https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.242
УДК 541.64:678.6

Н.А. БУСЬКО,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: oligomer8@gmail.com
ORCID: 0000-0001-9831-6748
В.К. ГРИЩЕНКО,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: oligomer8@gmail.com
ORCID: 0000-0002-4951-936X
Я.В. КОЧЕТОВА,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: oligomer8@gmail.com
ORCID: 0000-0002-9770-6485
З.В. ФАЛЬЧЕНКО,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: oligomer8@gmail.com
ORCID: 0000-0003-2363-4527
П.М. ДАВИСКИБА,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: oligomer8@gmail.com
ORCID: 0000-0002-6735-7042
М.О. ТАКСЕ,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: oligomer8@gmail.com
ORCID: 0009-0007-7098-6222
М.О. ВОЛОЧНЮК,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: oligomer8@gmail.com
ORCID: 0009-0009-3473-4938

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИЦИКЛОКАРБОНАТІВ НА ОСНОВІ АКРИЛАТ-ВІНІЛОВИХ КОПОЛІМЕРІВ

Розроблено метод синтезу акрилат-вінілових кополімерів на основі гліцидилметакрилату і стиролу (КП ГМА/Ст) за різних мольних співвідношень та епоксициклокарбонатів (ЕЦК) на їх основі. Кількість епоксидних груп у синтезованих КП ГМА/Ст, визначена методом потенціометричного титрування, закономірно зменшується при зменшенні мольного співвідношення ГМА/стирол. Будову КП і ЕЦК підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-спектрах КП ГМА/Ст не спостерігаються смуги подвійних зв'язків, наявні смуги коливань, характерні для олігостиролу, та смуги коливань С=О, С–О–С і епоксидних груп. При утворенні ЕЦК з'являється нова смуга коливань циклокарбонатних груп з максимумом 1802 см$^{-1}$, спостерігаються зміни в області поглинань С–О–С-груп і зменшуються смуги коливань епоксидних груп. Вивчення релаксаційних переходів в акрилат-вінілових КП ГМА/Ст і ЕЦК на їх основі методом ДСК показало, що всі зразки – це аморфні однофазні полімери. Після зміни

Цитування: Бусько Н.А., Грищенко В.К., Кочетова Я.В., Фальченко З.В., Давискиба П.М., Таксе М.О., Волочнюк М.О. Синтез і дослідження властивостей епоксициклокарбонатів на основі акрилат-вінілових кополімерів. *Полімерний журнал.* 2023. **45**, № 3. С. 242—251. https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.242

передісторії надмірна ентальпія, яка спостерігається при першому прогріванні, зникає, а температура склування зсувається в бік вищих температур, що свідчить про утворення більш щільної та термодинамічно рівноважної структури. Досліджено термостабільність синтезованих кополімерів ГМА/Ст і ЕЦК методом термогравіметрії. Встановлено, що всі отримані речовини мають одну стадію втрати ваги та є термостійкими, оскільки втрата ваги починається за температури вище 240 °С.

Ключові слова: *акрилат-вінілові кополімери, епоксициклокарбонати, стирол, гліцидилметакрилат, карбонізація, ІЧ-спектроскопія.*

Вступ

Поліуретани (ПУ) – один із універсальних класів полімерів, який перебуває на шостому місці за обсягами виробництва серед загальної кількості полімерів [**1**]. На їх основі виготовляють еластичні, напівжорсткі та жорсткі матеріали. ПУ переробляють практично усіма технологічними методами – екструзією, пресуванням, литтям, заливкою та ін. На їх основі отримують наповнені, армовані, спінені, ламіновані плівки, покриття, клеї, адгезиви та різноманітні конструкції [2] Серед усіх видів органічних покриттів поліуретанові мають чудову стійкість до стирання, міцність, гнучкість за низьких температур, стійкість до корозії та хімічного впливу, тому широкий діапазон їх застосування [3, 4]. Останнім часом ПУ, завдяки своїй чудовій біосумісності та біостабільності, знайшли застосування як біомедичні матеріали [5].

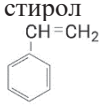
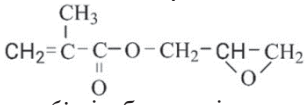
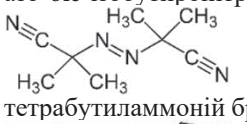
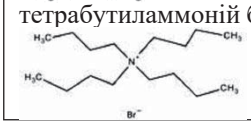
Традиційні способи отримання ПУ засновані на використанні гідроксилвмісних сполук та ізоціанатів [6]. Ізоціанати – це високотоксичні речовини, які викликають серйозні санітарно-гігієнічні та екологічні проблеми. Крім цього, висока реакційназдатність ізоціанатів щодо вологи викликає необхідність використовувати для їх зберігання абсолютно герметичну тару та ретельно зневоднювати всі компоненти композитів [7]. Одним із шляхів вирішення проблем синтезу ПУ ізоціанатним методом є дослідження утворення ПУ неізоціанатним методом (НІПУ) з використанням циклокарбонатів, завдяки якому можна отримувати ПУ без застосування діізоціанатів [8–13].

Циклокарбонати можуть бути синтезовані різними способами, наприклад, взаємодією α,β-діолів з хлорангідридами карбонатної (вугільної) кислоти, або алкілових естерів вугільної кислоти [14]. Однак найбільш сучасним методом отримання циклокарбонатів є взаємодія діоксиду карбону з епоксидними олігомерами за умов підвищеного тиску і температури за наявності спеціального каталізатора [15–19]. Незважаючи на простоту реакції CO_2 з епоксидами – це дуже складний процес, що каталізується четвертинними амонієвими і фосфонієвими солями, кислотами і основами Льюїса, комплексами перехідних металів, іонними рідинами та ін.

У промисловості більше уваги приділяється НІПУ, отриманим шляхом поліприєднання циклічних карбонатів (ЦК) і первинних амінів або поліамінів, оскільки ця реакція має високі виходи, може реалізовуватися без розчинника, каталізатора та побічних продуктів [20]. Під час цієї реакції утворюються первинні та вторинні гідроксильні групи, тому ці типи НІПУ також відомі як полігідроксиуретани (ПГУ). Наявність гідроксильних груп у полімерному ланцюзі сприяє утворенню внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, що приводить до підвищення механічних властивостей і хімічної стійкості кінцевого полімеру. Крім того, наявність гідроксильних груп у структурі кінцевого полімеру надає хімічну функціональність і можливість подальшої модифікації продукту [21].

Синтез КП, які містять активні епоксидні групи, можуть уможливити отримання епоксиполіуретанів безізоціанатним методом. Поєднання властивостей полімерів з епоксидними та уретановими групами дасть можливість створювати полімерні матеріали з поліпшеними адгезійними і пружнодеформаційними властивостями, що розширить сфери їх застосування. Крім цього, безізоціанатний метод синтезу епоксиуретанів за реакцією циклокарбонатної та амінної груп дає можливість отримувати матеріали з доступної сировини без використання ізоціанатів [22, 23]. У зв'язку з цим метою дослідження було створення кополімерів стиролу з гліцидилметакрилатом і

Таблиця 1. **Основні характеристики вихідних речовин**

стирол 	CAS Number 100-42-5 $T_{пл}$ = -30,6 °C $T_{кип}$ = 145 °C Щільність: 0,906 г/см3
гліцидилметакрилат 	CAS Number 106-91-2 $T_{пл}$ = -52 °C $T_{кип}$ = 189 °C Щільність: 1,075 г/см^3 при 20 °C
азо-біс-ізобутиронітрил 	CAS Number 78-67-1 $T_{пл}$=103–105 °C (підтверджена вимірюванням на мікронагрівальному столику Кофлера) Щільність: 1,1 г/см^3
тетрабутиламоній бромид 	CAS Number 1643-19-2 $T_{кип}$ = 100–103 °C Щільність: 0,523 г/см^3 при 30 °C

розробка методів синтезу олігоуретанепоксидів на їх основі.

Експериментальна частина

Матеріали.

Для синтезу акрилат-вінілових кополімерів (КП) використовували стирол (Ст) і гліцидилметакрилат (ГМА) виробництва Merck. Як ініціатор радикальної полімеризації –азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН, динітрил азо-бісізомасляної кислоти). Синтез циклокарбонатів проводили за наявності каталізатора тетрабутиламоній бромід (ТБАБ) виробництва Merck.

Синтез акрилат-вінілових кополімерів (КП).

Синтез КП ГМА/Ст за різних мольних співвідношень компонентів проводили методом термоініційованої радикальної полімеризації в сталевих реакторах за наявності 1 % ініціатора АІБН за температури 65 °С протягом 10 год. Оскільки ГМА та ініціатор АІБН розчинні в стиролі синтез проводили без розчинника. Отримані кополімери – тверді білі речовини, розчиняли у бензолі та переосаджували у метанол, затим сушили у вакуумі до постійної ваги. Кількість епоксидних груп у отриманих КП визначали потенціометричним титруванням.

Синтез епоксициклокарбонатів на основі акрилат-вінілових кополімерів.

Синтез ЕЦК КП ГМА/Ст здійснювали в автоклаві високого тиску шляхом пропускання CO_2 через реакційну суміш розчину КП у толуолі з каталізатором (тетрабутиламонійбромідом 5 %-вим) при перемішуванні, за температури 110–120 °С, тиску 4–5 атм. За ходом реакції слідкували методом ІЧ-спектроскопії за утворенням смуги поглинань циклокарбонатних груп з максимумом 1803 см$^{-1}$ та зменшенням смуги поглинань епоксидних груп з максимумом 843 см$^{-1}$. Оскільки циклокарбонатні групи утворювалися повільно було додано ще 0,5 % каталізатора. Після припинення реакції ЕЦК, що утворилися, висушували під вакуумом від толуолу. Отримані ЕЦК – це тверді речовини карамельного кольору розчинні в ароматичних розчинниках.

Методи дослідження.

Хімічну будову синтезованих КП і ЕЦК досліджували методами ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри були зняті на ІЧ-Фур'є спектрометрі Tensor 37 (Bruker, Німеччина) методом роздавленої краплі між вікнами KBr.

Температуру плавлення вимірювали на мікронагрівальному столику Кофлера з мікроскопом фірми Reichert (Австрія).

Термостабільність синтезованих КП і ЕЦК досліджували методом термогравіметрічного аналізу (ТГА) на термогравіметричному аналізаторі TGA Q50 („TA Instruments", США) в температурному інтервалі 0–700 °С за швидкості нагрівання 20 °С/хв.

Теплоємність зразків вимірювали методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на калориметрі Q2000 („TA Instruments", США) у температурному інтервалі від -90 до +160 °С, в атмосфері повітря, маса зразків становила близько 7–9 мг, швидкість нагрівання 2 °С/хв. Температуру склування (T_c), зразків

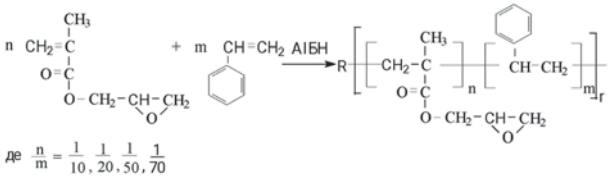
Таблиця 2. **Вихід і кількість епоксидних груп у КП ГМА/Ст**

КП ГМА/Ст, моль/моль	Вихід, %	Епоксидні групи, %
1/10	69	8,96
1/20	59	6,42
1/50	65	4,32
1/70	73	2,98

визначали на напіввисоті відповідних стрибків теплоємності. Зразки досліджували також після розплавлення, змінюючи термічну передісторію.

Результати дослідження та їх обговорення

Для отримання ЕЦК на основі олігомерів Ст потрібно ввести в молекулу епоксидні групи. Для цього були синтезовані КП Ст із ГМА за мольних співвідношень ГМА/Ст = 1/10, 1/20, 1/50 і 1/70. Синтез акрилат-вінілових КП проводили за такою схемою:



У синтезованих КП ГМА/Ст методом потенціометричного титрування визначали кількість епоксидних груп (табл. 2), кількість яких закономірно стає меншою при зменшенні мольного співвідношення ГМА/Ст.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено будову отриманих КП (рис. 1, 2). В ІЧ-спектрах усіх акрилат-вінілових КП (рис. 1, криві *3–5*) наявні смуги коливань, характерні як для олігостиролів, так і для олігоакрилатів. В області 2800–3000 см$^{-1}$ прописуються смуги коливань СН-груп ланцюга олігостиролу [24–26]. Ці смуги відрізняються від смуг коливань стиролу (рис. 1, крива *1*), що свідчить про утворення ланцюга олігостиролу без подвійних зв'язків. Це підтверджує і відсутність смуги поглинання валентних коливань С=С зв'язків з максимумом 1630 см$^{-1}$, яка є у стиролу. У спектрах КП спостерігаються смуги поглинання валентних коливань СН зв'язків фенільного кільця в області 3000–3100 см$^{-1}$ з максимумами 3082, 3060 і 3026 см$^{-1}$, смуги поглинання площинних деформаційних коливань СН зв'язків фенільного кільця з максимумами 1601 і 1582 см$^{-1}$, смуги поглинання деформаційних коливань СН зв'язків з максимумами 757 і 697 см$^{-1}$, які характерні для олігостиролу. Наявність ГМА у КП підтверджує наявність і смуги поглинання валентних коливань зв'язків С=О акрилату з максимумом 1729 см$^{-1}$. Інтенсивна смуга поглинання валентних коливань зв'язків С–О–С акрилатних груп з максимумом 1170 см$^{-1}$ в ГМА КП розподілилась на дві невеликі смуги 1154 та 1181 см$^{-1}$, що свідчить про зміну оточення акрилатних груп, тобто про розкриття подвійного зв'язку і утворення ланцюга акрилату.

У спектрі ГМА (рис. 1, 2, криві *2*) наявні дві смуги поглинань подвійного зв'язку акрилату. Це смуги з максимумами 1640 і 816 см$^{-1}$, які відсутні у КП. Крім цього у спектрах ГМА і КП наявна смуга коливань епоксидних груп з максимумом 843 см$^{-1}$, яка залишається у КП, але інтенсивність її змінюється в порівнянні зі

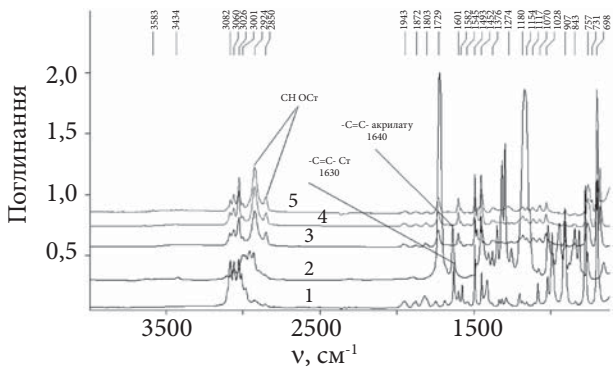


Рис. 1. ІЧ-спектри: *1* – Ст; *2* – ГМА; *3* – КП ГМА/Ст=1/10; *4* – КП ГМА/Ст=1/20; *5* – КП ГМА/Ст=1/50

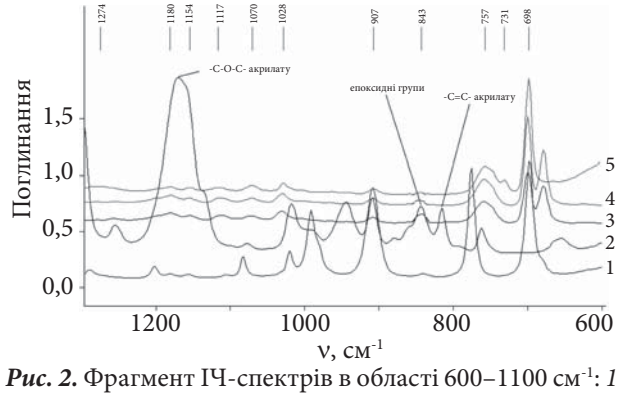


Рис. 2. Фрагмент ІЧ-спектрів в області 600–1100 см$^{-1}$: *1* – Ст; *2* – ГМА; *3* –КП ГМА/Ст=1/10; *4* – КП ГМА/Ст=1/20; *5* –КП ГМА/Ст=1/50

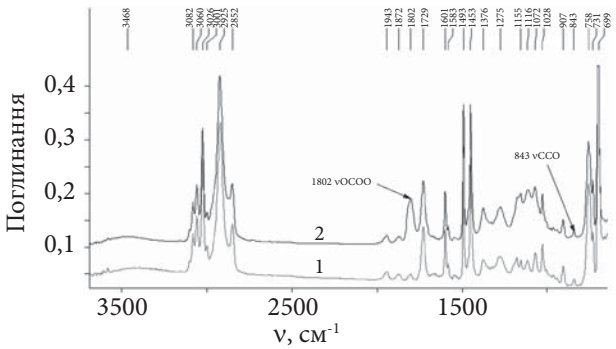


Рис. 3. ІЧ-спектри: *1* – КП ГМА/Ст=1/50; *2* – ЕЦК КП ГМА/Ст=1/50

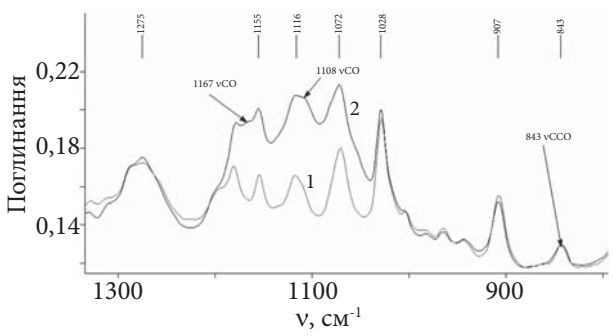
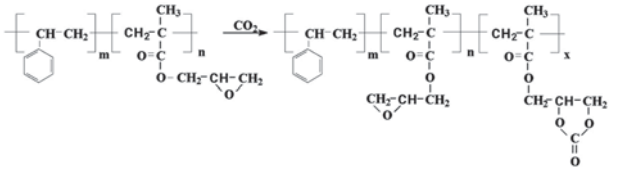


Рис. 4. Фрагмент ІЧ-спектрів в області 1400–800 см$^{-1}$: *1* – КП ГМА/Ст=1/50; *2* – ЕЦК КП ГМА/Ст=1/50

смугами олігостиролу, оскільки кількість ЕГ у КП змінюється залежно від співвідношення ГМА/Ст.

Отже відсутність подвійних зв'язків ГМА і Ст в ІЧ-спектрах і наявність смуг, характерних для олігостиролу та олігоакрилату, підтверджують утворення КП. Спектри КП ГМА/Ст=1/10 і ГМА/Ст=1/20 практично не відрізняються між собою, а у спектрі ГМА/Ст=1/50 смуги, які характерні для олігостиролу, трішки інтенсивніші, що свідчить про більший вміст Ост ланцюгів. А інтенсивність смуг епоксидних груп закономірно знижується зі зменшенням кількості ГМА у КП. Спектр ГМА/Ст=1/70 збігається зі спектром ГМА/Ст=1/50.

На основі двох КП ГМА/Ст = 1/50 та 1/70 були отримані ЕЦК при постійній подачі газу CO_2 за наявності каталізатора тетрабутиламонійброміду за такою схемою:



При синтезі циклокарбонатів завдяки епоксидним групам, що не прореагували, отримано ЕЦК із метою подальшого двостадійного отвердніння цих речовин амінами.

Кількість циклокарбонатних та епоксидних груп, визначена потенціометричним титруванням, в ЕЦК 1/50 становить 2,63 % ЦГ і 1,68 % ЕГ, в ЕЦК 1/70 – 1,85 % ЦГ і 1,16 % ЕГ.

Будову та процес утворення ЕЦК досліджено методом ІЧ- спектроскопії (рис. 3–6).

У спектрі ЕЦК 1/50 (рис. 3, крива *1*) у порівнянні зі спектром КП ГМА/Ст=1/50 (спектри ЕЦК 1/70 схожі) з›явилася смуга поглинань циклокарбонатних груп з максимумом 1802 см$^{-1}$. Оскільки змінилися групи С–О–С зміни спостерігаються і в області 1100–1300 см$^{-1}$ (рис. 4), де прописуються смуги

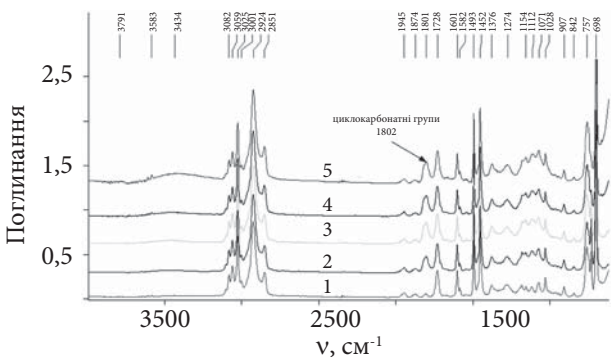


Рис. 5. ІЧ-спектри кінетичного процесу утворення циклокарбонату: *1* – ГМА/Ст=1/50 з розчину в толуолі; *2*, *3*, *4*, *5* – через 1, 3, 4 і 5 діб відповідно

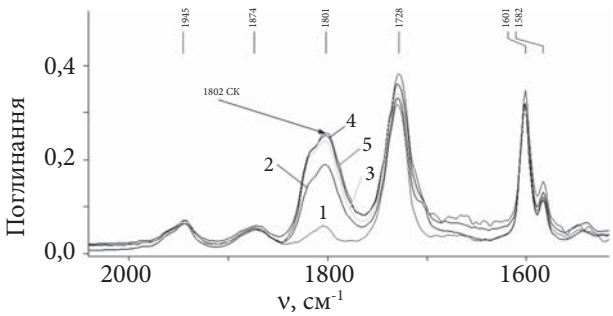


Рис. 6. Фрагмент ІЧ-спектрів кінетичного процесу утворення циклокарбонату в області 1500–2000 см$^{-1}$: *1* –КП ГМА/Ст=1/50 з розчину в толуолі; *2*, *3*, *4*, *5* – через 1, 3, 4 і 5 діб відповідно

Таблиця 3. **Характеристики переходів у КП ГМА/Ст і ЕЦК за даними ДСК**

№ ч.ч.	Назва зразка	T_{c1}, °C	ΔC_p, Дж/(г·°C)
1	КП ГМА/Ст=1/10 1 прогрівання	78 (74–83)	0,1497
1а	КП ГМА/Ст=1/10 2 прогрівання	101 (96–107)	0,1857
2	КП ГМА/Ст=1/20 1 прогрівання	69 (94–110)	0,1982
2а	КП ГМА/Ст=1/20 2 прогрівання	84 (68–83)	0,1687
3	КП ГМА/Ст=1/50 1 прогрівання	70 (68–70)	0,2039
3а	КП ГМА/Ст=1/50 2 прогрівання	104 (98–107)	0,2433
4	КП ГМА/Ст=1/70 1 прогрівання	78 (73–89)	0,342
4а	КП ГМА/Ст=1/70 2 прогрівання	101	0,3196
5	ЕЦК КП ГМА/Ст=1/50 1 прогрівання	68,74 (64–77)	0,3702
5а	ЕЦК КП ГМА/Ст=1/50 2 прогрівання	99,68 (93–112)	0,2574
6	ЕЦК КП ГМА/Ст=1/70 1 прогрівання	75 (68–80)	0,2038
6а	ЕЦК КП ГМА/Ст=1/70 2 прогрівання	104 (98–107)	0,2433

коливань цих груп. З'явилися нова смуга з максимумом 1167 см$^{-1}$ та смуга з максимумом 1108 см$^{-1}$ (прописується плечем до смуги 1116 см$^{-1}$), які істотно підняли фон у цій області. Частина епоксидних груп в ЕЦК залишається, тому в ІЧ-спектрі наявна смуга з максимумом 843 см$^{-1}$.

Дослідження процесу утворення циклокарбонатних груп подано на рис. 5, 6, де показано як у часі зростає смуга поглинань циклокарбонатних груп з максимумом 1802 см$^{-1}$ та поступово зростають смуги та фон в області поглинань С–О–С-груп.

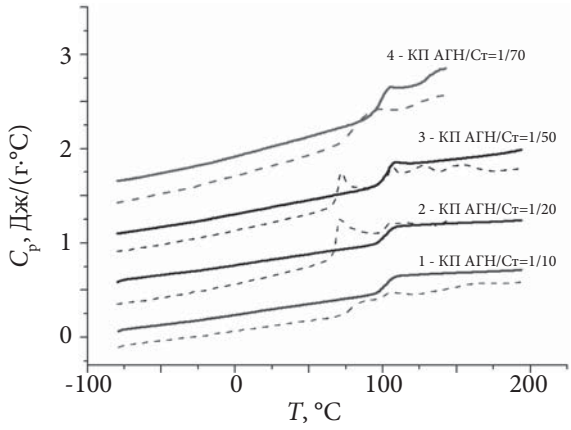


Рис. 7. Температурні залежності теплоємності: *1* – КП АГН/Ст 1=1/50; *2* – ЕЦК КП АГН/Ст 1=1/50; *3* – КП АГН/Ст 1=1/70; *4* – ЕЦК КП АГН/Ст 1=1/70. Пунктирною і суцільною лініями позначено 1 і 2 прогрівання відповідно. Нумерація кополімерів збігається з нумерацією в табл. 3. Криві *2–4* зміщені відносно осі ординат на 0,5

Досліджено фізико-хімічні характеристики синтезованих БКП. Теплофізичні властивості синтезованих КП ГМА/Ст і ЕЦК вивчено методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) (табл. 3, рис. 7, 8).

Вивчення релаксаційних переходів у КП ГМА/Ст і ЕЦК на основі КП ГМА/Ст=1/50 та 1/70 методом ДСК показало, що всі зразки – це аморфні однофазні полімери [27, 28]. При першому прогріванні для зразків КП і ЕЦК КП ГМА/Ст=1/50 спостерігається надмірна ентальпія в області 60÷70 °C (рис. 7, 8). Це може

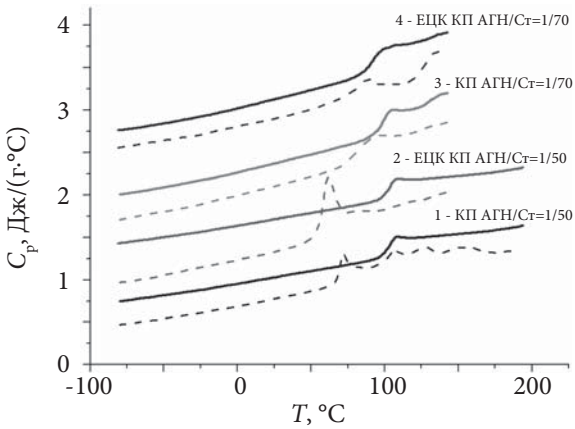


Рис. 8. Температурні залежності теплоємності: *1* – КП АГН/Ст 1=1/50; *2* – ЕЦК КП АГН/Ст 1=1/50; *3* – КП АГН/Ст 1=1/70; *4* – ЕЦК КП АГН/Ст 1=1/70. Пунктирною і суцільною лініями позначено 1 і 2 прогрівання відповідно. Криві *2–4* зміщені відносно осі ординат на 0,5

Таблиця 4. **Експериментальні параметри кривих ТГА синтезованих КП ГМА/Ст і ЕЦК ГМА/Ст**

№	Зразки	T_{H1} діапазон втрати ваги, °С	T_{max} втрати ваги, °С	Втрата ваги T_{max}, %	% незгораючого залишку за T= 600 °С
1	КП ГМА/Ст=1/10	252÷443	374	54,45	1,03
2	КП ГМА/Ст=1/20	240÷432	384	68,99	0,73
3	КП ГМА/Ст=1/50	243÷430	373	58,17	0,31
4	КП ГМА/Ст=1/70	255÷400	365	62,69	0,60
5	ЕЦК ГМА/Ст=1/50	269÷441	396	71,37	0,66
6	ЕЦК ГМА/Ст=1/70	286÷420	381	57,58	0,97

бути результатом утворення нерівноважної системи при швидкому охолодженні зразків перед дослідженням ДСК або пов'язано з особливістю технологічної передісторії отриманих зразків, оскільки в процесі синтезу утворюються тверді речовини з фіксованою структурою. Після зміни передісторії надмірна ентальпія зникає, при цьому температура склування зсувається в бік вищих температур, що свідчить про утворення більш щільної та термодинамічно рівноважної структури.

У зразках ЕЦК КП ГМА/Ст=1/50 і 1/70 у порівнянні з відповідними кополімерами температура склування істотно не змінюється. Тобто введення більш об'ємних циклокарбонатних груп замість епоксидних не впливає на релаксаційні процеси ЕЦК.

Методом термогравіметрії (ТГ) досліджено термостабільність синтезованих КП ГМА/Ст і ЕЦК КП ГМА/Ст=1/50 та 1/70, тобто встановлено залежність зміни ваги зразків залежно від температури (табл. 4, рис. 9). Усі досліджені речовини характеризуються однією стадією втрати ваги. Невелика втрата ваги, яка спостерігається в температурному діапазоні 140÷150 °С і становить 1,0–1,5 %, може бути зумовлена, можливо, видаленням залишків мономеру або частково низькомолекулярними фракціями. Для всіх КП ГМА/Ст початок втрати ваги і максимальні значення основної стадії втрати ваги приблизно однакові. В температурному діапазоні 240 – 445 °С (табл. 4) відбувається найбільша втрата маси для всіх КП. Для ЕЦК ГМА/Ст початок втрати ваги і максимальна втрата ваги найбільша T_{max}, тобто вони починають розкладатися за вищої температури ніж КП. Ммаксимальна втрата ваги відбувається за температури вище 350 °С, що важливо для подальшого використання цих речовин.

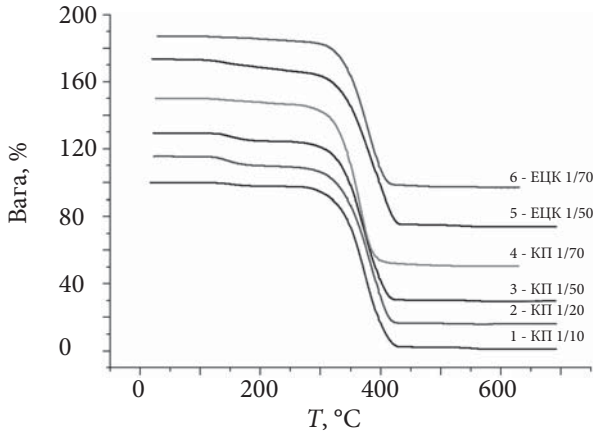


Рис. 9. Криві втрати ваги за даними ТГА у синтезованих КП ГМА/Ст і ЕЦК КП ГМА/Ст. Нумерація збігається з нумерацією в табл. 4. Криві *2–6* зміщені відносно осі ординат на 10

Висновки

Отже в результаті проведеної роботи розроблено метод синтезу акрилат-вінілових кополімерів на основі гліцидилметакрилату і стиролу за різних мольних співвідношень і епоксициклокарбонатів на основі отриманих кополімерів КП ГМА/Ст=1/50 і 1/70. Кількість епоксидних груп у синтезованих КП ГМА/Ст, визначена методом потенціометричного титрування, закономірно зменшується при зменшенні мольного співвідношення ГМА/стирол. Будову КП і ЕЦК підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Вивчення релаксаційних переходів в акрилат-стирольних кополімерах ГМА/Ст і епоксициклокарбонатах на їх основі методом ДСК показало, що всі зразки – це аморфні однофазні полімери. Після зміни передісторії надмірна ентальпія, яка спостерігається при першому прогріванні, зникає, а температура склування

зсувається в бік вищих температур, що свідчить про утворення більш щільної та термодинамічно рівноважної структури. Дослідження термостабільності синтезованих кополімерів ГМА/Ст і епоксициклокарбонатів методом термогравіметрії показало, що всі досліджені речовини характеризуються однією стадією втрати ваги та є термостійкими, оскільки втрата ваги починається за температури вище 240 °С. В подальшому отримані епоксициклокарбонати будуть використані для синтезу поліуретанів неізоціанатним методом.

REFERENCES

1. *Mouren A., Avérous L.* Sustainable Cycloaliphatic Polyurethanes: From Synthesis to Applications. Chemical Society Reviews, 2023, 52: 277–317. https://doi.org/10.1039/d2cs00509c.
2. *Akindoyo J. O., Beg M. D. H., Ghazali S., Islam M. R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A. R.* Polyurethane types, synthesis and applications-a review. Royal Society of Chemistry, 2016, 6: 114453–114482. https://doi.org/10.1039/c6ra14525f.
3. *Peyrton J., Avérous L.* Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams. Materials Science & Engineering R, 2021, 145: 1–31. https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100608.
4. Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites. *S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk, A. Reghunadhan* (Ed)• Elsevier Ltd 2017. ISBN 978-0-12-804065-2.
5. *Ajay D. Padsalgikar* Applications of Polyurethanes in Medical Devices. A volume in Plastics Design Library. DSM, Exton, PA, United States 2022. ISBN 978-0-12-819673-1.
6. *Noreen A., Zia K. M., Zuber M., Tabasum S., Zahoor A.* Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. Progress in Organic Coatings, 2016, 91: 25–32. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018.
7. *Araujo T. R., Bresolin D., de liveira D., Sayer C., de Araújo P., de Oliveira J. V.* Conventional lignin functionalization for polyurethane applications and a future vision in the use of enzymes as an alternative method. European Polymer Journal, 2023, 188. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111934.
8. *Rokicki G.* Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. Progress in Polymer Science, 2000, 25: 259–342. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00006-X.
9. *Couture G., Ladmiral V., Améduri B.* Comparison of epoxy- and cyclocarbonate-functionalised vinyl ethers in radical copolymerisation with chlorotrifluoroethylene. Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 171: 124–132. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.08.014.
10. *Figovsky O ., Shapovalov L.* Cyclocarbonate based polymers including non-isocyanate polyurethane adhesives and coatings. Taylor & Francis Group CRC Press, 2006, 31: 133–165.
11. *North M., Pasquale R., Young C.* Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO2. Green Chem, 2010, 12: 1514–1539. https://doi.org/10.1039/C0GC00065E.
12. *Wang Y., Liu X., Wang Y., Zhao J.* Epoxy-free synthesis of aromatic dicyclocarbonates and the related strong epoxy hybrid non-isocyanate polyurethanes. Materials Today Communications, 2022, 34: 105263. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.10526.
13. *Canqun L., Jiayi W., Xiaosong Z., Xunfu Z., Zhijun W., Jinqing Q.* Synthesis and properties of poly(dimethylsiloxane)-based non-isocyanate polyurethanes coatings with good anti-smudge properties. Progress in Organic Coatings, 2022, 163: 106690. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106690.
14. *Chakib M., Fouad M.* New bio-based polyhydroxyurethane material. Materials Today: Proceedings, 2020, 31: 12–15. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.028.
15. *Shapovalov L. D., Figovskiy O. L., Kudryavtsev B. B.* Neizotsianatnyie poliuretanyi. Sintez i primenenie. Vopr. him. i him. Tehnol, 2004, 1: 231–236.
16. *Guifeng L., Guomin W., Jian C., Zhenwu K.* Synthesis, modification and properties of rosin-based non-isocyanate polyurethanes coatings. Progress in Organic Coatings, 2016, 101: 461–467. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.019.
17. *Karami Z. Zohuriaan-Mehr M. J., Rostami A.* Bio-based thermo-healable non-isocyanate polyurethane DA network in comparison with its epoxy counterpart. Journal of CO2 Utilization, 2017, 18: 94–302. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.02.009.
18. *Rohit P., Mukesh K., Kunal W., Anagha S.* Non-isocyanate polyurethane (NIPU) from tris-2-hydroxy ethyl isocyanurate modified fatty acid for coating applications. Progress in Organic Coatings, 2015, 89: 160–169. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.08.015.
19. *Cornille A., Guillet C., Benyahya S., Negrell C., Boutevin B., Caillol S.* Room temperature flexible isocyanate-free polyurethane foams. European Polymer Journal, 2016, 84: 873–888. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.032.

20. *Carré, C., Zoccheddu, H., Delalande, S., Pichon, P., Avérous, L.* Synthesis and Characterization of Advanced Biobased Thermoplastic Nonisocyanate Polyurethanes, with Controlled Aromatic-Aliphatic Architectures. Eur Polym J, **2016**, 84: 759–769. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.030.
21. *Włoch M., Datta J.* Nonisocyanate Polyurethanes. Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks, 2017; 7: 169–202. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804039-3.00007-5.
22. *Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillol S.* A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. European Polymer Journal, 2017, 87: 535–552. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027.
23. *Kathalewar M., Sabnis A., D'Mello D.* Isocyanate free polyurethanes from new CNSL based bis-cyclic carbonate and its application in coatings. European Polymer Journal, 2014, 57: 99–108. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.008.
24. *Belami L.* Infrared spectra of complex molecules. M.: Izd-vo inostrannoj lit, 1963: 590.
25. *Silverstein R., Bassler G., Moril T.* Spectrometric identification of organic compounds (Rus.). M: Mir, 1977: 590.
26. *Privalko V. P.* Properties of polymers in a block state: Handbook of physical chemistry of polymers / Ed. *Yu.S. Lipatov*.- Kiev: Sciences. Dumka (Rus.), 1984: 330.
27. *Bershtein V. A., Egorov V.* M. Differential scanning calorimetry in the physic-chemistry of polymers (Rus.). L.: Khimiya, 1990: 256.

Received 9.08.2023

N.A. Busko,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: oligomer8@gmail.com
V.K. Grishchenko,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: oligomer8@gmail.com
Ya. V. Kochetova,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: oligomer8@gmail.com
Z.V. Falchenko,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: oligomer8@gmail.com
P.M. Davyskyba,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: oligomer8@gmail.com
M.O. Takse,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: oligomer8@gmail.com
M.O. Volochniuk,
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: oligomer8@gmail.com

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF EPOXYCYCLOCARBONATES BASED ON ACRYLATE-VINYL COPOLYMERS

A method of synthesis of acrylate-vinyl copolymers based on glycidyl methacrylate and styrene at different molar ratios and epoxy cyclocarbonates based on them was developed. Synthesis of styrene-glycidyl methacrylate (CP GMA/St) copolymers was carried out by the method of thermally initiated radical polymerization in steel reactors in the presence of 1% azo-bis-isobutyronitrile initiator at a temperature of 65 °C for 10 hours. The number of epoxy groups in the synthesized CP GMA/St, determined by the potentiometric titration method, naturally decreases with a decrease in the molar ratio of GMA/styrene. The synthesis of CP GMA/St epoxycyclocarbonates was carried out in a high-pressure autoclave by passing CO_2 through the reaction mixture of a solution of KP in toluene with a catalyst (tetrabutylammonium bromide 5%) with stirring at a temperature of 110–120 °C, a pressure of (4-5) atm. The structure of CP and ECC was confirmed by IR spectroscopy. No bands of double bonds are observed in the IR spectra of CP GMA/St, there are vibration bands characteristic of oligostyrene and vibration bands of C=O, C–O–C and epoxy groups. During the formation of ECC, new vibration bands of cyclocarbonate groups with a maximum of 1802 cm^{-1} appear, changes are observed in the absorption region of C–O–C groups (1100–1300) cm^{-1}, and the vibration bands of epoxy groups with a maximum of 843 cm^{-1} decrease. The study of relaxation transitions in acrylate-vinyl copolymers GMA/St and epoxy cyclocarbonates based on them using the DSC method showed that all samples are amorphous single-phase polymers. After changing the background, the excessive enthalpy observed during the first heating disappears, and the glass transition temperature shifts towards higher temperatures, which indicates the formation of a denser and thermodynamically balanced structure. The thermostability of the synthesized GMA/St copolymers and epoxy cyclocarbons was investigated by the method of thermogravimetry. It was established that all the obtained substances have one stage of weight loss and are heat resistant, since weight loss begins at a temperature above 240 °C. In the future, the obtained epoxycyclocarbonates will be used for the synthesis of polyurethanes by the non-isocyanate method.

Key words: acrylate-vinyl copolymers, epoxycyclocarbonates, styrene, glycidyl methacrylate, carbonization, IR spectroscopy.