бромтрихлорметана не сопровождается, в отличие от ММА, образованием лактонов,¹³³ однако распределение по степени полимеризации и тактичность аналогичны. Пиролиз теломеров при 150–200°C приводит к образованию непредельных соединений и частично лактонов.

Очень своеобразно ведут себя при термической обработке 4-метакрилоил- и 4-акрилоилоксибензойная кислоты.¹³⁴ Первая при 250°C (выше предельной температуры полимеризации) подвергается поликонденсации с выделением

метакриловой кислоты и образованием жесткоцепного полимера — поли(4-гидроксibenзоата). У второй одновременно проходят полимеризация и поликонденсация. В виде полимеров обе кислоты при термообработке поликонденсируются.

Метакриловые мономеры с азогруппой на основе аминафенолов^{77,135} и 4-амино- α -нафтола¹³⁶



$\text{R}' = \text{H}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{NO}_2$

привлекают внимание возможностью получения «самоокрашенных» полимеров, имеющих остатки красителя, встроенного в полимерную цепь. Среди мономеров на основе азосоединений 3-аминофенола могут полимеризоваться только продукты азосочетания в *пара*-положение к метакрилоильной группе. Мономеры на основе 4-амино- α -нафтола не способны к радикальной гомополимеризации вследствие пониженной активности их радикалов из-за высокого электронного сопряжения в азосистеме. Однако они сополимеризуются со стиролом, образуя окрашенные полимеры.¹³⁷

Данных по исследованию ионной полимеризации арил(мет)акрилатов немного. Известно, что они полимеризуются по анионному механизму, причем полимеризация ФМА на литийорганических катализаторах протекает медленнее,¹³⁸ чем алкилметакрилатов; для процесса характерно наличие «предела» конверсии мономера, а также то, что степень полимеризации не увеличивается с глубиной протекания процесса. Описана анионная полимеризация ФМА, крезилакрилата^{139,140} и 4-(α,α -диметилбензил)фенилметакрилата¹⁴¹ в присутствии *n*-бутиллития, а также *n*-крезилметакрилата¹⁴² с нафтиллитием, бутиллитием и LiAlH_4 в атмосфере водорода. Восстановление полимеров на их основе литийалюминийгидридом дает поли- α -метилаллиловый спирт (в случае *n*-крезилметакрилата) и полиаллиловый спирт (в случае *n*-крезилакрилата). Фенил(мет)акрилат также легко полимеризуется по анионному механизму с алкилалюминийхлоридами.¹⁴³ Некоторые ФА, например 4-нитрофенилакрилат, по анионному механизму не полимеризуются.¹⁴⁰

При сравнительном изучении радикальной и анионной полимеризации 9-флуоренил- и 9-фенилфлуоренилметакрилатов¹⁴⁴ в ТГФ или толуоле в температурном интервале –78–60°C в присутствии АИБН или бутиллития обнаружены существенные различия в ходе реакций. При иницировании АИБН выход полимеров составлял 60–95%, степень полимеризации 9–37, $M_w/M_n = 1.8–3.6$, при иницировании бутиллитием выход составлял 3–40%, $M_w/M_n = 1.9–2.0$.

IV. Арил(мет)акрилаты в реакциях сополимеризации

Арил(мет)акрилаты легко сополимеризуются с большинством мономеров. Известны, например, сополимеры ФМА с этиленом¹⁴⁵ и бутадиеном.¹⁴⁶ Но наибольший интерес представляют многочисленные данные^{147–159} о сополимеризации замещенных фенил(мет)акрилатов со стиролом, акрилонитрилом и ММА. В табл. 1 приведены параметры сополимеризации (АИБН, в блоке или в бензоле при 60°C) ФМА и его замещенных в кольце производных со стиролом.

Таблица 1. Параметры сополимеризации замещенных ФМА со стиролом.

Заместитель в ФМА	σ	E_r	r_1	r_2	$1/r_1$	Q_2	e_2	Ссылки
—	—	—	0.30	0.60	3.33	1.17	0.51	147
4-Хлор	0.226	0.10	0.22	0.45	4.55	1.35	0.72	147
3-Хлор	0.373	0.08	0.21	0.40	4.76	1.36	0.77	147
2-Хлор	0.560	—	0.40	0.38	2.50	0.83	0.83	20
4-Нитро	0.778	0.41	0.19	0.22	5.26	1.27	0.98	147
3-Нитро	0.710	0.35	0.18	0.36	5.56	1.47	0.86	147
2-Нитро	0.650	—	0.13	0.36	7.69	1.90	0.95	20
2,4,6-Трихлор	—	—	0.19	0.34	5.26	1.40	0.86	20
Пентахлор	1.07	—	2.00	0.35	0.50	0.31	—0.20	152
2,4,6-Трибром	—	—	0.20	0.27	5.00	1.27	0.91	151
Пентабром	—	—	0.09	0.26	11.10	2.35	1.14	151
4-Метил	0.170	0.03	0.30	0.70	3.33	1.23	0.45	147
4-Метокси	0.268	0.11	0.28	0.60	3.57	1.23	0.53	147
2-Метокси	—	—	0.33	0.66	3.03	1.13	0.43	20
4-Формил	—	—	0.27	0.50	3.70	1.20	0.61	23
4-Ацетил	0.516	0.21	0.15	0.49	6.67	1.82	0.82	147
2-Изопропил	—	—	0.34	0.16	2.94	0.75	0.90	20
2,6-Диизопропил	—	—	0.39	0.13	2.56	0.79	0.66	20
2-Карбокси	—	—	0.16	1.18	6.25	2.22	0.50	154
2-Карбокси (ДМСО)	—	—	0.80	0.41	1.25	0.54	0.25	155
2-Метоксикарбонил	—	—	0.27	0.47	3.70	1.18	0.63	154
2-Фенил	—	—	0.57	0.39	1.75	0.66	0.43	20
4-Фенилазо	—	—	0.29	0.14	3.45	1.28	1.00	153
2,4,6-Трициано	—	—	0.18	0.10	5.55	1.56	0.82	76
4-(1,3-Дифенил)-2-пиразолил-5	—	—	0.26	0.39	3.85	1.15	0.71	71
4,4-Бисгидроксифенил- <i>o</i> -карборанил	—	—	0.56	2.53	1.78	0.14	0.57	159
2-Нафтил (диоксан)	—	—	0.49	0.34	2.04	0.70	0.54	158
2-Нафтил (ацетон)	—	—	0.63	0.54	1.58	0.69	0.24	158
4-Циннамоиламино	—	—	0.62	0.31	1.61	0.58	0.48	90
4-Ацетиламино	—	—	0.29	1.23	2.81	1.75	0.31	148
3-Ацетиламино	—	—	0.63	4.45	1.59	—	—	148
3-Бутириламино	—	—	0.38	0.75	2.67	1.08	0.33	148
4-Метакрилоиламино	—	—	0.14	0.18	7.14	1.53	1.13	148
3-Метакрилоиламино	—	—	0.26	0.03	3.85	0.66	1.39	148
4-Нитро-2-метакрилоиламино	—	—	0.023	3.66	43.48	12.37	0.77	148
3-Метилтетрагидрофталимидо	—	—	0.55	0.21	1.82	0.56	0.67	119
3,5-Бис(<i>N,N</i> -диметиламино)	—	—	0.32	0.28	3.13	1.03	0.75	

Примечание. В обозначениях параметров нижние индексы 1 и 2 относятся к первому (стирол) и второму (ФМА) мономерам соответственно; здесь и в других таблицах в скобках указан растворитель, в котором проводился процесс сополимеризации.

Отмечено, что реакционная способность мономеров по отношению к стирольному радикалу ($1/r_1$) определяется полярными (σ) и резонансными (E_r) эффектами заместителей и удовлетворительно описывается модифицированным уравнением Гаммета ¹⁴⁹

$$\lg \frac{1}{r_1} = \rho\sigma + \gamma E_r$$

при $\rho = 0.21$ и $\gamma = 1$. Низкие значения констант сополимеризации r_1 и r_2 свидетельствуют о склонности арилметакрилатов к чередованию при сополимеризации со стиролом. Электронодонорные заместители в ФМА понижают значения полярности (e_2), электроноакцепторные, особенно в *пара*-положении, — увеличивают его, при этом в спектрах частоты валентных колебаний групп $-\text{C}=\text{C}-$ и $>\text{C}=\text{O}$ понижаются. ¹⁵⁰ Линейная корреляция наблюдается между константами Гаммета и критериями e_2 , а также между $\lg Q_2$ (Q_2 — критерий активности мономеров) и E_r . ¹⁴⁷ В случае *n*- и *m*-нитрофенилметакрилатов линейные зависимости искажаются из-за ингибирующего действия нитрогруппы. Введение нескольких функциональных групп приводит к усилению эффекта, как это наблюдается для критериев Q_2 и e_2 в 2,4,6-трибромфенил- и пентабромфенилметакрилате. ^{151, 152} Довольно сильные акцепторные свойства ($e_2 = 1.0$) про-

являются у азогруппы. ¹⁵³ *орто*-Заместители, например карбоксигруппа, вызывают значительный рост величины Q_2 и практически не влияют на значения e_2 , что вполне объяснимо, если учесть возрастающие пространственные затруднения. ^{154, 155}

При сополимеризации со стиролом 2-нафтилметакрилат (2-НМА) проявляет меньшую по сравнению с ФМА склонность к чередованию; однако последняя возрастает в полярных растворителях (например, в ацетонитриле). ^{156–163} С увеличением содержания 2-НМА в сополимерах независимо от природы растворителя полидисперсность и молекулярная масса возрастают. В сложных ароматических системах метакрилоилоксибензильная группа ведет себя обычно, как в ФМА. ¹⁵⁹

В табл. 2 приведены параметры сополимеризации замещенных ФА со стиролом. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что значения параметров Q и e для ФА выше, чем для соответствующих МА, что связано с отсутствием эффекта α -метильного радикала. ¹⁶⁰ Например, для 2,4,6-трибромфенилакрилата ^{161–163} $e_2 = 1.32$, а для соответствующего МА $e_2 = 0.91$.

Для сополимеров ФА с ММА ¹⁶⁴ характерно преобладание в макромолекуле звеньев ММА ($r > 1$). В этом случае реакционная способность замещенных ФА ¹⁶⁵ определяется

Таблица 2. Параметры сополимеризации замещенных ФА со стиролом.

Заместитель в ФА	r_1	r_2	$1/r_1$	Q_2	e_2	Ссылки
—	0.37	0.50	2.70	0.96	0.50	20
2,6-Диметил	0.36	0.15	2.77	0.71	0.91	20
2,4,6-Трихлор	0.25	0.29	42.00	1.09	0.82	91
2,4,6-Трибром	0.14	0.08	7.14	1.31	1.32	161
Пентахлор	0.90	2.11	1.11	—	—	163
Пентабром	0.09	0.26	11.11	0.81	1.14	161
2,4,6-Трициано	0.20	0	5.00	1.03	1.18	76
2-Карбокси (ДМФА)	0.49	0.61	2.04	0.85	0.30	160
2-Карбокси (ДМСО)	0.20	0.53	5.00	1.50	0.70	155
2-Карбокси (бензол)	0.06	0.64	16.60	3.90	1.02	154
4-Циннамоиламино	1.08	0.35	0.43	0.42	0.19	90
4-Пропиламино	0.31	0.55	3.21	1.11	0.53	148
4-Бутириламино	0.83	2.34	1.20	—	—	148
4-Нитро-2-акрилоил-амино	0.05	0.88	20.00	4.86	0.97	148

Примечание. В обозначениях параметров нижние индексы 1 и 2 относятся к первому (стирол) и второму (ФА) мономерам соответственно.

склонностью к образованию ими π -комплекса с двойной связью ММА и убывает в ряду ФА > 2-хлорфенилакрилат > 4-хлорфенилакрилат. В этом же ряду возрастают значения параметра e (до 1.46 для последнего).

Отмечено,¹⁶⁵ что в сополимерах ММА с фенил-(мет)акрилатами наличие ароматических заместителей увеличивает число гетеро- и изотактических последовательностей в макромолекулах. Соплимеры ММА с 2-метакрилоилоксибензойной кислотой, как и с 4-фенилазофенилметакрилатом, обогащены звеньями последнего ($r_1 = 0.74$, $r_2 = 1.22$). При увеличении содержания второго компонента скорость сополимеризации понижается.¹⁶⁶ Для 4-ацетилфенилметакрилата отмечено влияние предконцевого звена,¹⁶⁷ что обусловлено большими стерическими затруднениями и высокой поляризуемостью ароматической кетогруппы.

Константы сополимеризации ряда замещенных фенил(мет)акрилатов с акрилонитрилом приведены в табл. 3; их реакционная способность по отношению к радикалу акрилонитрила меняется в зависимости от химической природы замещающей группы и ее положения в кольце.¹⁶⁸ Склонность к чередованию невысокая, значения r_1 хорошо подчиняются зависимости

$$\lg \frac{1}{r_1} = -0.98(\sigma + 1.66\Delta\sigma),$$

где σ — полярная константа Гаммета, $\Delta\sigma$ — разность между константами Брауна и Гаммета для заместителей. Накопление заместителей в ядре фенилакрилатов еще более снижает склонность к чередованию, как это видно на примере 2,4,6-трибромфенилакрилата.¹⁶⁹ Однако для 2,4,6-трибром- и пентабромфенилметакрилатов отмечена тенденция к чередованию.¹⁷⁰

Сополимеризация 2-НМА с акрилонитрилом в хлороформе или бензоле проходит с образованием между мономерами донорно-акцепторных комплексов, поэтому значения r_1 и r_2 в разных растворителях различны.^{171, 172} Комплексообразование выявлено также при сополимеризации 2-НМА с монометилитаконатом,^{173, 174} в связи с чем в разных растворителях по-разному проявляется склонность мономеров данной пары к чередованию: в хлороформе $r_1 = 2.44 \pm 0.19$, $r_2 = 1.20 \pm 0.28$; в диоксане $r_1 = 0.49 \pm 0.04$, $r_2 = 0.97 \pm 0.29$; в ацетоне $r_1 = 0.15 \pm 0.01$, $r_2 = 0.28 \pm 0.03$; в ацетонитриле $r_1 = 0.10 \pm 0.01$, $r_2 = 0.35 \pm 0.14$. Подобные изменения кон-

Таблица 3. Параметры сополимеризации замещенных ФМА с акрилонитрилом.^a

Заместитель в ФМА	r_1	r_2	$1/r_1$	Q_2	e_2	Ссылки
<i>Акрилаты</i>						
—	0.46	0.36	2.17	0.36	1.4	168
4-Хлор	0.33	0.94	3.03	0.37	−0.12	168
3-Хлор	1.26	0.86	0.79	—	—	168
2-Хлор	1.12	1.16	0.89	—	—	168
4-Бром	0.82	1.02	1.22	0.07	−0.77	168
4-Метил	0.73	0.80	1.37	0.11	−0.47	168
2,4,6-Трибром	0.96	2.05	1.04	—	—	169
<i>Метакрилаты</i>						
2,4,6-Трибром	0.20	0.98	5.0	0.78	0.08	170
Пентабром	0.28	0.12	3.57	1.09	0.64	171
2-Нафтил (хлороформ)	0.02	0.96	50.0	18.30	0.79	172
2-Нафтил (бензол)	0.04	0.84	25.0	46.40	0.98	172
2-Нафтил (ацетон)	0.02	0.52	50.0	21.80	0.94	172
2-Нафтил (ацетонитрил)	0.03	0.51	33.3	53.00	1.09	172

Примечание. В обозначениях параметров нижние индексы 1 и 2 относятся к первому (акрилонитрил) и второму (ФМА) мономерам соответственно. ^a Для акрилонитрила $e_1 = 1.2$, $Q_1 = 0.6$.

стант сополимеризации отражают взаимодействия между молекулами мономеров и соответствующего растворителя.

Константы сополимеризации ФМА с метакриловой кислотой (МАК) равны $r_1 = 0.40$ и $r_2 = 0.52$ (бензол) и $r_1 = 0.21$, $r_2 = 1.52$ (ДМФА/бензол), что свидетельствует о понижении реакционной способности МАК и ее повышении для ФМА в присутствии ДМФА, выступающего, по-видимому, в роли комплексообразователя.¹⁷⁵ Соплимеры пентахлорфенилакрилата с акриловой кислотой (АК) обогащены звеньями АК.¹⁶³ В 2-бутаноне ФМА с глицидилметакрилатом дает сополимер, обогащенный ФМА ($r_1 = 0.84 \pm 0.51$; $r_2 = 1.57 \pm 0.56$).¹⁷⁶ Оптически активные сополимеры получены при сополимеризации фенил-, бензил- и 1-нафтилметакрилатов с малеиновым ангидридом в присутствии β -циклодекстрина.¹⁷⁷ Изучена также сополимеризация *N*-винилпирролидона с 2-карбоксифенилакрилатом¹⁶⁰ и 2,4,5-трихлорфенилакрилатом,¹⁷⁸ в последнем случае получены сополимеры с высокой степенью чередования.

При сополимеризации *n*- и *m*-фенилендиакрилата со стиролом в начальной стадии происходит образование сополимера с боковыми акрилатными группами,⁶ затем последние реагируют со стиролом с образованием сшитого сополимера, выпадающего из реакционной смеси в виде геля. *o*-Фенилендиакрилат со стиролом образует несшитый сополимер лестничной структуры за счет циклополимеризации. Минимальные значения критерия полярности e получены для *орто*-изомера.⁶ Значения констант сополимеризации для изомерных фенилендиакрилатов (ФДА) и стирола приведены в табл. 4.

В радикальной сополимеризации *n*-хлорфенилметакрилата с диметакрилатами этиленгликоля, дифенилолпропана и гидрохинона^{179, 180} наиболее активен диметакрилат этиленгликоля второго мономера, в молекуле которого отсутствует мезомерный эффект. Соплимер обогащен этим соединением как при вещественном, так и при фотохимическом иницировании: $r_1 = 0.29 \pm 0.03$ и $r_2 = 1.31 \pm 0.06$.

Для последующей сшивки при сополимеризации с ФМА могут быть использованы метакриламид,¹⁸¹ а также перок-

Таблица 4. Значения констант сополимеризации для ФДА и стирола.

Изомер ФДА	Растворитель	r_1	r_2	Q_2	e_2
орто-	ТГФ	0.55 ± 0.15	0.48 ± 0.19	0.74	0.37
	Бензол	0.42 ± 0.28	0.45 ± 0.19	0.83	0.49
мета-	ТГФ	0.33 ± 0.06	0.17 ± 0.02	0.78	0.90
	Бензол	0.67 ± 0.11	0.15 ± 0.04	0.46	0.72
пара-	ТГФ	0.35 ± 0.06	0.21 ± 0.07	0.79	0.82
	Бензол	0.30 ± 0.08	0.35 ± 0.09	1.00	0.70

Примечание. В обозначениях параметров нижние индексы 1 и 2 относятся к первому (стирол) и второму (ФДА) мономерам соответственно.

сидные мономеры; константы сополимеризации ФМА с *трет*-бутил-*n*-винилпербензоатом $r_1 = 1.35$, $r_2 = 0.32$.¹⁸²

Особый характер имеет сополимеризация арилметакрилатов в донорно-акцепторных комплексах. Например, получены комплексы мономеров и полимеров карбазолилметакрилатов с динитрофенилсодержащими мономерами и полимерами.¹⁸³ Комплексы с переносом заряда (КПЗ) образуются при сополимеризации донорных мономеров *N*-(2-гидроксиэтил)карбазолилакрилата (**1**) и -метакрилата (**2**) с акцепторными мономерами — 2,4-динитрофенилакрилатом (**3**) и -метакрилатом (**4**).^{114, 183, 184} Степень внутримолекулярного переноса заряда в сополимерах (по данным химических сдвигов ароматических протонов в **3** и **4**) увеличивается с повышением содержания **4** в чередующихся диадах с **1** и выше в сополимере **2–3**, чем в сополимере **1–3**. В сополимерах, содержащих только метакрилатные звенья, внутримолекулярные КПЗ не обнаруживаются, самые прочные КПЗ образуются в сополимерах, имеющих только акрилатные звенья. При сополимеризации **1** с **4** межмономерные КПЗ не присоединяются как единое целое,¹⁸⁴ и относительная реакционная способность определяется только последовательностью распределения звеньев, а не конфигурационными факторами. С повышением температуры КПЗ в сополимере распадаются, что связано с повышением сегментальной подвижности. Внутримолекулярные КПЗ образуются также при сополимеризации пикрилметакрилата (не способного к гомополимеризации) с *N*-(2-гидроксиэтил)карбазолил(мет)акрилатом. Константы сополимеризации свидетельствуют о том, что наиболее прочные КПЗ образуются в диоксане.^{185–187} Фотопроводимость поли(*N*-винилкарбазола) повышается при использовании электроноакцепторных сомономеров, образующих КПЗ, например изомерных 2,2-дициановинилфенил(мет)акрилатов $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CR}=\text{CH}_2$ (см.¹⁸⁸). Смещение же поливинилкарбазола с таким же количеством низкомолекулярного акцептора приводит к менее выраженному эффекту.

Направленный внутримолекулярный перенос электронных триплетных возбуждений исследован в сополимере 1-нафтилакрилата (1-НА) и 4-ацетилфенилметакрилата.¹⁸⁹ В состав сополимера входят две π -электронные системы, по которым осуществляется односторонний перенос электронного возбуждения. При селективном возбуждении синглетного уровня звеньев 4-ацетилфенилметакрилата наблюдается фосфоресценция только звеньев 1-НА. Такая молекулярная структура может функционировать как своеобразный экситонный вентиль.^{190–192}

В тройной системе стирол–акрилонитрил–2,4,6-трибромфенил(мет)акрилат последний компонент снижает молекулярную массу и термостабильность образующихся терполимеров.^{193–195}

При сополимеризации фенил-, 4-бутилфенил-, 4-нитрофенил- и 1-нафтилакрилатов с SO_2 , а также тройной сополиме-

ризации этих мономеров с гепт-1-еном (см.¹⁹⁶) максимальное содержание сульфонильных мономерных ячеек в сополимерах составляет от 13 до 24% в зависимости от индукционных стерических эффектов. Составы терполимеров различаются в широком диапазоне в зависимости от мольного соотношения реагентов и конверсии. Возможна также сополимеризация ФМА между собой.¹⁹⁷ Исследованы изменения энтальпии и параметров сополимеризации ФМА с 2-метилфенил- и 2-этилфенилметакрилатами в интервале температур 80–100°C.

В обзоре¹⁹⁸ обсуждены проблемы связи структуры полимерных носителей на основе сшитых полимеров ФА и их сополимеров со стиролом с реакционной способностью таких носителей.

V. Структура и свойства полиарил(мет)акрилатов

При этерификации атактической, синдиотактической и изотактической полиакриловой кислот фенолами¹⁴⁰ образуются только атактические полимеры. Это свидетельствует о пространственной изомеризации третичного атома углерода в ходе этерификации и невозможности получения стереорегулярных полиарилметакрилатов путем полимераналогичных превращений.

При радикальной полимеризации ФМА образуется атактический полимер, содержащий, тем не менее, больше синдиотактических структурных блоков, чем близкие по строению полибензил- и поли-2-фенилэтилметакрилаты.¹⁹⁹ Это связано с большей полярностью ($\sigma = 0.6$) фенильных групп по сравнению с алкильными (σ изменяется от -0.3 до 0.215), но не с их большей жесткостью или малым объемом. Влияние боковых групп и размер клубка для полибензил-, политрифенил- и полидифенилметилметакрилатов исследовано в работе²⁰⁰. Общая энергия активации радикальной полимеризации ФМА составляет $69.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что несколько ниже, чем у полиметилметакрилата (ПММА).²⁰¹ При полимеризации с АИБН в интервале температур 30–100°C наблюдается бернуллиево распределение стереохимических структур в цепях ПФМА. Содержание в них изотактических и синдиотактических триад уменьшается с ростом температуры, что характерно для α, α -дизамещенных мономеров. Триады в цепи располагаются изолированно. Фенильный радикал ориентирован осью максимальной поляризуемости преимущественно вдоль направления основной *транс*-цепи.²⁰² В ароматических полиметакрилатах соотношение изотактических, атактических и синдиотактических триад составляет 15, 40 и 45% соответственно.²⁰³ С помощью спектроскопии ЯМР высоких частот (500 МГц ^1H и 125 МГц ^{13}C) удалось рассчитать изотактические параметры для полифенилакрилата (ПФА) ($P_m = 0.44$) и поли-4-фторфенилакрилата ($P_m = 0.48$),²⁰⁴ полученных радикальной полимеризацией. Изотактический ПФА можно получить анионной полимеризацией в присутствии бутиллития.¹⁴⁰ Кемпф и Харвуд показали,²⁰⁵ что ПФМА заданной конфигурации все же может быть получен из полиметакриловой кислоты при соблюдении определенных условий.

Исследования влияния растворителей на микроструктуру поли-1- и поли-2-нафтилметакрилатов (1-ПНМА и 2-ПНМА соответственно) в сравнении с поликумилфенилметакрилатом и ПММА показали,^{206–208} что полимеризация 2-НМА в метаноле, ацетонитриле и нитрометане протекает гетерогенно. Даже в присутствии неполярных растворителей доля изотактических триад в 1-ПНМА и 2-ПНМА больше, а доля синдиотактических триад меньше, чем в ПММА. Синдиотакτικότητα 2-ПНМА выше, чем 1-ПНМА. В растворителях с более высокой диэлектрической постоянной получают ПНМА с еще более высоким содержанием изотактических триад. Поли-1-нафтилметакрилат обладает большей гетеротактичностью, чем 2-ПНМА. При сополимеризации 2-НМА

с ММА ($r_1 = 1.93 \pm 0.16$, $r_2 = 0.33 \pm 0.08$) предпочтительным оказывается синдиотактическое присоединение.²⁰⁹ Аналогично ведет себя и ФА.²¹⁰ В то же время ПФМА, поли-*n*-крезилметакрилат, 2- и 4-метоксифенилметакрилаты, полученные полимеризацией в присутствии бутиллития при низких температурах в толуоле, имеют изотактическую структуру с 90% изотриад,²¹¹ а в ТГФ образуются синдиотактические полимеры.²¹²

Температурные характеристики полиарил(мет)акрилатов определяются их структурными особенностями. Как было указано выше,⁴ теплостойкость определяется характером замещения: у *пара*-замещенных полиарил(мет)акрилатов температура стеклования (T_g) всегда ниже, чем у *орто*-замещенных. Это объясняется экранирующим действием *орто*-заместителей на сложную эфирную связь. С увеличением размеров заместителей и их полярности T_g повышается. Так, ПФА имеет $T_g = 56.5^\circ\text{C}$, поли-*о*-толилакрилат — 51.5°C его *пара*-изомер — 24.5°C .²¹³ Для поли-*о*-хлорфенилакрилата $T_g = 60.5^\circ\text{C}$, для 1-ПНМА и 2-ПНМА T_g равны 135 и 119°C соответственно.²¹⁴ Зависимость между T_g и молекулярной массой (M) поли-*о*-алкилфенилметакрилатов нелинейна и может быть описана уравнением²¹⁵

$$T_g = T_g(0) + k \ln P,$$

где $T_g(0)$ — температурная характеристика мономерной единицы, P — степень полимеризации. Для бесконечно больших молекул ПФМА $T_g = 118^\circ\text{C}$, для поли-2,6-диметилфенилметакрилата (ПМФМА) — 177°C . В сополимерах фенил-, 2-хлорфенил- и 4-хлорфенилакрилатов с ММА с увеличением концентрации звеньев последнего T_g снижается.²¹⁶ При этом концентрационная зависимость T_g подчиняется уравнению Джонсона, которое учитывает вклад в эффект стеклования диад в полимерной цепи. Калориметрическое исследование замещенных в кольце ПФА²¹⁷ в сравнении с поливинилбензоатами позволило установить, что зависимость удельной теплоемкости C_p от температуры в области стеклообразного состояния описывается уравнением

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^2.$$

Для всех замещенных полимеров с ростом объема заместителей наблюдалось повышение C_p в стеклообразном состоянии. Для ряда алкил- и алкоксизамещенных ПФА были найдены T_g , измерены скачки теплоемкости в области стеклования и коэффициенты A , B , C и D в предложенном уравнении.

Термостойкость (термостабильность) полиарилметакрилатов изучали методом ТГА,²¹⁸ для политолилметакрилатов (ПТМА) и полибензилметакрилата кривые имеют S-образную форму и сходны с кривыми для ПММА. Для ПФМА процесс характеризовался несколькими областями разложения. Среди ПТМА наиболее стабильным оказался *орто*-изомер. Эффективные энергии активации термодеструкции составляют для исследованных полимеров 81–159 кДж·моль⁻¹ (для ПММА — 210 кДж·моль⁻¹).

Термодеструкция поли-2-метакрилоилоксибензойной кислоты²¹⁹ проходит в три стадии в интервалах температур 140–220, 250–330 и 350–450 $^\circ\text{C}$ с массовыми потерями (по данным ТГА) 33–35, 30 и 30% соответственно, что соответствует стехиометрическому содержанию салициловой кислоты в полимере на первых двух стадиях. Эффективная энергия активации на первой стадии равна 79 кДж·моль⁻¹. При деструкции в полимере сначала накапливаются структуры, содержащие фрагменты типа глутарового ангидрида (до 330 $^\circ\text{C}$), после чего начинается распад макроцепей.

Сополимеры ФМА с ММА термически более устойчивы, чем гомополимеры,²²⁰ основными продуктами разложения являются мономеры. При небольшом содержании ФМА образуются также олигомеры, содержащие ангидридные группы; при увеличении содержания ФМА способность обра-

зовывать ангидриды ослабляется. В отличие от гомополимеров для деструкции сополимеров, характерны относительно короткие кинетические цепи деполимеризации и разрыв основных связей макроцепи. Среди сополимеров акрилонитрила с 2,3-дибромпропил-, пентабромфенил- и 2,4,6-трибромфенилакрилатами наибольшая термостойкость наблюдалась у сополимеров последнего.²²¹

В исследованиях полиарил(мет)акрилатов заметное место занимает изучение свойств их разбавленных растворов. С помощью измерения степени набухания найдены параметры растворимости (δ) и подтверждена их зависимость от характера сил взаимодействия между полимером и растворителем.²²² Лучшими растворителями ароматических полиметакрилатов являются хлороформ, тетрагидроэтан, хлорбензол и этилацетат. Для полиалкилфенилметакрилатов определены δ в 20 растворителях разной природы, значительно отличающихся по полярности (вклад δ_p) и способности к образованию водородных связей (вклад δ_H) и в возможно более широком интервале значений параметра гибкости цепи σ . Значение δ_H несколько уменьшается с усилением «парафинового характера» растворителя.²²³ Влияние алкильных остатков выражено слабо, и значения найденных δ_H несколько отличаются от рассчитанных. Изучение свойств разбавленных растворов методами осмометрии и вискозиметрии показало, что *орто*-заместители в бензольном кольце боковой цепи существенно увеличивают жесткость полимера. Для ПМФМА параметр растворимости в толуоле равен $9.6 \text{ кал}^{-1/2} \cdot \text{см}^{3/2}$ (см.²²⁴). Показатель степени α в зависимости

$$[\eta] \approx M_w^\alpha,$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, растет с улучшением термодинамического качества растворителя: $\alpha = 0.5$ в толуоле, 0.59 в ТГФ и 0.69 в хлорбензоле. Установлено, что $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ (характеристическое отношение цепи) и T_g возрастают при переходе от ПФМА к ПМФМА. Для поли-2,6-диизопропилфенилметакрилата параметр растворимости в толуоле также равен $9.6 \text{ кал}^{-1/2} \cdot \text{см}^{3/2}$ (см.²²⁵), а уравнение Марка–Хаувинка ($[\eta] = KM_n^\alpha$) (25 $^\circ\text{C}$) для ТГФ имеет вид:

$$[\eta] = 1.02 \cdot 10^{-4} M_n^{0.71},$$

для толуола —

$$[\eta] = 1.22 \cdot 10^{-4} M_n^{0.69},$$

и для смеси ТГФ: вода (90.9:9.1) —

$$[\eta] = 8.51 \cdot 10^{-4} M_n^{0.50},$$

при соотношении среднеквадратичного расстояния между концами полимерного клубка и молекулярной массой полимера (см.²²⁵)

$$\langle r_0^2 \rangle = 0.677 M^{1/2}.$$

Для *n*-ААФМА²²⁶ в ДМФА при 25 $^\circ\text{C}$

$$[\eta] = 1.40 \cdot 10^{-3} M_n^{0.85}.$$

Исследование влияния температуры на термодинамические свойства и невозмущенные размеры макромолекул ПФМА в метилизобутилкетоне показало,²²⁷ что для всех фракций имеет место аномальная зависимость $[\eta]$ от температуры при 20–35 $^\circ\text{C}$, которая усиливается с ростом молекулярной массы. Значение коэффициента K в уравнении Марка–Хаувинка максимально при 25 $^\circ\text{C}$, что означает изменение характера гидродинамических взаимодействий внутри макромолекулярного клубка, а значение α минимально при той же температуре, что означает резкое ухудшение качества растворителя. Эти явления свидетельствуют о конформационном переходе, связанном с увеличением гибкости цепей в результате изменения специфических взаимодействий между фенильными группами. Боковые цепи в ПММА, полиизобутил- и полициклогексилметакрилатах, а особенно

в ПФМА, сильно влияют на температуру конформационного перехода и на изменение невозмущенных размеров цепей, что сопровождается появлением скачка на температурных зависимостях вязкости, показателя преломления и парциального удельного объема полимеров.²²⁸ Влияние размера и природы боковых групп в полиалкилфенилметакрилатах на величины парциальных объемов анализируется в статье²²⁹. Внутримолекулярный характер конформационного перехода подтверждается на примере поли-4-*трет*-октилфенилметакрилата.²³⁰ Для растворов ПФМА установлено,²³¹ что конформационный переход происходит за счет изменения специфических взаимодействий ближнего порядка между фенильными кольцами в боковых группах исследованного полимера. При сравнении величин и ориентации дипольных моментов, относящихся к боковым группам полихлорфенил-акрилатов, установлена их сильная зависимость от положения заместителя в фенильном цикле.²³² На примере ПФМА с фенилбензоатными боковыми группами показано,²³³ что влияние термодинамического качества растворителя на дипольный момент характерно для полимеров с большой жесткостью полимерной цепи и сильным внутримолекулярным взаимодействием боковых групп.

Для поли-2-бифенилметакрилата отмечено²³⁴ весьма незначительное (5–18%) изменение $[\eta]$ в различных органических растворителях, в то время как в других ароматических полиметакрилатах значения $[\eta]$ изменяются на 21–61%, что обусловлено наличием массивной *о*-бифенильной группы, расположенной близко от основной цепи. У поли-4-бифенилметакрилата²³⁵ невозмущенные размеры цепи, рассчитанные с учетом зависимости $[\eta]$ от M по методу Штокмайера–Фиксмана, втрое превышали таковые при свободном вращении в цепи главных валентностей, что свидетельствует о значительной заторможенности вращения в полиарил(мет)акрилатах. Для этого полимера был найден температурный коэффициент невозмущенных размеров цепи ($2.3 \cdot 10^{-3}$ при 13–40°C и $1.2 \cdot 10^{-3}$ при 40–60°C),²³⁶ подобные расчеты были сделаны для *орто*-изомера и для поли-2,4,5-трихлорфенилметакрилата.²³⁷ Значение параметра гибкости цепи σ в случае поли-2-бифенилметакрилата ($\sigma = 2.8$) больше, чем для поли-4-бифенилметакрилата ($\sigma = 2.7$), что свидетельствует о большей гибкости первого за счет более близкого расположения *о*-дифенильных групп к основной цепи.²³⁸ Исследование подвижности в поли-2-бифенилметакрилате методом ДСК указывает на присутствие четырех релаксационных процессов при повышении температуры — γ , β , α и ρ . Процессы α - и β -релаксации связывают соответственно со стеклованием и субстеклованием.²³⁹

Для ПФА установлено, что значения температурных коэффициентов невозмущенных размеров находятся в пределах от $3.4 \cdot 10^{-3}$ до $4.7 \cdot 10^{-3}$, верхняя критическая температура растворения Θ в этиллактате равна 14°C и значения $[\eta]$ увеличиваются с повышением температуры в диапазоне 7–77°C.²⁴⁰ Константы уравнения Марка–Хаувинка для ПФМА, так же как и для ПММА, отвечают уравнению Ван Кревелена.²⁴¹ Методом рассеяния света в этиллактате для ПФА определены значения M_w , вторые вириальные коэффициенты A_2 , средние значения квадратов радиусов инерции $\langle S^2 \rangle$ и коэффициентов набухания при разных температурах.²⁴² Этот же методом изучены растворы ПНМА^{243, 244} в сравнении с полистиролом. Отношение пороговой концентрации при измерении рассеяния света c_0 и второго вириального коэффициента A_2 для этих полимеров одинаково и равно (в неполярных растворителях) 0.93. Для разбавленных растворов гомополимеров с метакрилатной основной цепью и метоксидифенильными мезогенными группами и их сополимеров²⁴⁵ определены константы в уравнении Марка–Хаувинка, параметры взаимодействия Флори–Хаггинса и среднеквадратичные расстояния между концами цепи $\langle r^2 \rangle$. Последний параметр выше, чем у ПММА, что

свидетельствует о существенном повышении жесткости полиметакрилатной цепи при введении боковых мезогенных групп. Что касается сополимеров ФМА²⁴⁶ и замещенных ФМА,²⁴⁷ то и для них найдены значения K , α и Θ в некоторых растворителях, рассчитаны невозмущенные размеры полимерных клубков и параметры жесткости цепей.

Данных по электрическим свойствам полиарил(мет)акрилатов мало. Исследованы спектры диэлектрических потерь при различных температурах для образцов ПФМА и полимеров *о*-, *м*- и *п*-ПТМА,²⁴⁸ а также для полиметоксизамещенных ФМА.²⁴⁹ Обнаружены три релаксационных процесса. Высокотемпературный процесс — α -релаксация — происходит в области стеклования и связан с микроброуновской подвижностью в главной цепи полимера. Максимальные температуры этого процесса увеличиваются в следующем ряду: *м*-ПТМА < *о*-ПТМА < ПФМА < *п*-ПТМА; в этом же ряду повышается кристалличность полимеров. В среднетемпературной области наблюдается β -релаксация, обусловленная микроброуновской подвижностью боковых групп, что особенно заметно у *о*-ПТМА. Повышенные энергии активации этого процесса наблюдаются для образцов с повышенной кристалличностью (ПФМА и *п*-ПТМА). Низкотемпературная γ -релаксация связана с движением толильных и метоксифенильных групп боковых «привесков». При исследовании диэлектрической релаксации фениловых и хлорфениловых эфиров полиакриловой кислоты обнаружено, что интенсивность β -процесса в ПФА и поли-4-хлорфенилметакрилате меньше, чем в поли-2-хлорфенилметакрилате и поли-3-хлорфенилметакрилате, причем в двух последних интенсивность β -процесса больше интенсивности α -процесса. α -Релаксация определяется свободным объемом и хорошо описывается моделью связывания,²⁵⁰ при этом в полимерах время диэлектрической релаксации всегда меньше времени механической релаксации.²⁵¹

Заметное изменение электрических характеристик полиэтилена в сильных полях (электрическая прочность и вольт-амперные характеристики в предпробойной области) наблюдается при введении в него в процессе синтеза небольших добавок (до 1–2%) таких сомономеров, как пентабромфенил- и 2,4,6-трибромфенилметакрилаты.²⁵² Максимальное значение пробивного напряжения наблюдается при содержании первой добавки 0.1–0.2%, легирующее действие оказывают звенья указанных ФМА. Бензилметакрилат такого действия не оказывает.

В магнитном поле заметный эффект повышения спонтанной ориентации ПФМА можно наблюдать лишь у мезоморфных полимеров, в частности с фенилбензоатными боковыми группами.²⁵³

Полиарил(мет)акрилаты обладают высокой прозрачностью (коэффициент пропускания > 90%) и хорошими механическими свойствами,²⁵⁴ поэтому сополимеры, содержащие до 99% этих мономеров, используют как материалы для изготовления линз.²⁵⁵ Некоторые из них, в частности 1- и 2-НМА, обуславливают высокий показатель преломления у содержащих их сополимеров.²⁵⁶

Некоторые арил(мет)акрилаты и их полимеры могут иметь жидкокристаллическое состояние с характерной для него анизотропией оптических свойств.^{31, 257} Полимерная природа проявляется в значительном повышении термической стабильности мезофазы, ее температурный интервал ограничен температурами стеклования и просветления и определяется в значительной мере природой основной цепи, ее гибкостью.²⁵⁸ В таких полимерах могут реализоваться структуры различных мезофаз и различные варианты упаковки мезогенных групп. Большинство полимеров склонны к образованию слоистых структур смектического типа. Нематические структуры возникают в полимерах с более короткими заместителями и гибкими развязками. В частности, нематическим мезоморфизмом обладают все

полимеры с мезогенными группами, присоединенными латерально.²⁵⁹ Температуры просветления полимеров с одинаковыми мезогенными группами, но различным химическим строением основной цепи совпадают, а значения T_g в таких случаях снижаются при увеличении гибкости основной цепи или длины концевых фрагментов боковых мезогенных групп.

Для всех полимеров, у которых одно мезогенное боковое звено приходится на одну элементарную ячейку цепи, установлено, что глобальная анизотропия не зависит от стерической заторможенности α -метильных групп. При понижении температуры основная полимерная цепь расширяется перпендикулярно ее мезогенным звеньям и приобретает вытянутую форму.²⁶⁰ По данным рентгенографических экспериментов макромолекулы полимеров фениловых и 4-алкокси-фениловых эфиров акрилоилоксибензойной кислоты,²⁶¹ образующих анизотропные системы в процессе охлаждения расплавов или концентрированных растворов, представляют собой цилиндры длиной 8–10 нм и диаметром 2.5–3.9 нм, образованные аperiодическими спиралями.

Акриловые полимеры, содержащие фенилбензоатные мезогенные группы с короткими алкильными заместителями, образуют только нематические мезофазы.^{262, 263} При исследовании гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, различающихся природой основной цепи (акрилатной и метакрилатной), но содержащих идентичные фенилбензоатные боковые группы,^{264, 265} низкотемпературная и высокотемпературная смектические фазы полиакрилата отнесены к смектическим типам В и А соответственно, а для полиметакрилатов предложена следующая схема полиморфных превращений: смектик F $\rightarrow$ смектик C $\rightarrow$ смектик A $\rightarrow$ изотропная жидкость. При изучении конформационных изменений полиметакрилоилоксифениловых эфиров 4-*n*-алкоксибензойных кислот²⁶⁶ в интервале температур, включающем стеклообразное, жидкокристаллическое и изотропное состояния, установлено, что конформационные изменения наблюдаются в стеклообразном состоянии за 40–80°C до перехода в жидкокристаллическую фазу в зависимости от длины алкильной цепи, и сопровождаются возникновением гомеотропной ориентации в полимерных пленках. Полибифенил-акрилат, полученный при взаимодействии полиакрилоилхлорида с 4-гидроксибифенилом, образует смектическую мезофазу А при 144°C, которая полностью разрушается при 250°C. Переход мезофаза–изотроп почти полностью воспроизводится при повторных циклах нагревания.²⁶⁷ Поли-4-акрилоилазобензол находится, в свою очередь, в мезоморфном состоянии при 100–240°C. Полиакрилаты и -метакрилаты, содержащие цианзамещенные ароматические азометиновые и циандифенильные мезогенные группы, образуют жидкокристаллические фазы нематического типа, а также смектических типов А и С.^{268, 269} У полиметакрилата с дифенильными фрагментами в качестве мезогенов в боковых цепях при 136–157°C существуют слабоупорядоченная смектическая, а выше — изотропная фазы.²⁷⁰

Таким образом, среди полиарил(мет)акрилатов можно найти полимеры, имеющие мезофазы в различных температурных интервалах. Такие полимеры способны селективно отражать свет в ИК-, УФ- и видимой областях спектра, проявлять индуцированные электрическим и магнитным полем переходы, а в отдельных случаях имеют даже ферроэлектрические свойства.²⁵⁸ Благодаря подобным электрическим и другим эффектам расширяется область применения таких полимеров в современной технике.

VI. Химические и фотохимические свойства полиарил(мет)акрилатов и их сополимеров

Химические свойства полиарил(мет)акрилатов, как и их мономеров, определяются прежде всего наличием сложноэфирной группировки, ароматического ядра и заместителей в

нем. Скорость гидролиза боковых цепей ПФМА при различных температурах в системе ДМСО–вода определяется тремя различными константами, соответствующими гидролизу сложноэфирных групп полимера, имеющих по соседству одну или две гидролизованные сложноэфирные группы.²⁷¹ Соответствующие этим константам энергии активации равны 40.6, 58.2 и 74.0 кДж·моль⁻¹. Реакция щелочного гидролиза ПФМА с *p*-Cl-, *p*-OMe-, *p*-Me- и *m*-NO₂-заместителями в ароматическом кольце имеет псевдопервый порядок,²⁷² причем первые две константы возрастают с ростом концентрации КОН, тогда как третья остается при этом практически неизменной; значения констант хорошо коррелируют со значениями констант Гаммета для заместителей.

Ферментативный гидролиз боковых эфирных групп в сополимерах 4-нитрофенилметакрилата с акриламидом²⁷³ в присутствии липазы не происходил, а эстераза и α -химотрипсин действовали очень медленно. С увеличением содержания акриламида в сополимере скорость щелочного гидролиза возрастала, что обусловлено влиянием звеньев акриламида на реакционную способность сложноэфирных групп при 4-нитрофенильных фрагментах. При действии α -химотрипсина на 2-бифенилметакрилат (БФМА) и его сополимеры гидролитически отщеплялся гидроксидифенил, причем константа Михаэлиса для сополимеров ниже, чем для гомополимера БФМА и уменьшается в ряду сомономеров: метакрилоилглицин > винилацетат > метакрилоилаланин > стирол.²⁷⁴ В случае поли-2-бифенилакрилата каталитическое действие α -химотрипсина слабее.²⁷⁵ Показана возможность модификации полимеров и сополимеров 2,4,5-трихлорфенилакрилата²⁷⁶ и 4-нитрофенилметакрилата^{277–279} путем их аминолитиза.

Оптимизация условий реакции позволяет вводить в фенильные группы ПФМА различные заместители, например перфторалкильные.²⁸⁰ Активные функциональные группы могут подвергаться дальнейшим превращениям²⁸¹ и использоваться для хелатообразования.^{282, 283}

Весьма разнообразны химические превращения полиарил(мет)акрилатов под действием различных излучений. Как показало исследование фотоповедения фенилсодержащих метакрилатных полимеров,²⁸⁴ время жизни синглетного состояния в полимерах короче, чем у модельных малых молекул, что связано с большой чувствительностью этого параметра к стерическим препятствиям. При наличии нафталиновых ядер наблюдается высокий выход долгоживущих триплетных состояний.²⁸⁵ Ацетильные группы способствуют тушению триплета. Звенья 2,4-диацето-1-нафтилметакрилата вызывают тушение уже при содержании их ~ 1 мол. % с квантовым выходом 0.4.²⁸⁶ В поли-2-нафтилметакрилате происходит незначительная миграция синглетной энергии.²⁸⁷ Вследствие большой разности энергии возбужденных синглетного и триплетного состояний осуществляется перенос синглетной энергии к кетонным ловушкам в сополимере 2-НМА с виниловыми ароматическими кетонами и триплетной энергии от этих ловушек снова к нафталиновым хромофорам. Спектр флуоресценции (ФЛ) 2-ПНМА²⁸⁸ характеризуется наличием двух полос, которые относят к мономерному (340 нм) и эксимерному (400 нм) свечению. Спектр свечения сополимеров сильно зависит от количества сомономера. В сополимерах с ММА корреляция между эксимерным и мономерным свечением определяется в основном мольной фракцией нафтилметакрилатных звеньев.²⁸⁹ В качестве параметра совместимости сополимеров нафтил- и антраценилметакрилатов с ММА и *n*-бутилметакрилатом (БМА) принято отношение интенсивностей эксимерной и мономерной флуоресценции.^{290, 291} У сополимеров ФМА²⁹² полоса эксимерной ФЛ находится в области 355 нм. Спектры ФЛ сополимеров винил-3-(1- и 2-нафтил)акрилата с винилгексаноатом и винилацетатом анализировали с целью выявления мономерной и эксимерной ФЛ нафталиновых групп соответственно на длинах волн 340 и 390 нм. Показано,²⁹³

что эксимер образуется двумя нафталиновыми группами, присоединенными к двум атомам углерода циклобутана в 1,2- или 1,3-положениях и находящихся по одну сторону с циклобутановым кольцом. Кривые спада ФЛ хорошо описываются тремя экспонентами, отнесенными к трем флуоресцирующим центрам: эксимерам, мономерным хромофорам, способным перейти в эксимерную форму, и изолированным мономерным хромофорам, не способным дать эксимер.

Фотопроводимостью обладают сополимеры 2-[(2,4,6-трицианофенил)тио]этилметакрилата с 3,5-бис(*N,N*-диметиламино)фенилметакрилатом, полученные в массе и способные давать жесткие пленки; фототок в таких пленках наблюдали при облучении светом с длиной волны 200–700 нм.²⁹⁴

Фотодеструкция ПФМА в вакууме и на воздухе протекает с разрывом макроцепей по закону случая и интенсифицируется в условиях коротковолнового УФ-излучения.²⁹⁵ Присутствие атомов хлора в фенильном радикале ускоряет фотодеструкцию. Для 1-ПНМА и его сополимеров с БМА установлено, что в отличие от термодеструкции, приводящей к деполимеризации, при фото- и радиационной деструкции происходят процессы разрыва главной цепи, причем скорость фотодеструкции зависит от внутримолекулярного образования эксимеров.²⁹⁶ Поэтому квантовый выход разрывов цепи монотонно снижается (до 0.015) при увеличении содержания звеньев 1-НМА. Эксимеры не образуются для последовательностей БМА–НМА–БМА.^{297, 298} При электронном облучении (20 кэВ) и облучении глубоким УФ-светом перфторалкилированный ПФА сшивается в отличие от нефторированного, который в этих условиях деструктурирует.²⁹⁹

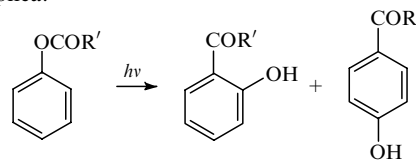
В присутствии кислорода происходит фотоокисление полиарил(мет)акрилатов с образованием карбонильных групп в ароматических ядрах. При фотоокислении сополимеров 2-НМА со стиролом, ММА и акрилонитрилом обнаружено,³⁰⁰ что при содержании 2-НМА 7 мас. % концентрация карбонильных групп значительно больше, чем в полистироле (0% НМА) или в сополимерах с 13 или 26% 2-НМА. У сополимеров с 7% 2-НМА наиболее сильно снижается и среднечисленная молекулярная масса.

Полифенил(мет)акрилаты в целом относятся к радиационно стойким материалам,³⁰¹ однако при введении галогенов в ароматические кольца этих полимеров их устойчивость к излучениям резко снижается. При облучении ионными пучками поли-4-хлорфенилметакрилата^{302, 303} первичным процессом является отщепление атома хлора с образованием активных центров в главной цепи под действием атомарного хлора. Рекомбинация этих двух типов полимерных радикалов приводит к сшивке полимера. При радиоллизе сополимеров ММА с трихлор- и тетрабромфенилметакрилатами³⁰⁴ небольшие количества последних (легирующее действие) заметно увеличивают радиационный выход разрыва главной цепи, что связывают с важной ролью процессов диссоциативного электронного захвата. Выход резко падает при увеличении концентрации хлорсодержащего мономера до 17%, когда становятся заметными процессы сшивания. Аналогично поведение галогензамещенных ПФМА при облучении пучком электронов.³⁰⁵

Гомо- и сополимеры 4-акрилоилоксиазобензола с метилакрилатом³⁰⁶ и 4-метакрилоилоксиазобензола³⁰⁷ с ММА обладают фотохромными свойствами. Азогруппа в их звеньях претерпевает *транс*–*цис*-изомеризацию при УФ-облучении ($\lambda = 370$ нм). Рост поглощения наблюдается при $\lambda < 280$ и $\lambda > 400$ нм. Фотоизомеризация проходит как реакция первого порядка и является обратимой, константа скорости этой реакции не зависит от температуры. Обратная темновая реакция — термическая *цис*–*транс*-изомеризация — также реакция первого порядка. В гомополимерах кинетика фотоизомеризации носит более сложный характер. Для них это более энергетически выгодный процесс, чем для сополимеров, что можно объяснить взаимодействием боковых групп.

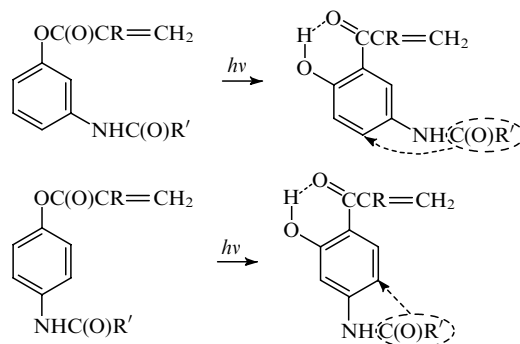
Полоса поглощения азобензольной группы соответствует π – π^* -переходу и смещается от 321.5 к 324 нм при уменьшении содержания *транс*-изомера.³⁰⁷

Как и прочие сложные фениловые эфиры, ФА и ФМА, а также их полимеры и сополимеры под действием УФ-света подвергаются фотохимической перегруппировке Фриса.^{308–313}



$R^1 = \text{CR}=\text{CH}_2$.

После превращения некоторого количества фениловых эфиров в *о*- и *п*-гидроксифенилкетоны (смесь 2:1), обнаруженные по появлению максимумов поглощения при 265–270 и 294 нм в УФ-спектрах облученных мономеров или новых полос поглощения 1620 и 1660 см^{–1} в ИК-спектрах УФ-облученных полифенил(мет)акрилатов, перегруппировка тормозится. Стабилизирующий эффект к действию УФ-света при дальнейшем облучении полимера связан с образованием новых окискетонных структур на его поверхности и их фотоэкранирующим эффектом вследствие более высоких коэффициентов экстинкции. Известно,³¹⁴ что 2-гидроксифеноны, у которых карбонильная и гидроксильная группы находятся в *орто*-положении, являются хорошими светостабилизаторами. Полагают, что их светостабилизирующее действие связано с быстрой таутомерией возбужденных состояний. На основании спектральных измерений показано,³¹⁵ что в молекулах *м*- и *п*- (*N*-ацетиламино)фенил(мет)акрилатов при длительном воздействии УФ-света происходит перегруппировка Фриса за счет сложноэфирной и в меньшей мере ациламиногрупп, в результате чего появляются соответственно гидроксильные аминогруппы



$R' = \text{Me, Et, Pr}$.

Полимеры 1-ПНМА и 2-ПНМА также претерпевают фотохимические превращения по реакции Фриса в ходе их облучения УФ-светом.^{316, 317} Эта реакция может иметь практическое значение для модификации полимерных материалов. Описан еще один тип светочувствительных полимеров — полиметакрилоилоксибензальацетофеноны,^{318, 319} а также сополимеры 4-метакрилоилоксибензальацетофенона с БМА.³²⁰ При облучении УФ-светом они теряют растворимость в органических растворителях вследствие фотодимеризации, в результате которой образуются циклобутановые структуры. Возможна спектральная сенсibilизация таких сополимеров триплетными сенсibilизаторами — 5-нитроаценафеном, пикрамидом, *N*-ацетил-4-нитронафталином и некоторыми хинонами. Очевидно, что этот процесс сходен с фотоструктурированием циннамонов.

Показано,^{321–323} что полимеры, содержащие звенья 4-акрилоилоксибензофенона, являются высокоэффективными фотоинициаторами полимеризации. Звенья этого мономера после поглощения света переходят в синглетно-

возбужденное состояние, затем происходят интеркомбинационная конверсия в π, π -триплетное состояние и переход в n, π -триплетное состояние, которое может тушиться молекулами кислорода или дезактивироваться в присутствии доноров водорода с образованием кетильных радикалов.³²³ Наиболее эффективен в качестве полимерного фотоинициатора гомополимер, высокую активность проявляют также его сополимеры с 4-диметиламиностиролом.³²¹

Некоторые сополимеры ФМА обладают необычными фотолюминесцентными свойствами, в то время как соответствующие низкомолекулярные соединения и гомополимеры в условиях эксперимента не люминесцируют.³²⁴ Большое разнообразие свойств открывает широкие перспективы применения полифенил(мет)акрилатов.

Данные по арил(мет)акрилатам с жидкокристаллическими свойствами обобщены в ряде монографий, посвященных жидким кристаллам (см., например,^{59, 60}), что позволяет нам не детализировать эту информацию.

VII. Области практического применения арил(мет)акрилатов

В настоящее время несколько типов фенил(мет)акрилатов выпускаются небольшими партиями, и их ассортимент постоянно растет. Как можно убедиться из анализа последних научных и патентных публикаций, эти новые для промышленности мономеры и полимеры найдут широкое применение в основном как модификаторы свойств крупнотоннажных полимеров.

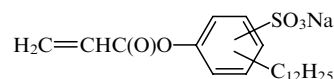
Для изготовления линз с высокими показателями преломления (до 1.67), теплостойкостью, ударопрочностью, стойкостью к растворителям и поверхностной твердостью применяют сополимеры известных мономеров (ММА, стирол и т.д.) с 3–40% ФМА,^{325–328} галогенарилметакрилатов,^{329–332} трибромфенилметакрилата,^{333–337} бромированных фенилакрилатов,³³⁸ а также 1- и 2-нафтил(мет)акрилатов и бензилфенилметакрилата.^{339, 340} Пентахлорфенил(мет)акрилаты можно использовать в качестве сомономеров при получении светопроводящих волокон.³⁴¹ В состав кислородопроницаемых пластмасс, предназначенных для производства контактных линз, могут входить ФМА и ФА.³⁴² Полимеры фторфенилакрилата используют при изготовлении смотровых стекол для самолетов.³⁴³

Звенья галогенсодержащих фенил(мет)акрилатов (например 2,4,6-трибромфенил(мет)акрилата) предложено вводить в полимерную основу каучуков³⁴⁴ или пластмасс³⁴⁵ для повышения их огнестойкости. С этой же целью в состав сополимера стирола с акрилонитрилом в качестве третьего сомомера включают пентабромфенил(мет)акрилаты.^{346, 347}

Арил(мет)акрилаты вводят в состав пластиков с целью улучшения эксплуатационных свойств, например для повышения ударопрочности.³⁴⁸ Полимеры 3-пентадецилфенил(мет)акрилатов используются в качестве чувствительных к давлению адгезивов для связывания различных пористых материалов.³⁴⁹ Особенно заметно воздействие на общие свойства пластика ди(мет)акрилатов на основе диана.^{350–352}

В качестве сшивающих агентов полимерных материалов предлагается применять ди(мет)акрильные производные дигидроксидифенилоксидов. Фторзамещенные диакрилаты, например 1,3-бис(2-гидрокси-6-фторпропан-2-ил)бензолдиакрилат, используют для изготовления покрытий.³⁵³ В композициях для фотоотверждаемых покрытий и клеев предлагается использовать алкоксилированные диметакрилаты бисфенола-А,^{354–356} ксилилендиметакрилаты,³⁵⁷ арил- или нафтил(мет)акрилаты.^{358, 359} Высокопрочные отверждающиеся композиции можно получать, используя гидроксиарил(мет)акрилаты, способные образовывать уретановые связи с диизоцианатами или изоцианатэтилметакрилатом.³⁶⁰

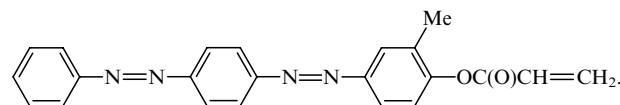
В сополимеры, используемые в производстве прецизионных оптических устройств и видеодисков для записи информации, включают ФМА и его производные, а также 2-НМА в количестве от 10%.^{361–364} Запатентованы малогироскопичные метакриловые полимеры с водопоглощением $\leq 0.58\%$ при 50°C.³⁶⁵ Эффективны полимерные поверхностно-активные вещества на основе сополимеров из гидрофильных и гидрофобных мономеров.³⁶⁶ К числу последних относят ди(мет)акрилаты гидрохинона, содержащего в ядре заместители типа галогенов, алкилов ($C_1 - C_{20}$), дифенила. В сополимерах, входящих в состав гидрозолевых композиций с улучшенной адгезионной способностью и когезионной прочностью, среди других мономеров-кислот может содержаться 2-акрилоилокси-нафталин-2-сульфоновая кислота.³⁶⁷ Мономеры-эмульгаторы с общей формулой



ускоряют процесс полимеризации и повышают выход основного полимера.³⁶⁸

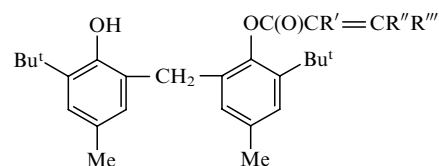
Получены адгезионно-прочные, стойкие к действию воды и спирта покрытия на основе пленкообразующих сополимеров арил(мет)акрилатов.^{369, 370} Водные дисперсии таких сополимеров, нанесенные на поверхность полимера, предотвращают выпотевание из них пластификаторов.

Фенил(мет)акрилаты используют для модификации известных полимерных продуктов. Для получения самоокрашенных волокон³⁷¹ и пленок³⁷² из полипропилена, поликапролактама или полиэтилентерефталата на их поверхность с помощью УФ-света прививают азомономеры, например



Азомономеры применяют также в синтезе полимеров-люминофоров.³⁷³ Для улучшения окрашиваемости полистирола в него вводят звенья трибромфенилметакрилата.³⁷⁴ Диспергированием красителей на основе 3,3'-диэтилокси-карбодиазанинидида в ПФМА получены окрашенные полимерные пленки.³⁷⁵

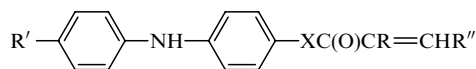
Фенил(мет)акрилаты, содержащие группы с антиокислительной или УФ-стабилизирующей активностью, могут быть введены в макромолекулы в качестве внутрицепных стабилизаторов.^{376, 377} Этот метод стабилизации более эффективен по сравнению с обычным введением антиоксидантов, так как позволяет предотвратить их потери из полимеров за счет улетучивания при переработке или диффузии в процессе эксплуатации. Для полиэтилена³⁷⁶ среди эффективных термостабилизаторов такого типа можно указать *n*-анилинофенилметакрилат.³⁷⁸ Соплимеры диенов и моновинилароматических углеводородов (стирол) стабилизируют введением до 1.5% сложного акрилата³⁷⁹



$R', R'', R''' = \text{H}, \text{Alk}(C_1 - C_{16}), \text{Ar}, \text{cyclo-Alk}(C_5 - C_9), \text{AlkAr}(C_7 - C_{12})$.

К числу невыпотеваящих и невымывающихся антиоксидантов для каучуков принадлежат мономерные амины типа (мет)акрилового эфира 4-гидроксидифениламина.³⁸⁰ Среди полимерсвязанных антиоксидантов фенольного типа упоминается высокотемпературный термостабилизатор — 2-*трет*-бутил-6-(3-*трет*-бутил-2-гидрокси-5-метилбензил)-4-метилфенилкарбонат.^{381, 382}

В работе³⁸³ сообщается о применении в качестве антиоксидантов производных аминифенил(мет)акрилатов



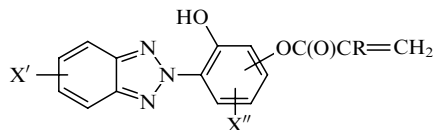
$R' = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}; R'' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{X} = \text{NH}, \text{O}.$

Такие антиоксиданты не вымываются из каучуков растворителями, не испаряются, не вызывают их обесцвечивания, что очень важно в технологии переработки резин.

Для стирола эффективными светостабилизаторами являются ациламинофенил(мет)акрилаты, имидофенил(мет)акрилаты, имидонафтил(мет)акрилаты.^{384, 385} Механизм стабилизации связан с внутримолекулярным переносом энергии в молекулах под действием УФ-света. Арилметакрилаты, введенные в макромолекулу полистирола в количестве 5 мас.%, подвергаются фотоперегруппировке Фриса, которая ускоряется за счет внутримолекулярного переноса энергии триплетных электронных возбуждений от фенильного к нафталиновому фрагмента молекулы. У нафтил(мет)акрилатов скорость фотоперегруппировки на порядок выше, чем у фенил(мет)акрилатов.

При получении (со)полимеров весьма перспективным является использование в качестве добавок мономеров, обеспечивающих самостабилизацию при экспонировании в природных условиях.³¹⁶ Под действием света в пленках, например сополимеров 1-НМА или 2-НМА со стиролом или ММА, происходит фотохимическая перегруппировка Фриса с образованием структур типа 2-ацетил-1-нафтола и 1-ацетил-2-нафтола, поглощающих в области 320–400 нм. Уже при степенях превращения ~ 5% наблюдается существенное снижение скорости фотоперегруппировки, что приводит к увеличению светостойкости звеньев НМА, находящихся на расстоянии ~ 2.6 нм от фотопродукта.³⁸⁶ Применение таких светостабилизаторов целесообразно для покрытий и волокон. Полимерные абсорберы можно также получать путем сополимеризации мономеров, которые содержат светостабилизирующие фрагменты или группы, например, фенил-5-(мет)акрилоилоксисалицилата с винилацетатом, винилиденхлоридом и винилхлоридом, 2-гидроксид-4-(мет)акрилоилоксибензофенона с ММА.^{387, 388} Эффект светостабилизации достигается также при прививке этих мономеров к полистиролу, полипропилену и полиэтилену, причем активность метакрилата выше, что объясняется дополнительной стабилизацией радикала благодаря сверхсопряжению с метильной группой.³⁸⁹ Аналогичный эффект наблюдается и для ди(мет)акрильных производных 2,4-дигидроксидбензофенона.³⁹⁰

Для получения прозрачных изделий с улучшенным УФ-поглощением и погодостойкостью в сополимеры предлагают вводить фенил(мет)акрилаты, замещенные остатками бензотриазола.^{391, 392}



$\text{X}', \text{X}'' = \text{H}, \text{Hal}, \text{Alk}, \text{Ar}.$

Фотохимическое поведение многочисленных мономеров и полимеров с бензотриазольными фрагментами описано в работах^{393–395}, в которых показано, что светозащитное действие полимерных УФ-абсорберов зависит от природы групп, определяющих ближайшее окружение фрагмента, и их влияния на прочность внутримолекулярной водородной связи в бензотриазольном фрагменте. Запатентован полиэтилен для изготовления упаковки, содержащий звенья 4-акрилоилоксибензофенона (от 0.1 до 40%),³⁹⁶ разрушающей под действием света через 120 ч.

В качестве фотосенсибилизаторов могут использоваться мономеры с нитрогруппами, например 4-нитрофенилметакрилат³⁹⁷ или 4-нитро-1-нафтилметакрилат,³⁹⁸ в качестве фотоинициаторов, в том числе внутрицепных,^{399, 400} чувствительных к свету с длиной волны 488 нм, — мономеры с остатками 4-диалкиламинобензилиденацетофенона, например 4-(4-диметиламинобензилиденметилкарбонил)фенилметакрилат.

Способность арил(мет)акрилатов к фотополимеризации делает их перспективными компонентами фотополимеризующихся композиций (ФПК) для печатных плат и фоторезистов. Так, ди(мет)акрилаты с общей формулой $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{RC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4-\text{OC}(\text{O})\text{CR}=\text{CH}_2$ вводятся в ФПК с целью улучшения технологии изготовления офсетных печатных форм,⁴⁰¹ улучшения печатно-технических свойств композиций для получения тонких копировальных слоев.⁴⁰² С этой же целью в ФПК предложено вводить 3-ацетиламинофенилакрилат.⁴⁰³ Диметакрилаты изомерных аминифенолов также используют как светочувствительные вещества в композициях для идеально прозрачных планографических печатных плат.⁴⁰⁴ Описано два препаративных метода получения светочувствительных полимеров, содержащих *n*-фенилендиакрилатные группы (ФДАГ). Под действием излучения аргонового лазера происходит фотодимеризация ФДАГ с квантовым выходом 0.44, что позволяет использовать эти полимеры в качестве резистов.⁴⁰⁵ Сравнение реакционной способности ФА в УФ-композициях с алициклическими и алифатическими аналогами (в том числе диакрилатами) показало его наибольшую эффективность.⁴⁰⁶ Соплимер 4-нитрофенилметакрилата с 2-циннамоилоксиэтилметакрилатом является эффективным негативным фоторезистом с чувствительностью $17-34 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ при разрешении $1.5-3 \text{ мкм}$ для слоя толщиной $0.5-1 \text{ мкм}$.⁴⁰⁷ В качестве связующих в полимерных смесях, чувствительных к облучению, используют гомо- и сополимеры 4- или 2-*mpem*-бутоксикарбонилфенил(мет)акрилатов, и в зависимости от способа проявления облученного фоторезиста получают негатив или позитив.⁴⁰⁸ Использование фенилакрилатов в резистах для рентгеновской микролитографии с плазменным проявлением позволяет достигать субмикронного разрешения ($\sim 0.5 \text{ мкм}$) при чувствительности $2.5 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$ (см.⁴⁰⁹). В рентгеновских резистах содержание арил(мет)акрилата достигает 30%.⁴¹⁰ Позитивные фоторезисты с высокими чувствительностью и разрешающей способностью получают полимеризацией эфиров 2-цианакриловой кислоты в присутствии серосодержащих соединений.⁴¹¹

При облучении полигалогенфенилметакрилатов электронами происходят реакции сшивания,⁴¹² поэтому такие полимеры могут быть использованы как негативные электронные резисты. Примером может служить поли-4-хлорфенилметакрилат. Однако с увеличением числа атомов хлора в кольце усиливается роль деструктивных процессов, и резист становится негативным. Полифенилметакрилаты с перфторированными алкильными группами также относятся к негативным электронным резистам, их чувствительность составляет 20 и 7 $\text{мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ при наличии групп C_3F_7 и $n\text{-C}_6\text{F}_{13}$ соответственно.⁴¹³ В случае сополимеров атомы фтора могут находиться в звеньях сомономера. Например, сополимер ФМА, содержащий до 50% звеньев α -трифторметилакриловой кислоты, является электронным резистом с чувствительностью $10 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ при нулевой остаточной толщине.^{414, 415} Не содержащие атомов галогенов полиарил(мет)акрилаты являются позитивными электронными резистами с недостаточно высокой электронной чувствительностью. Так, для ПФМА она составляет (в $\text{мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$) 50, для ПНМА — 200, для полифлуоренилметакрилата — 65 и для полиантрилметакрилата — 550, и значительно отличается от таковой для ПММА (10).⁴¹⁶ Введение галогена, например, путем хлорметилирования, резко меняет ситуа-

цию.⁴¹⁷ Электронно-лучевые резисты становятся негативными с чувствительностью $3.7\text{--}11.0\text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$, причем чувствительность растет вплоть до 20%-ного содержания хлорметильных групп. Определяющую роль в процессе сшивания играет рекомбинация свободных радикалов, образующихся в результате разрыва связи углерод—галоген. В отличие от винильных и эпоксидных полимеров для хлорметилированного 2-ПНМА почти не наблюдается пострадиационной цепной полимеризации, снижающей получаемое разрешение (в данном случае оно достигает 0.5 мкм). Этот полимер может быть сенсибилизирован к действию света с $\lambda = 365\text{ нм}$ (3% кетона Михлера), в результате достигается чувствительность $\sim 100\text{ мДж}\cdot\text{см}^{-2}$. Рассмотренные выше полимеры могут использоваться в так называемой гидридной литографии, когда сравнительно крупные детали микро-рельефа получают при действии УФ-света, а тонкие детали — при помощи хорошо сфокусированного электронного луча.

Сополимеры этилена с галогеналкилзамещенными ФМА являются прекрасными диэлектриками.^{418, 419} Хорошими диэлектрическими свойствами: теплостойкостью и негорючестью — обладают полимеры 4-гидроксистирила или его галогенпроизводные, этерифицированные (мет)акрилоилхлоридом,⁴²⁰ которые пригодны также для изготовления основы для полупроводниковых приборов. Модификация функциональных групп, как в случае сополимеров стирила с 2,4,5-трихлорфенилакрилатом,⁴²¹ позволяет получить электропроводящие металлокомплексы. У полиметакрилатов, содержащих ароматические аминогруппы в боковой цепи, обнаружена фотопроводимость дырочного типа с весьма высокой подвижностью зарядов, сравнимой с таковой у поливинилкарбазола.⁴²²

Есть данные о сегнетоэлектрических⁴²³ и магнитных⁴²⁴ свойствах полиарил(мет)акрилатов. Своеобразное поведение таких полимеров с жидкокристаллическими свойствами в электрических и световых полях позволяет прогнозировать их широкое применение в электронике и оптике, в частности, в двулучепреломляющих и цветных дисплеях с использованием эффекта «гость-хозяин», фазовых линзах, лазерных устройствах с высокой разрешающей способностью.^{425, 426}

Подобно фенолам фенил(мет)акрилаты являются антисептиками. При введении в ароматические ядра атомов хлора возрастает биоцидная активность, однако низкая скорость гидролиза сложноэфирной связи⁴²⁷ ароматических поли(мет)акрилатов, например поли-2,4,5-трихлорфенилметакрилата, может привести к полной потере этой активности. Тем не менее материалы на основе сополимеров стирила с пентахлорфенилакрилатом,^{428, 429} *n*-хлор-, *n*-крезил- или дифенилакрилатом и аналогичные сополимеры с ММА и акрилатами⁴²⁹ обладают заметным антимикробным действием. Аналогично ведут себя гомо- и сополимеры пентахлорфенилметакрилата,⁴³⁰ 2-карбоксифенилметакрилата.⁴³¹ Полимеры 2- и 4-(мет)акрилоилоксифенилуксусной кислот^{432, 433} и их алкиловых эфиров предлагается использовать в качестве бактерицидов при очистке сточных вод.

Высокую фунгицидную активность проявляют сополимеры пентахлорфенил(мет)акрилата⁴³⁴ с винилацетатом, этил- и бутилакрилатом, ММА и МАК. Эмульсии из них обладают хорошими пленкообразующими свойствами и могут быть использованы в качестве компонентов красок для внутренних и наружных работ с повышенной устойчивостью к грибкам,⁴³⁴ а сополимеры с акриламидом⁴³⁵ применяют также для пропитки бумаги.

В композициях для пломбирования зубов предложено использовать 2,2-бис(4-метакрилоилоксифенил)пропан.^{436–438} В зубоврачебной технике также применяют отверждаемые композиции, обладающие повышенной адгезией к металлам и зубной ткани и содержащие от 0.5 до 10% (мет)акрилата гидроксибензойной кислоты⁴³⁹ или ароматические ди(мет)акрилаты.⁴⁴⁰ Гемосовместимый полимерный материал для покрытия поверхностей, контактирующих с

кровью, получен на основе диметил(2-гидроксиэтил)аммонийной соли поли-2-акрилоилоксисбензойной кислоты.⁴⁴¹ Некоторые фенилметакрилаты, например, 4-азидофенил-метакрилат, входят в состав сополимеров, обладающих гемоглобиновыми функциями.⁴⁴² Другие, например 4-нитрофенилакрилат, вводят в состав полимерных носителей для выделения биологически специфических молекул, таких как белки, что может быть использовано для радиодиагностики тромбов, антигенов, опухолей⁴⁴³ или иммобилизации ферментов, аминокислот, белков,^{444, 445} сывороточного альбумина.^{446, 447} Полимеры на основе эфиров (мет)акриловой кислоты и 2,4,5-трихлорфенола, 4-нитрофенола или 2,4-динитрофенола являются рентгеноконтрастными препаратами.⁴⁴⁸

В результате введения в молекулу лекарственного вещества остатков непредельной кислоты и последующей полимеризации получают лекарственные препараты пролонгированного действия.^{69–70} Рассасываемость сополимеров акриловой кислоты с β -нафтилакрилатом как потенциальных оболочек таких лекарств изучали методом жидкостной хроматографии по выделению в водную среду β -нафтола, образующегося при гидролизе сополимера.⁴⁴⁹

Таким образом, арил(мет)акрилаты обладают чрезвычайно широким спектром полезных свойств, и их дальнейшее изучение вполне целесообразно.

Литература

1. A.H.Ahlbrecht, D.W.Codding. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 984 (1953)
2. W.Reppe. *Ann. Chem.*, **582B**, 1 (1953)
3. E.M.Filachione, I.H.Lengel, W.P.Ratchford. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 839 (1950)
4. G.Pizzirani, P.L.Magagnini. *Chim. Ind. (Ital.)*, **50**, 1218 (1968)
5. P.L.Magagnini, G.Pizzirani. *Gazz. Chim. Ital.*, **96**, 1035 (1966)
6. C.Azuma, N.Ogata. *Polym. J.*, **4**, 628 (1973)
7. T.Ishikawa, S.Asai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2177 (1983)
8. O.R.G.A. van Ekenstein, H.J.H.Altena, Y.Y.Tan. *Eur. Polym. J.*, **25**, 111 (1989)
9. V.Böhmer, R.Funk, J.Kielkiewicz, W.Vogt. *Makromol. Chem.*, **185B**, N9, 1905 (1984)
10. Н.Н.Лебедев, Л.В.Андрианова. *Журн. общ. химии*, **25**, 210 (1955)
11. И.А.Арбузова, Л.И.Медведева, С.А.Плоткина. *Журн. общ. химии*, **26**, 1127 (1956)
12. G.Sumrell, P.G.Campbell, G.E.Ham, Ch.H.Schram. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4310 (1959)
13. М.М.Котон, Т.Н.Соколова, Н.И.Савицкая, Т.М.Киселева. *Журн. общ. химии*, **28**, 417 (1958)
14. S.Patal, W.Bentov, M.Reighmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 845 (1952)
15. А.с. 759504 СССР; *Бюл. изобрет.*, (32), 100 (1980)
16. S.Li, A.C.Albertsson, A.Gupta, W.Bassett, O.Vogl. *Monatsh. Chem.*, **115**, 853 (1984)
17. М.Г.Женевская, Т.В.Шереметьева, М.М.Котон. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 331 (1964)
18. D.Filipovic, L.Vrhovac, J.Velickovic. *J. Serb. Chem. Soc.*, **53**, 85 (1988)
19. J.M.J.Frechet, F.Mikes, D.Vyprachticky, Lam Hoang, J.Labsky. *Makromol. Chem.*, **189**, 671 (1988)
20. B.Jamada, T.Tanaka, T.Otsu. *Eur. Polym. J.*, **25**, 117 (1989)
21. B.S.R.Reddy, R.Arshady, M.H.George. *Macromolecules*, **16**, 1813 (1983)
22. О.Г.Абдуллаев, О.Г.Цой, Т.И.Календарева, С.Ш.Рашидова. *Узб. хим. журн.*, 11 (1987)
23. Ж.И.Булойчик, Т.А.Ковган, А.М.Лазарева, А.В.Павлов. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 99 (1988)
24. В.З.Анненкова, В.М.Анненкова, К.А.Абзаева, М.Г.Воронков. *Журн. прикл. химии*, **58**, 1191 (1985)
25. Б.В.Лебедев, Н.К.Лебедев, Е.Г.Кипарисова, К.А.Есаиян, Л.К.Голова, Ю.Б.Америк. *Высокомолекулярные соединения*, **26A**, 909 (1984)
26. F.J.Viersen, Tan Y.Yong, von Bolhuis Fre, J.M.Zwiers Renso. *Makromol. Chem.*, **186**, 1987 (1985)

27. A.B.Padias, H.K.Hall. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **31**, 595 (1990)
28. О.А.Абдиев, Н.Б.Муталлимова, С.Д.Муршудова, И.М.Ахмедов. В кн. *Радикальная полимеризация. (Тез. докл.)*. Горький, 1989. С. 51; *РЖХим.*, 23 С 628 (1989)
29. F.Hrabak, M.Bezdek, H.Pivcova, V.Kubaneck. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 1494 (1987)
30. В.В.Егоров, В.П.Зубов. *Успехи химии*, **56**, 2075 (1987)
31. А.В.Волохина, Ю.Н.Годовский, Г.И.Кудрявцев. *Жидкокристаллические полимеры*. Химия, Москва, 1988
32. J.Horvath, F.Cser, G.Hardy. *Magy. Kem. Foly.*, **91**, 167 (1985)
33. J.Horvath, K.Nyitrai, G.Hardy. *Eur. Polym. J.*, **21**, 251 (1985)
34. G.Hardy, S.V.Bushin, I.N.Shtennikova. *Acta Chim. Hung.*, **123** (3–4), 83 (1986)
35. F.Cser, K.Nyitrai, P.Forgacs. *Magy. Kem. Foly.*, **89**, 29 (1983)
36. J.Horvath, F.Cser, G.Hardy. *Magy. Kem. Foly.*, **91**, 529 (1985)
37. Т.И.Борисова, Л.Л.Бурштейн, И.И.Константинов, В.П.Малиновская, Ю.Б.Америк. *Высокомолекулярные соединения*, **29Б**, 782 (1987)
38. V.N.Tsvetkov, I.N.Shtennikova, N.V.Pogodina. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **133**, 169 (1986)
39. G.Galli, M.Laus, A.S.Angeloni. *Makromol. Chem.*, **187**, 289 (1986)
40. S.Basu, A.Rawas, H.H.Sutherland. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **132**, 23 (1986)
41. R.Duran, D.Guillon, P.Gramain, A.Skoulios. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **8**, 321 (1987)
42. R.Duran, D.Guillon, P.Gramain, A.Skoulios. *J. Phys. (Fr.)*, **48**, 2043, (1987)
43. J.C.Dubois, J.C.Lavenu, A.Zann. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **18**, 63 (1977)
44. A.S.Angeloni, M.Laus, C.Castellari, G.Galli. *Makromol. Chem.*, **186**, 977 (1985)
45. С.М.Палеос, С.Е.Филиппакис. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1427 (1981)
46. Заявка 58-11516 Япония; *РЖХим.*, 12 С 348П (1984)
47. F.Cser, K.Nyitrai, J.Horvath, G.Hardy. In *IUPAC MACRO'83. Sec. 1. (Abstracts of Reports)*. Bucharest, 1983. P. 4; *РЖХим.*, 17 С 223 (1984)
48. V.Frosini, P.L.Magagnini, B.Bresci, A.Marchetti. In *The 26th International Symposium on Macromolecules. Vol. 2. (Abstracts of Reports)*. Mainz, 1979. P. 1020
49. K.P.Naikwadi, A.L.Jadhav, S.Rokushika. *Makromol. Chem.*, **187**, 1407 (1986)
50. A.Möller, U.Czaika, V.Bergmann, J.Lindau, M.Arnold, F.Kuschel. *Z. Chem.*, **27**, 218 (1987)
51. В.Л.Ходжаева, И.И.Константинов. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, 641 (1987)
52. F.Cser, K.Nyitrai, E.Seyfried, G.Hardy. *Magy. Kem. Foly.*, **82**, 207 (1976)
53. Заявка 60-192712 Япония; *РЖХим.*, 17 С 536П (1986)
54. С.М.Палеос, G.Margomenou-Leonidopoulou, С.Е.Филиппакис, A.Malliaris. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2267 (1982)
55. Ю.Г.Яновский, И.И.Константинов, Ю.Б.Америк, Г.В.Виноградов. *Высокомолекулярные соединения*, **27Б**, 212 (1985)
56. Т.И.Борисова, Л.Л.Бурштейн, В.П.Малиновская, Л.В.Краскер, И.И.Константинов, Ю.Б.Америк. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 2122 (1984)
57. И.Н.Штенникова, Е.В.Корнеева, Г.Ф.Колбина. *Высокомолекулярные соединения*, **29Б**, 463 (1987)
58. И.Н.Штенникова, Е.В.Корнеева, Г.Ф.Колбина. *Высокомолекулярные соединения*, **30А**, 2532 (1988)
59. *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*. (Eds V.Shibaev, Lui Lam). Springer-Verlag, Berlin, 1994
60. *Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals*. (Ed. W.Brostow). Chapman and Hall, London, 1998
61. Т.Матыня, Р.Пензек, А.Войчик. *Rocz. Chem.*, **48**, 525 (1974)
62. Н.Х.Максудов, З.Ш.Енилеева, Л.Ф.Головяшкина. *Узб. хим. журн.*, **19**, 34 (1975)
63. Н.Кумазак, Т.Накая, М.Имото. *J. Macromol. Sci.*, **10А**, 993 (1976)
64. Л.А.Вретик, В.В.Загний, М.В.Казимирова, А.Ю.Колендо, И.А.Савченко, В.Г.Сыромятников. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **33**, 136 (1996)
65. M.F.Winnik, K.C.Ober. *Eur. Polym. J.*, **23**, 617 (1987)
66. Т.Кимура, Т.Йосимура, Н.Моримото, М.Намашима. *Polym. J.*, **19**, 1165 (1987)
67. R.Pfander, H.Hocker. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **4**, 119 (1986)
68. Li Fumian, Lin Wang, Li Yuogin, Feng Xinde. *Polym. Commun.*, (1), 75 (1986)
69. Г.К.Кириенко. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **13**, 238 (1968)
70. Г.К.Кириенко, Л.И.Аристов, А.А.Шамшурин. *Химия гетероцикл. соединений*, 823 (1969)
71. F.Linuma, H.Mikawa, V.Shirota. *Polym. J.*, **13**, 641 (1981)
72. M.Kamachi, Cheng Xian Su, T.Kida. *Macromolecules*, **20**, 2665 (1987)
73. А.Каживара, М.Камачи. *Chem. Express*, **4**, 105 (1989)
74. K.Yokota, M.Sasaki, J.Ishii. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **6**, 2935 (1968)
75. А.Ю.Колендо, В.Г.Сыромятников, Л.П.Паскаль, Е.Л.Шаповал. В кн. *Радикальная полимеризация. (Тез. докл.)*. Горький, 1989. С. 102; *РЖХим.*, 23 С 628 (1989)
76. S.Iwatsuki, T.Itoh, Y.Shimizu. *Macromolecules*, **18**, 1 (1985)
77. В.В.Клюшин, В.Г.Сыромятников, С.А.Филиппченко, Е.В.Яценко. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **22**, 47 (1981)
78. Пат. 3190876 США; *Chem. Abstr.*, **63**, 14761 (1965)
79. В.В.Загний, В.Г.Сыромятников. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **20**, 56 (1979)
80. В.Г.Сыромятников, В.В.Загний, В.П.Найденов. В кн. *Теория и практика каталитических реакций и химия полимеров*. Чувашский гос. ун-т, Чебоксары, 1990. С. 38
81. В.Г.Сыромятников, А.В.Боцман, В.В.Загний, Т.Прот. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **27**, 48 (1986)
82. В.В.Загний, В.Г.Сыромятников, В.Г.Синявский. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **28**, 37 (1987)
83. A.L.Finkenaur, L.Dickinson, C.W.Charles, J.Chien. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **25**, 109 (1984)
84. А.с. 30998 Болгария; *РЖХим.*, 4 С 453П (1983)
85. Lu Chengxun, C.G.Overberger. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2413 (1984)
86. H.Ringsdorf, G.Greber. *Makromol. Chem.*, **31**, 27 (1959)
87. В.Г.Сыромятников, В.Я.Починок, Л.П.Паскаль. В кн. *Синтез и физикохимия полимеров. Вып. 9*. Наукова Думка, Киев, 1971. С. 3
88. Л.П.Паскаль, В.Г.Сыромятников, В.Я.Починок. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **16**, 65 (1975)
89. В.Г.Сыромятников, Л.И.Шолудченко. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **26**, 28 (1985)
90. Л.П.Паскаль, В.Г.Сыромятников. *Укр. хим. журн.*, **48**, 204 (1982)
91. В.В.Коршак, Г.М.Цейтлин, Л.Д.Райзер. *Журн. орг. химии*, **12**, 2264 (1976)
92. Л.П.Паскаль, В.Г.Сыромятников, Т.А.Калмыкова. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **19**, 45 (1978)
93. В.Г.Сыромятников, Л.П.Паскаль, Т.А.Орлюк. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **28**, 41 (1987)
94. Л.А.Вретик, А.Ю.Колендо, В.Г.Сыромятников. *Укр. хим. журн.*, **63** (7–8), 124 (1997)
95. W.Syroiatnikow, A.Kolendo, I.Sawczenko, L.Wretik, L.Paskal, W.Zagnij, N.Lysenko, T.Prot. *Prace Nauk. Inst. Techn. Org. Politechniki Wroclawskiej*, **46**, 79 (1997)
96. L.Vrhovac, D.Filipovic, M.Misic-Vukovic, J.Velickovic. *Int. J. Chem. Kinet.*, **24**, 861 (1992)
97. A.Gallardo, J.S.Roman. *Macromolecules*, **25**, 5836 (1992)
98. L.Vrhovac, V.Savov, G.Pancic, J.Velickovic, D.Filipovic. In *International Symposium on Mechanics and Kinetics of Polymer Reaction. (Abstracts of Reports)*. Paris, 1990. P. 265
99. В.Ямада, А.Матsumoto, Т.Оцу. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2241 (1983)
100. L.Vrhovac, J.Velickovic, J.M.Filipovic. *Makromol. Chem.*, **185**, 1637 (1984)
101. В.Ямада, С.Сугиヤマ, С.Мори, Т.Оцу. *J. Macromol. Sci.*, **15А**, 339 (1981)
102. I.Katime, T.Nuno, D.Radic. *Thermochim. Acta*, (124), 263 (1988)
103. J.M.Filipovic, D.M.Petrovic-Djakov, L.P.Vrhovac, J.S.Velickovic. *J. Therm. Anal.*, **38**, 709 (1992); *РЖХим.*, 1 С 204 (1993)
104. S.Polowski, S.Tarkowska. *Makromol. Chem.*, **184**, 1571 (1983)
105. G.Aupey, A.C.Haynes. *Eur. Polym. J.*, **9**, 1029 (1973)
106. M.Kamachi, D.J.Liaw, S.Nozaкура. *Polym. J.*, **9**, 307 (1977)

107. M.Kamachi, D.J.Liaw, S.Noakura. *Polym. J.*, **13**, 41 (1981)
108. D.J.Liaw, R.-S.Lin. *J. Macromol. Sci.*, **31A**, 715 (1994)
109. S.Raghunath, M.H.Rao, K.N.Rao. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 1011 (1983)
110. J.S.Roman, E.L.Madruga, M.A.Del Puerto. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 691 (1983)
111. L.Vrhovac, J.D.Filipovic, J.Velickovic. *J. Serb. Chem. Soc.*, **51**, 589 (1986)
112. О.Г.Абдуллаев, Т.И.Календарева, С.Ш.Рашидова. *Узб. хим. журн.*, **14** (1987)
113. Y.Kadoma, T.Toida, K.Takeda, K.Uno, J.Iwakura. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 707 (1975)
114. C.I.Simionescu, V.Percec, A.Natansohn. *Polym. Bull.*, **3**, 529 (1980)
115. K.Shin-ichi, M.Katsuyuki, K.Masayuki. *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 768 (1994)
116. Т.К.Ханмамедов, О.Б.Абдыев, Г.С.Ованесова, Р.М.Алигулиев. *Азерб. хим. журн.*, (5), 76 (1981)
117. V.Böhmer, R.Funk, W.Vogt. *Makromol. Chem.*, **185B**, 2195 (1984)
118. В.Г.Сыромятников, А.Ю.Колендо. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **29**, 56 (1988)
119. А.Ю.Колендо, В.Г.Сыромятников, Л.П.Паскаль. *Укр. хим. журн.*, **56**, 647 (1990)
120. В.Г.Сыромятников, Е.В.Блажко, А.Ю.Колендо, Л.П.Паскаль. В кн. *Синтез и модификация полимеров*. Чувашский гос. ун-т, Чебоксары, 1989. С. 25
121. В.Г.Сыромятников, А.Ю.Колендо, Л.П.Паскаль, Е.Л.Шаповалова. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **31**, 44 (1990)
122. И.А.Савченко, А.Ю.Колендо, В.Н.Ящук, В.Г.Сыромятников. В кн. *XVII Украинская конф. по органической химии. (Тез. докл.)*. Харьков, 1995. С. 483
123. В.Г.Сыромятников, В.Н.Ящук. *Докл. АН Украины*, (12), 56 (1995)
124. В.Г.Сыромятников, В.Н.Ящук, Т.Ю.Огульчанский, Л.А.Вретик, А.Ю.Колендо. *Докл. АН Украины*, (9), 171 (1998)
125. O.Tokahiro, O.Takayuki. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3169 (1983)
126. O.F.Solomon, M.G.Coreiovei, V.Tararescu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1631 (1967)
127. K.Yokota, N.Hirayama, Y.Takada. *Polym. J.*, **7**, 629 (1975)
128. K.Yokota, T.Kakuchi, Y.Takada. *Polym. J.*, **10**, 19 (1978)
129. K.Yokota, T.Kakuchi, Y.Takada. *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, (102), 45 (1981); *РЖХим.*, 16 С 248 (1981)
130. S.Singh, D.Creed, C.E.Hoyle. In *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1774**, 2 (1993)
131. T.Nishikubo, T.Iisawa, E.Takahashi, F.Nona. *Polym. J.*, **16**, 371 (1984)
132. K.Subramanian, V.R.Reddy, V.Krishnaswamy. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **12**, 211 (1991)
133. T.Kimura, I.Nakanishi, M.Hamashima. *Polym. J.*, **18**, 689 (1986)
134. L.K.Golova, Y.B.Amerik. *Makromol. Chem.*, **182**, 1889 (1981)
135. В.Г.Сыромятников, С.А.Филиппенко, В.В.Клюшин. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **23**, 28 (1982)
136. Л.А.Вретик, А.Ю.Колендо, В.М.Пасько, И.А.Савченко, В.Г.Сыромятников, Л.Н.Федорова. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **33**, 139 (1996)
137. L.Angiolino, D.Caretti, C.Carlini. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 1159 (1994)
138. А.А.Коробков, З.А.Азимов. *Высокомолекулярные соединения*, **7**, 1326 (1965)
139. H.Kammerer, H.Gueniffrey, C.Pinazzi. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. A*, **272**, 1714 (1971)
140. A.Alaya, F.Carriere, P.Monjol, H.Sekiguchi. *Eur. Polym. J.*, **21**, 663 (1985)
141. O.R.G.A. van Ekenstein, J.J.Jong. *Makromol. Chem.*, **192**, 2641 (1991)
142. H.Gueniffrey, H.Kammerer, C.Pinazzi. *Makromol. Chem.*, **136**, 173 (1970)
143. K.Yokota, T.Hirabayashi. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2077 (1978)
144. T.Oishi, M.Fujimoto, T.Hirota, S.Kajigaeshi. *J. Macromol. Sci.*, **23A**, 687 (1986)
145. Заявка 61-278508 Япония; *РЖХим.*, 24 С 426П (1987)
146. K.Yokota, T.Kougo, T.Hirabayashi. *Polym. J.*, **15**, 349 (1983)
147. T.Otsu, T.Ito, Y.Fuji, M.Imoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 204 (1968)
148. Л.П.Паскаль, В.Я.Починок, В.Г.Сыромятников. *Укр. хим. журн.*, **49**, 530 (1983)
149. А.Н.Верещагин. *Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа*. Наука, Москва, 1988. С. 111
150. T.Otsu, T.Ito, M.Imoto. *J. Polym. Sci., 1A*, **4**, 733 (1966)
151. K.Saric, Z.Janovic, O.Vogl. *Croat. Chem. Acta*, **58**, 57 (1985)
152. Е.И.Сембай, И.А.Сутык, Б.И.Будзан, И.И.Гавло. *Вест. Львовск. политехн. ин-та*, (171), 142 (1983)
153. T.-C.Chiang, Z.-B.Xia. *Polym. Commun.*, **26**, 364 (1985)
154. F.Hrabak, M.Bezdek, V.Hynkova, J.Svobodova. *Makromol. Chem.*, **183**, 2675 (1982)
155. M.Bezdek, V.Hynkova, F.Hrabak. *Makromol. Chem.*, **184**, 1967 (1983)
156. А. с. 37137 Болгария; *РЖХим.*, 18 С 476П (1986)
157. O.Todorova, I.Gitsov, V.Sinigersky. *Polym. Bull.*, **15**, 511 (1986)
158. H.Boudevska, C.Bratschkov, O.Todorova, D.Braun, W.K.Czerwinski. *Makromol. Chem.*, **188**, 1157 (1987)
159. Л.Н.Зайцева, Т.Д.Корнеева, И.А.Хотина, П.В.Петровский, М.М.Тепляков. В кн. *Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров. (Тез. докл.)*. Звенигород, 1988. С. 198; *РЖХим.*, 14 С 297 (1988)
160. M.D.B.Desai, B.S.R.Reddy, R.Arshady, M.H.George. *Polymer*, **27**, 96 (1986)
161. K.Saric, Z.Janovic, O.Vogl. *J. Macromol. Sci.*, **19A**, 837 (1983)
162. T.Kovacic, K.Saric, Z.Janovic. *Polimeri*, **15**, 161 (1994)
163. А.П.Киселева, В.Г.Колесникова, Б.И.Будзан. *Вест. Львов. политехн. ин-та*, (201), 54 (1986)
164. G.Bauduin, Y.Pietrasanta, A.Rousseau, D.Granierazema, D.Bosc, M.Guilbert. *Eur. Polym. J.*, **28** (8), 923 (1992)
165. J.S.Roman, E.L.Madruga, M.A.D.Puerto. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3303 (1983)
166. J.S.Roman, E.L.Madruga, L.Pargada. *Polymer*, **28**, 315 (1987)
167. R.Roussel, J.C.Galin. *J. Macromol. Sci.*, **11A**, 347 (1977)
168. A.Miller, J.Szafko. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1595 (1977)
169. K.Saric, Z.Janovic. In *The 28th Macromolecular Symposium of the IUPAC. Sect. 1. (Abstracts of Reports)*. Amherst, MA, 1982. P. 124; *РЖХим.*, 4 С 282 (1983)
170. Z.Janovic, K.Saric, O.Vogl. *Croat. Chem. Acta*, **59**, 413 (1986)
171. H.Boudevska, V.Sinigersky. In *IUPAC MACRO'83. Sec. 1. (Abstracts of Reports)*. Bucharest, 1983. P. 609; *РЖХим.*, 17 С 219 (1984)
172. H.Boudevska, V.Sinigersky. *Makromol. Chem.*, **185**, 531 (1984)
173. А. с. 34826 Болгария; *РЖХим.*, 18 С 428П (1985)
174. H.Boudevska, O.Todorova. *Makromol. Chem.*, **185**, 353 (1984)
175. Э.Юн, Л.В.Лобанова, А.Д.Литманович, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **12A**, 2488 (1970)
176. T.Narasimhaswamy, S.C.Sumathi, B.S.R.Reddy. *Polymer*, **32**, 3426 (1991)
177. N.Kunieda, S.Yamane, H.Tagushi, M.Kinoshita. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **4** (2), 57 (1983)
178. B.S.R.Reddy, R.Arshady, M.H.George. *Eur. Polym. J.*, **21**, 511 (1985)
179. И.В.Андреева, М.М.Котон, В.Н.Артемяева, Н.В.Кукаркина. *Высокомолекулярные соединения*, **20B**, 127 (1978)
180. И.В.Андреева, М.М.Котон, В.Н.Артемяева, Н.В.Кукаркина, Т.Д.Глумова. *Высокомолекулярные соединения*, **19A**, 1780 (1977)
181. Е.Е.Ергожин, Л.Н.Продиус, Б.Каппаров. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, (2), 60 (1983)
182. K.Schaefer, C.Schneider. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2879 (1985)
183. J.Rodriguez-Parada, V.Percec. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **25**, 83 (1984)
184. C.I.Simionescu, V.Percec, A.Natansohn. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 655 (1982)
185. V.Percec, A.Natansohn, C.I.Simionescu. In *IUPAC Makro Mainz. The 26th International Symposium on Macromolecules. Vol. 1. (Abstracts of Reports)*. Mainz, 1979. P. 345; *РЖХим.*, 19 С 150 (1980)
186. C.I.Simionescu, V.Percec, A.Natansohn. *Polymer*, **21**, 417 (1980)
187. V.Percec, A.Natansohn, C.I.Simionescu. *J. Macromol. Sci.*, **15A**, 405 (1981)
188. J.E.Mulvaney, R.A.Brand. *Macromolecules*, **13**, 244 (1980)

189. И.А.Савченко, А.Ю.Колендо, Т.Ю.Огульчанский, В.Н.Ящук, В.Г.Сыромятников. *Укр. хим. журн.*, **61** (1–2), 53 (1995)
190. Т.Ю.Огульчанский, В.Г.Сыромятников, В.Н.Ящук, И.А.Савченко, А.Ю.Колендо. *Укр. физ. журн.*, **40**, (4), 286 (1995)
191. V.Syroiatnikow, A.Kolendo, I.Sawczenko, W.Jaszczuk, T.Prot, J.Szczerba. *Prace Nauk. Inst. Techn. Org. Politechniki Wroclawskiej*, **45**, 217 (1995)
192. В.Н.Ящук, А.Ю.Колендо, И.А.Савченко, В.Г.Сыромятников, Т.Ю.Огульчанский. *Науч. зап. высшей школы АН Украины*, (1), 141 (1998)
193. Z.Janovic, K.Saric, O.Vogl. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2713 (1983)
194. Z.Janovic, K.Saric, O.Vogl. *J. Macromol. Sci.*, **22A**, 85 (1985)
195. Z.Janovic, K.Saric. In *IUPAC MACRO'83. Sec. 1. (Abstracts of Reports)*. Bucharest, 1983. P. 37
196. Z.Florjanzyk, E.Zygadlo. *Polymer*, **32**, 2853 (1991)
197. J.M.Filipovic, D.M.Petrovic-Djakov, L.P.Vrhovac, J.S.Velickovic. *J. Therm. Anal.*, **40**, 735 (1993)
198. T.Narasimhaswamy, S.C.Sumathi, B.S.R.Reddy. *J. Sci. Ind. Res.*, **52**, 159 (1993)
199. K.Matsuzaki, T.Kanai, K.Yamawaki, K.Rung. *Makromol. Chem.*, **174**, 215 (1973)
200. W.M.Jimmy, N.Hadjichristidis, J.S.Lindner. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**, 1881 (1990)
201. J.S.Roman, E.L.Madruga. *Eur. Polym. J.*, **17**, 15 (1981)
202. Е.А.Грищенко, А.Е.Ручин, Н.Б.Мишарина, В.С.Сказка. *Высокомолекулярные соединения*, **25B**, 653 (1983)
203. T.Ojeda, R.Deodato, L.Gargallo, B.Daphne. *Makromol. Chem.*, **181**, 2237 (1980)
204. B.Vazquez, M.Gurruchada, I.Goni, E.Narvarte, T.S.San Roman. *Polymer*, **36**, 3467 (1995)
205. K.G.Kempf, H.Harwood. *Macromolecules*, **11**, 1038 (1978)
206. H.Boudevska, C.Brutchkov, V.Kolova, Q.T.Pham. *Eur. Polym. J.*, **14**, 619 (1978)
207. H.Boudevska, C.Brutchkov. *Makromol. Chem.*, **180**, 1661 (1979)
208. C.Brutchkov, V.Sinigersky, L.Markova, H.Boudevska. *Eur. Polym. J.*, **21**, 569 (1985)
209. C.I.Simionescu, A.Natansohn, V.Percec. *Colloid Polym. Sci.*, **259**, 697 (1981)
210. J.S.Roman, E.L.Madruga. *Eur. Polym. J.*, **18**, 481 (1982)
211. B.Vesslen, G.Gunneby, G.Hellstrom, P.Soelding. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **42**, 457 (1973)
212. А.Д.Литманович, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **17A**, 1112 (1975)
213. М.М.Гусейнов, Т.К.Хапмамедов, Ф.Д.Агаев. *Азерб. хим. журн.*, (3), 52 (1985)
214. Е.Л.Мадруга, J.S.Roman. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **7**, 307 (1986)
215. L.Gargallo, N.Hamidi, D.Radic. *Thermochim. Acta*, **114**, 319 (1987)
216. J.S.Roman, E.L.Madruga, J.Guzman. *Polym. Commun.*, **25**, 373 (1984)
217. A.Marchetti, G.Levita, D.Lupinacci. *Chim. Ind. (Ital.)*, **64**, 483 (1982)
218. J.S.Velickovic, D.Djukanovic. In *IUPAC MACRO'83. Sec. 2–3, 5. (Abstracts of Reports)*. Bucharest, 1983. P. 295; *РЖХим.*, 17 С 296 (1984)
219. J.S.Roman, E.L.Madruga, L.Pargada. *Polym. Degrad. Stab.*, **19**, 161 (1987)
220. S.Zulfigar, M.Zulfigar, K.Tasneem, I.C.McNeill. *Polym. Degrad. Stab.*, **17**, 327 (1987)
221. Z.Janovic, K.Saric, O.Vogl. *J. Macromol. Sci.*, **19A**, 1137 (1983)
222. J.S.Velickovic, D.M.Petrovic-Djakov. In *IUPAC MACRO'83. Sec. 1. (Abstracts of Reports)*. Bucharest, 1983. P. 545; *РЖХим.*, 20 С 46 (1984)
223. D.M.Petrovic-Djakov, J.S.Velickovic, B.Plavsic-Milenko. *J. Serb. Chem. Soc.*, **50** (1), 31 (1985)
224. L.Gargallo, N.Hamidi, D.Radic. *Polymer*, **31**, 924 (1990)
225. L.Gargallo, N.Hamidi, D.Radic. *Polym. Int. (Br. Polym. J.)*, **24**, 1 (1991)
226. Л.П.Паскаль, В.М.Потапов, А.Ф.Самарин, В.Г.Сыромятников. *Вест. Киев. ун-та. Химия*, **17**, 35 (1976)
227. I.Katime, M.T.Garay. *Eur. Polym. J.*, **21**, 489 (1985)
228. I.Katime, M.T.Garay, J.Francois. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **81**, 705 (1985)
229. L.Gargallo, D.Radic, N.Hamidi, L.Cardenas, A.Horta. *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1495 (1988)
230. S.Ponce, D.Radic, L.Gargallo. In *IUPAC Makro Mainz. The 26th International Symposium on Macromolecules. Vol. 1. (Abstracts of Reports)*. Mainz, 1979. P. 779; *РЖХим.*, 18 С 50 (1981)
231. B.Wandelt, J.Szumilewicz. *Polymer*, **28**, 1791 (1987)
232. E.Riande, E.L.Madruga, J.S.Roman, E.Saiz. *Macromolecules*, **21**, 2807 (1988)
233. Т.И.Борисова, Л.Л.Бурштейн, В.П.Малиновская, Т.П.Степанова, И.И.Константинов. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 821 (1988)
234. J.Alexopoulos, N.Hadjichristidis. *Makromol. Chem.*, **179**, 549 (1978)
235. J.Alexopoulos, N.Hadjichristidis, A.Vassiliadis. *Polymer*, **16**, 386 (1975)
236. N.Hadjichristidis. *Makromol. Chem.*, **134**, 1043 (1983)
237. N.Hadjichristidis, C.Touloupis, S.Karvounis. *Makromol. Chem.*, **183**, 611 (1982)
238. J.Alexopoulos, N.Hadjichristidis. *Makromol. Chem.*, **180**, 455 (1979)
239. R.Diaz-Calleja, E.Riande, J.S.Roman. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6843 (1992)
240. P.Gregory, B.Huglin Malkolm, K.H.Khorasani Mohamad, M.P.Sasia. *Br. Polym. J.*, **20** (1), 1 (1988)
241. I.Katime, M.T.Garay. *Polym. Commun.*, **27**, (3), 74 (1986)
242. B.Huglin Malkolm, K.H.Khorasani Mohamad, M.P.Sasia. *Polymer*, **29**, 1590 (1988)
243. В.Е.Эскин, А.И.Кипнер. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 491 (1988)
244. В.Е.Эскин, А.И.Кипнер. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 845 (1988)
245. R.Duran, C.Strazielle. *Macromolecules*, **20**, 2853 (1987)
246. L.Gargallo, D.Radic, L.H.Tagle. *Polym. Bull.*, **17**, 15 (1987)
247. D.Radic, L.Gargallo. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 977 (1978)
248. Y.Kihira, K.Sugiyama. *Makromol. Chem.*, **187**, 2445 (1986)
249. Y.Kihira, K.Sugiyama. *J. Macromol. Sci.*, **26B**, 227 (1987)
250. R.Diaz-Calleja, E.Riande, J.S.Roman. *Macromolecules*, **24**, 264 (1991)
251. R.Diaz-Calleja, E.Riande, J.S.Roman. *Macromolecules*, **24**, 1854 (1991)
252. M.Nikita, I.Kanno, M.Ieda, I.Ishino. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **22**, 175 (1987)
253. H.Roth. In *8 Tagung: Polymerphysik, Kurzfassung der Vorträge und Poster. Leipzig, Kurzfass. Vort. und Poster*, 1986. P. 205; *РЖХим.*, 15 С 163П (1987)
254. Заявка 63-33405 Япония; *РЖХим.*, 14 С 417П (1989)
255. Заявка 59-136311 Япония; *РЖХим.*, 16 С 368П (1985)
256. Заявка 58-171408 Япония; *РЖХим.*, 17 С 409П (1984)
257. В.И.Цветков. *Жесткоцепные полимерные молекулы*. Наука, Ленинград, 1986. С. 380
258. V.P.Shibaev, R.V.Tal'rose. *Wiss. Beitr. M. Luther. Univ. Hall-Wittenberg*, **17**, 96 (1986)
259. F.Hessel, H.Finkelmann. *Makromol. Chem.*, **189**, 2275 (1988)
260. F.Wang, J.R.Reynolds. *Macromolecules*, **21**, 2889 (1988)
261. G.Hardy, F.Cser, K.Nyitrai. *Magy. Kem. Foly.*, **86**, 456 (1980)
262. В.П.Шibaев, М.В.Козловский, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 1144 (1987)
263. Я.С.Фрейдзон, Н.И.Бойко, В.П.Шibaев, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 1464 (1987)
264. В.В.Цукрук, М.В.Козловский, В.П.Шibaев, В.В.Шилов, Ю.С.Липатов. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 2630 (1987)
265. В.В.Цукрук, М.В.Козловский, В.В.Шилов, В.П.Шibaев. *Кристаллография*, **33**, 721 (1988)
266. В.Л.Ходжаева, И.И.Константинов, В.С.Гребнева. *Высокомолекулярные соединения*, **28A**, 720 (1986)
267. С.М.Paleos, G.Margomenou-Leonidopoulou, S.E.Filippakis, A.Malliari. In *The 28th Macromolecular Symposium of the IUPAC. Sect. 1. (Abstracts of Reports)*. Amherst, MA, 1982. P. 811
268. С.Г.Костромин, В.В.Синицын, Р.В.Тальрозе, В.П.Шibaев. *Высокомолекулярные соединения*, **26A**, 335 (1984)
269. Ю.С.Липатов, В.В.Цукрук, В.В.Шилов, С.Г.Костромин, В.П.Шibaев. *Высокомолекулярные соединения*, **29B**, 411 (1987)
270. P.Zugenmaier, H.Menzel. *Makromol. Chem.*, **189**, 2647 (1988)
271. S.Polowski, B.Bortnowska-Barela. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 51 (1981)
272. B.Bortnowska-Barela, S.Polowski. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 3267 (1982)
273. T.Ouchi, M.Nakai, T.Azuma. *J. Macromol. Sci.*, **21A**, 29 (1984)

274. T. Ishikawa, Y. Tanaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1182 (1985)
275. T. Ishikawa, M. Otsuki, T. Iwatsuki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3621 (1986)
276. R. Arshady. *Makromol. Chem.*, **185**, 2387 (1984)
277. F. Mikes, J. Labsky, D. Vyprachticky. *Sb. SVCHT Praze. S.*, **16**, 163 (1987); *РЖХим.*, 8 С 391 (1987)
278. М.В.Соловский, Н.А.Петухова. *Высокомогл. соединения*, **34Б** (8), 30 (1992)
279. М.В.Соловский. *Журн. прикл. химии*, **67**, 1670 (1994)
280. H. Shuyama. *J. Fluor. Chem.*, **29**, 467 (1985)
281. В.З.Анненкова, В.М.Анненкова, К.А.Абзаева. *Высокомогл. соединения*, **27Б**, 368 (1985)
282. R. Arshady. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **4**, 237 (1983)
283. Заявка 0188037 Европа; *РЖХим.*, 9 С 515П (1987)
284. E. A. Abuin, E. A. Lissi, L. Gargallo, D. Radic. *Eur. Polym. J.*, **16**, 693 (1980)
285. D. A. Holden, A. Safarzadeh-Amiri. *Macromolecules*, **20**, 1588 (1987)
286. D. A. Holden, A. Safarzadeh-Amiri. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **27**, 348 (1986)
287. D. A. Holden, S. E. Shephard, J. E. Guillet. *Macromolecules*, **15**, 1481 (1982)
288. G. Zanocco, E. Abuin, E. Lissi, L. Gargallo, D. Radic. *Eur. Polym. J.*, **18**, 1037 (1982)
289. H. Boudevska, C. Brutchkov, H. Astrong. *Eur. Polym. J.*, **19**, 737 (1983)
290. A. Ledwith. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 549 (1982)
291. W. F. Curtis, M. A. Gashgari. *Macromolecules*, **12**, 163 (1979)
292. B. Wandelt, D. S. Birch, R. E. Imhof, R. A. Pathrick. In *The 31st Macromolecular Symposium of the IUPAC. Sec. 1. (Abstracts of Reports)*. Merseburg, 1987. P. 175
293. Z. Wang, F. R. W. Mc Court, D. A. Holden. *Macromolecules*, **25**, 1576 (1992)
294. S. Iwatsuki, T. Itoh, K. Takagi. *Macromolecules*, **25**, 4597 (1992)
295. С.С.Климова, М.И.Фролова, С.Н.Жданкина. *Физ. хим. основы синтеза и перераб. полимеров*, 58 (1986)
296. S. Nishimoto, K. Yamamoto, T. Kagiya. *Polym. Photochem.*, **5**, 231 (1984)
297. S. Nishimoto, K. Yamamoto, T. Kagiya. *Macromolecules*, **15**, 720 (1982)
298. S. Nishimoto, K. Yamamoto, T. Kagiya. *Macromolecules*, **15**, 1180 (1982)
299. H. Shuyama. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 1869 (1985)
300. H. Boudevska, C. Bratschkov, O. Todorova, E. Bezdadea, D. Braun. *Angew. Macromol. Chem.*, **148**, 27 (1987)
301. K. Matsuzaki, T. Kanai. *Cellul. Chem. Technol.*, **12**, 413 (1978)
302. M. Wasche, T. Gross, I. von Lampe. *Polym. Bull.*, **14**, 147 (1985)
303. M. Wasche, R. Kunze, I. von Lampe, H. Kerkow, E. Linke. In *Proceedings of the 6th Tifany Symposium on Radiation Chemistry. Vol. 2. (Abstracts of Reports)*. Balaton-szeplak. Budapest, 1987. P. 491
304. P. H. Lu, G. N. Babu, J. C. W. Chien. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 1421 (1985)
305. R. Kunze, M. Wasche, E. Linke. *Polym. Bull.*, **15**, 285 (1986)
306. A. Altomare, C. Carlini, F. Ciardelli, R. Solaro, N. Rosato. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1267 (1984)
307. A. Altomare, C. Carlini, F. Ciardelli, R. Solaro. *Polym. J.*, **20**, 801 (1988)
308. Е.Г.Гиладжов, Н.Л.Иванова, Н.В.Зубко, И.А.Арбузова. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, **28** (4), 81 (1978)
309. Т.Огулчанский, Л.Вретик, В.Яшчук, В.Сыромятников, А.Колондо. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **324**, 223 (1998)
310. M. Koshiba, Y. Yokoyama, Y. Kamoshida, Y. Harita. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 200 (1984)
311. M. Tsunooka, S. Uenishi, M. Tanaka. *Kobunshi Ronbunshu*, **44**, 745 (1987); *РЖХим.*, 6 С 495 (1988)
312. T. G. Tessier, J. M. J. Frechet, C. G. Wilson, H. Ito. *ACS Symp. Ser., (Mater. Microlithogr.)*, **266**, 269 (1984)
313. J. F. Rabek. *Photodegradation of Polymers*. Springer-Verlag, Berlin, 1996. P. 212
314. I. Rudnicka, Z. Witkiewicz. *Polym. Tworz. Wielkocząsteczk.*, **31**, 291 (1986)
315. В.Г.Сыромятников, Л.П.Паскаль, А.Ю.Колондо. *Укр. хим. журн.*, **55**, 855 (1989)
316. Б.Рэнби, Я.Рабэк. *Фотодеградация, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*. Мир, Москва, 1978. С.425
317. L. Merle-Aubry, D. A. Holden, Y. Merle, J. E. Guillet. *Macromolecules*, **13**, 1138 (1980)
318. Y. Namariyama, T. Suzuki, T. Tomura, A. Kinoshita, K. Nakamura, K. Honda. *Bull. Tech. Assoc. Graph. Arts. Jpn.*, **17**, 181 (1977)
319. Y. Namariyama, M. Nakazato, I. Naito, A. Kinoshita, K. Nakamura, K. Honda. *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 541 (1976); *РЖХим.*, 7 С 251 (1977)
320. Y. Namariyama, T. Tomura, A. Kinoshita, K. Nakamura, K. Honda. *Nippon Shashin Gakkaishi*, **40**, 73 (1977)
321. C. Carlini, D. Donati, F. Gurzoni. In *The 28th Macromolecular Symposium of the IUPAC. Sect. 1. (Abstracts of Reports)*. Amherst, MA, 1982. P. 132
322. C. Ciardelli, D. Donati, D. G. Francesco. *Polymer*, **24**, 599 (1983)
323. L. Flamigni, F. Barigelletti, P. Bortolus, C. Carlini. *Eur. Polym. J.*, **20**, 171 (1984)
324. E. Lissi, E. Abuin, L. Gargallo, D. Radic. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 329 (1979)
325. Заявка 58-76410 Япония; *РЖХим.*, 1 С 361П (1985)
326. Заявка 2-208309 Япония; *РЖХим.*, 22 С 482П (1991)
327. Заявка 59-184210 Япония; *РЖХим.*, 17 С 366П (1985)
328. Заявка 64-81807 Япония; *РЖХим.*, 12 С 530П (1990)
329. Заявка 61-123614 Япония; *РЖХим.*, 6 С 562П (1988)
330. Заявка 1182310 Япония; *РЖХим.*, 12 С 536П (1990)
331. Заявка 1-256505 Япония; *РЖХим.*, 12 С 664П (1991)
332. Заявка 63-193914 Япония; *РЖХим.*, 24 С 979П (1989)
333. Заявка 62-91507 Япония; *РЖХим.*, 8 С 617П (1988)
334. Заявка 63-191813 Япония; *РЖХим.*, 16 С 466П (1989)
335. Заявка 63-170404 Япония; *РЖХим.*, 18 С 414П (1989)
336. Заявка 2-150410 Япония; *РЖХим.*, 22 С 530П (1991)
337. Заявка 59-136309 Япония; *РЖХим.*, 16 С 367П (1985)
338. Заявка 59-136310 Япония; *РЖХим.*, 16 С 369П (1985)
339. Заявка 59-96109 Япония; *РЖХим.*, 9 С 392П (1985)
340. Пат. 5278268 США; *РЖХим.*, 4 Т 55П (1995)
341. Заявка 3636400 ФРГ; *РЖХим.*, 4 С 429П (1989)
342. Пат. 4216303 США; *РЖХим.*, 5 С 331П (1981)
343. C. Wakselman, J. P. Lampin, H. Molines, A. Nonat, T. Nguen, G. Vignal. *Ann. Chim. Fr.*, **9**, 719 (1984)
344. Заявка 57-117517 Япония; *РЖХим.*, 2 С 549П (1984)
345. Заявка 61-81410 Япония; *РЖХим.*, 8 С 529П (1987)
346. K. Saric, Z. Janovic, O. Vogl. *J. Macromol. Sci.*, **21A**, 267 (1984)
347. K. Saric, Z. Janovic, O. Vogl. *Croat. Chem. Acta*, **60**, 91 (1987)
348. Заявка 2222407 Япония; *РЖХим.*, 12 С 420П (1992)
349. B. S. Sitaramam, P. S. Chatterjee. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 33 (1989)
350. Заявка 58-120618 Япония; *РЖХим.*, 13 С 395П (1984)
351. Заявка 57-198717 Япония; *РЖХим.*, 15 С 372П (1984)
352. Заявка 61-247711 Япония; *РЖХим.*, 19 С 432П (1987)
353. Пат. 4356296 США; *РЖХим.*, 13 С 384П (1983)
354. Пат. 4694029 США; *РЖХим.*, 16 С 595П (1988)
355. Заявка 62-22804 Япония; *РЖХим.*, 4 С 517П (1988)
356. Пат. 5302679 США; *РЖХим.*, 2 Т 142П (1996)
357. Заявка 60-23403 Япония; *РЖХим.*, 2 С 495П (1986)
358. Заявка 2-55710 Япония; *РЖХим.*, 10 С 547П (1991)
359. Заявка 493367 Япония; *РЖХим.*, 17У111П (1995)
360. Заявка 63-37114 Япония; *РЖХим.*, 6 С 508П (1989)
361. Заявка 62-4709 Япония; *РЖХим.*, 5 С 536П (1988)
362. Заявка 61-36307 Япония; *РЖХим.*, 7 С 600П (1987)
363. Заявка 61-141716 Япония; *РЖХим.*, 14 С 474П (1987)
364. Заявка 62-7709 Япония; *РЖХим.*, 6 С 563П (1988)
365. Заявка 2289605 Япония; *РЖХим.*, 5 С 490П (1991)
366. Заявка 3636429 ФРГ; *РЖХим.*, 11 С 506П (1988)
367. Заявка 59-56427 Япония; *РЖХим.*, 9 С 395П (1985)
368. А.с. 1043150 СССР; *Бюл. изобрет.*, (35), 108 (1983)
369. Заявка 3902557 ФРГ; *РЖХим.*, 15 С 475П (1991)
370. Заявка 3902555 ФРГ; *РЖХим.*, 15 С 474П (1991)
371. I. Bellobono, S. Calgari, E. Selli. *Polymer Additives. Proceedings of the International Symposium*. Las Vegas, 1982. P. 83
372. S. Calgari, E. Selli, I. Bellobono. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 527 (1982)
373. Н.Н.Барашков, О.А.Гундер. *Флуоресцирующие полимеры*. Химия, Москва, 1987. С. 223
374. Заявка 61-171709 Япония; *РЖХим.*, 13 С 513П (1987)
375. T. Hiraga, N. Tanaka, K. Hayamizu, T. Moriya. *Bull. Electrochem. Lab.*, **59**, 29 (1995)

376. I.Muwteszu, I.Tincul, C.Csunderli, I.Iorga. In *IUPAC MACRO '83. Sec. 2-3, 5. (Abstracts of Reports)*. Bucharest, 1983. P. 185
377. Пат. 262434 ГДР; *РЖХим.*, 19 С 470П (1989)
378. Ю.И.Фирсов, Е.П.Якубовская, Л.А.Скрипко. В кн. *VIII Всесоюз. конф. по синтезу и исследованию эффективности химикатов для полимерных материалов*. Тамбов, 1986. С. 60
379. Пат. 4956408 США; *РЖХим.*, 21 С 463П (1991)
380. J.A.Kuczowski, J.G.Gillick. *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 621 (1984)
381. S.Yachido, M.Sasaki, Y.Takahashi. *Polym. Degrad. Stab.*, **22**, 63 (1988)
382. S.Yachido, F.Kojita, M.Sasaki, K.Ida, S.Tanaka, K.Inoue. *Polym. Degrad. Stab.*, **37**, 107 (1992)
383. R.Levi. *Rev. Gen. Caoutchouc Plastique*, **51**, 243 (1974)
384. V.Syromyatnikov, A.Kolendo, I.Savchenko, V.Yashchuk, L.Paskal, T.Prot. *React. Funct. Polym.*, **38**, 31 (1998)
385. V.Syromyatnikov, V.Yashchuk, A.Kolendo, L.Vretik, L.Paskal, T.Ogulchansky, A.Rusin, I.Savchenko. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **324**, 231 (1998)
386. D.A.Holden, K.Jordan, A.Safarzadeh-Amiri. *Macromolecules*, **19**, 895 (1986)
387. M.Patel, J.S.Parmar, M.R.Patel, M.M.Patel. *J. Macromol. Sci.*, **23A**, 1363 (1986)
388. M.Patel, J.S.Parmar, M.R.Patel, M.M.Patel. *J. Macromol. Sci.*, **24A**, 1085 (1987)
389. I.S.Bhardwaj, Y.N.Sharma. In *The 28th Macromolecular Symposium of the IUPAC. Sect. 1. (Abstracts of Reports)*. Amherst, MA, 1982. P. 331
390. Y.N.Sharma, M.K.Nagvi, P.S.Gawande, I.S.Bhardwaj. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2605 (1982)
391. Пат. 4413095 США; *РЖХим.*, 13 С 422П (1984)
392. Пат. 4528311 США; *РЖХим.*, 13 С 461П (1986)
393. F.Xi, W.Bassett, O.Vogl. *Polym. Bull.*, **11**, 329 (1984)
394. R.Liu, S.Wu, S.Li, F.Xi, O.Vogl. *Polym. Bull.*, **20**, 59 (1988)
395. Y.Jiang, S.Wu, A.Sustie, F.Xi, O.Vogl. *Polym. Bull.*, **20**, 161 (1988)
396. Заявка 56-115306 Япония; *РЖХим.*, 13 С 325П (1982)
397. E.Takahashi, H.Niikura, T.Nishikubo. *Kobunshi Ronbunshu*, **42**, 93 (1985); *РЖХим.*, 17 С 326 (1985)
398. J.Uchida, T.Nishikubo. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 595 (1986)
399. K.Ichimura, A.Kameyama. *Makromol. Chem.*, **188**, 2983 (1987)
400. K.Ichimura, A.Kameyama, K.Hayashi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2747 (1987)
401. А.с. 744425 СССР; *Бюл. изобрет.*, (24), 183 (1980)
402. А.с. 547713 СССР; *Бюл. изобрет.*, (7), 191 (1977)
403. А.с. 911443 СССР; *Бюл. изобрет.*, (9), 220 (1982)
404. Пат. 3890150 США; *РЖХим.*, 5 Н 318 (1976)
405. K.Ichimura, Y.Nishio. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **25**, 1579 (1987)
406. C.B.Thanawalla, J.G.Victor. *J. Radiat. Cur.*, **12** (4), 2 (1985)
407. K.I.Przybilla, R.Dammel, H.Roscherf, W.Spiess, G.Pawlowski. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 421 (1991)
408. Заявка 4106558А1 ФРГ; *РЖХим.*, 14 С 267П (1993)
409. G.N.Taylor, T.M.Wolf. In *The 28th Macromolecular Symposium of the IUPAC. Sec. 1. (Abstracts of Reports)*. Amherst, MA, 1982. P. 411
410. Заявка 3333861 ФРГ; *РЖХим.*, 9 С 465П (1986)
411. Заявка 58-108213 Япония; *РЖХим.*, 15 С 375П (1984)
412. I.Lampe, H.Lorkowski. *8 Tagung: Polymerphysik, Kurzfassung der Vortrage und Poster*. Leipzig, 1986. P. 182; *РЖХим.*, 13 С 438 (1987)
413. H.Shuyama. *Sci. Rept Toyo Soda Mamuf. Co.*, **30**, 3 (1986); *РЖХим.*, 12С452 (1986)
414. Заявка 6368612 Япония; *РЖХим.*, 17 С 381П (1989)
415. Заявка 6443512 Япония; *РЖХим.*, 8 С 479П (1990)
416. S.Imamura, T.Tamamura, O.Kogure. *Polym. J.*, **16**, 391 (1984)
417. S.Imamura, T.Tamamura, K.Sukegawa, O.Kogure, S.Sugawara. *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1122 (1984)
418. Заявка 62-10112 Япония; *РЖХим.*, 6 С 518П (1988)
419. Пат. 4871819 США; *РЖХим.*, 7 С 490П (1991)
420. Заявка 196202 Япония; *РЖХим.*, 8 С 584П (1990)
421. R.Arshady, B.S.R.Reddy, M.H.George. *Polymer*, **27**, 769 (1986)
422. M.Stolka, D.M.Pai, D.S.Renber, J.F.Yanus. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 969 (1983)
423. М.В.Козловский, В.П.Шибасев, Н.А.Платэ. В кн. *V Всесоюз. конф. по жидким кристаллам и их практическому использованию. Т. 2. (Тез. докл.)*. Иваново, 1985. С. 126; *РЖХим.*, 9 С 136 (1986)
424. M.Kamachi, H.Akimoto, W.Mori, M.Kishita. *Polym. J.*, **16**, 23 (1984)
425. H.Coles. In *Fine Chemical Electronics Industry. (Abstracts of Reports)*. Bath, London, 1986. P. 97
426. G.Attard, G.Williams. *Nature (London)*, **326**, 544 (1987)
427. О.Г.Абдуллаев, О.Г.Цой, Т.И.Календарева, С.Ш.Рашидова, М.И.Штильман, П.В.Замотаев. *Высокомолекулярные соединения*, **31B**, 271 (1989)
428. А.П.Киселева, Л.С.Чуйко, Б.И.Будзан. *Вест. Львов. политехн. ин-та*, (201), 5 (1986)
429. C.Potin, A.Pleurdeau, C.M.Bruneau. *Double-Liaisons*, **32**, (351 – 352), 33 (1985)
430. C.Potin, A.Pleurdeau, C.M.Bruneau. *Makromol. Chem.*, **138**, 75 (1986)
431. B.Bortnowska-Barela, A.Polowinska, S.Polowinski, V.Vaskova, J.Barton. *Acta Polym.*, **38**, 652 (1987)
432. А.с. 255460 СССР; *РЖХим.*, 16 С 457П (1989)
433. А.с. 255835 СССР; *РЖХим.*, 17 С 377П (1989)
434. L.V.Wake. *Austral. OCCA Proc. and News*, **19** (1–2), 15 (1982); *РЖХим.*, 17 С 397 (1982)
435. Заявка 60-212415 Япония; *РЖХим.*, 19 С 466П (1986)
436. Заявка 60-11505 Япония; *РЖХим.*, 23 С 453П (1985)
437. Пат. 5234972 США; *РЖХим.*, 13 Т 218П (1995)
438. Заявка 59-104306 Япония; *РЖХим.*, 9 С 391П (1985)
439. Заявка 2-117906 Япония; *РЖХим.*, 9 С 462П (1991)
440. Пат. 4985516 США; *РЖХим.*, 14 С 341П (1992)
441. А.с. 1055130 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 260 (1985)
442. A.L.Finkenaur, L.C.Dickinson, J.C.W.Chien. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **23**, 91 (1982)
443. Пат. 4556689 США; *РЖХим.*, 13 С 506П (1986)
444. А.с. 183881 СССР; *РЖХим.*, 13 С 363П (1981)
445. Н.А.Лисовцева, Г.Ф.Зверева, Г.В.Дубинкина. В кн. *Всесоюз. конф. по радикальной полимеризации. (Тез. докл.)*. Горький, 1989. С. 19
446. В.В.Чупов, Н.А.Лисовцева, Г.Ф.Зверева, О.В.Ноа, Н.А.Платэ. *Вест. МГУ. Сер. 2. Химия*, **33**, 276 (1992)
447. Г.Ф.Зверева, Н.А.Лисовцева, Г.В.Дубинкина. В кн. *Всесоюз. симпозиум по синтетическим полимерам медицинского назначения. (Тез. докл.)*. Звенигород, 1991. С. 22; *РЖХим.*, 14 С 239 (1992)
448. А.с. 207858 СССР; *РЖХим.*, 16С543П (1984)
449. C.Boudreaux, C.Bunyard, C.Mc Cormick. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **35**, 639 (1994)

ARYL (METH)ACRYLATES AND POLYMERS BASED ON THEM

V.G.Syromyatnikov, L.P.Paskal, I.A.Savchenko

Taras Shevchenko Kiev University

60, Ul. Vladimirskaya, 252033 Kiev, Ukraine, Fax + 38(044)225 – 1273

Data on the synthesis, polymerisation and copolymerisation of aryl (meth)acrylates are surveyed. The chemical and photochemical properties of polymers and copolymers based on them are considered. The main practical applications of poly[aryl (meth)acrylates] and their copolymers are presented. Bibliography — 449 references.

Received 21st August 1998