

УДК 678.643

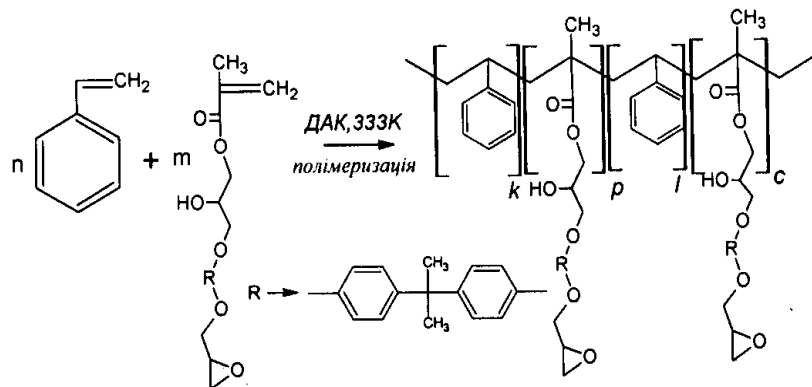
М.М.Братичак, О.І.Яцишин, Н.Є.Мітіна, О.С.Заїченко

КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МОНОМЕТАКРИЛАТНОЇ ПОХІДНОЇ ДИГЛІЦИДІЛОВОГО ЕТЕРУ ДІОКСИДІФЕНІЛПРОПАНОУ ЗІ СТИРОЛОМ

Вивчено реакцію кополімеризації монометакрилатної похідної дигліциділового етеру діоксидифенілпропану зі стиролом за температури 333 К у середовищі толуолу з використанням як ініціатора динітрилу азо-біс-ізомасляної кислоти та різного мольного співвідношення вихідних мономерів. Встановлено швидкість реакції та розраховано константи кополімеризації і склад та мікроструктуру синтезованих кополімерів. Їх структуру підтверджено хімічними та ІЧ-спектроскопічними методами дослідження.

ВСТУП. Кополімеризація різних за природою мономерів дає можливість отримувати полімери із заданими експлуатаційними властивостями [1]. Включення в полімерний ланцюг ланок макромерів для одержання контрольованих гіперструктур дозволяє формувати продукти зі специфічними (заданими) параметрами, хімічна активність) [2–5]. Найбільш часто макромери використовують для отримання термопластичних еластомерів, саме через можливість поєднувати в одній полімерній структурі макромолекулярні ланцюги різної природи і гнучкості такі полімери застосовують як пластифікаторів-компетебілізаторів у композиційних матеріалах і сумішей полімерів з прогнозованими оптичними властивостями. У випадку, коли один із мономерів містить у своїй структурі, крім зв'язку, здатного до полімеризації, реакційноздатну функціональну групу, що може у подальшому вступати в хімічні реакції, цей кополімер буде слугувати вихідною сполучкою для створення гребнеподібних полімерів [9]. Таким мономером може бути олігомер з ненасиченим метакрилатним зв'язком і епоксидною групою у своїй структурі [10]. Синтез олігомеру з вищеподаними групами проводять за реакцією метакрилової кислоти з епоксидною смолою ЕД-24, яка є фактично чистим дигліциділовим етером діоксидифенілпропану [10]. Завдяки метакрилатним групам у структурі олігомеру його можна використовувати як комономер у реакції полімеризації зі збереженням епоксидної групи.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нами вивчена кополімеризація монометакрилатної похідної дигліциділового етеру діоксидифенілпропану зі стиролом. Формування кополімеру з ланками макромеру в результаті радикальної полімеризації відбувається за схемою:



Кополімеризацію вивчали у розчині з використанням толуолу як реакційного середовища. Ініціатором реакції кополімеризації був динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК).

Монометакрилатну похідну дигліциділового етеру діоксидифенілпропану (ММПДЕДФ) синтезували за методом роботи [11], виходячи із 150 г дигліциділового етеру діоксидифенілпропану та 37.44 г метакрилатної кислоти, розчинених у 370 мл толуолу з використанням 8.04 г тетра-бутиламонію йодистого як каталізатора. Для ММПДЕДФ знайдено: молекулярна маса 420 г/моль (кріоскопія, діоксан), епоксидне число 10.8 %, бромне число 33.9 Br₂/100 г продукту.

Стирол очищали промиванням лугом із наступною перегонкою за температури 322–323 К

© М.М.Братичак, О.І.Яцишин, Н.Є.Мітіна, О.С.Заїченко, 2015

та залишковому тиску 3–4 ГПа. Для нього знайдено: n_D^{20} 1.5463, d_4^{20} 0.9062. Тетра-бутиламоній йодистий і динітрил азо-біс-ізомаляної кислоти використовували марки ч.д.а. без додаткового очищення, толуол — марки х.ч.

Синтез кополімерів здійснювався радикальною кополімеризацією стиролу та ММПДЕДФП (епоксидного макромеру) в середовищі толуолу при 333 К. Як ініціатор застосовували ДАК, концентрація якого становила $5.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2.95 % на мономерну суміш). Кінетику кополімеризації вивчали у суцільнопаяних каліброваних дилатометрах об'ємом від 15 до 50 мл з ціною поділки 0.05 мл. Дилатометри перед і після завантаження реагентів охолоджували, вакуумували, заповнювали аргоном та запаювали. Температуру процесу підтримували за допомогою водяного термостату з точністю ± 0.1 °С. Хід процесу контролювали за показами дилатометра. Для перевірки точності показів дилатометра додатково були проведені гравіметричні дослідження конверсії мономеру після охолодження дилатометра і вивантаження реакційної маси. Кополімери виділяли трикратним переосадженням в гексан, висушували спочатку за кімнатної температури, а потім під вакуумом до постійної маси [12].

Конверсію мономерів за показами дилатометра визначали з використанням формули [12]:

$$S = \frac{\Delta V}{V \cdot k} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де V — початковий об'єм мономерів, мл; ΔV — зміна об'єму, мл; k — середній коефіцієнт контракції для мономерів (при даній температурі, за певний час) [13].

Швидкість полімеризації W_p (%/с) визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до кривої залежності конверсії від часу на стаціонарній ділянці [12]. Похибка становила 5–7 %.

Конверсію мономеру додатково контролювали гравіметричним методом і розраховували за формулою:

$$S = (M_{\text{п}}/M_{\text{м}}) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

де $M_{\text{п}}$ — маса полімеру, визначеного гравіметрично, г; $M_{\text{м}}$ — маса мономерів у вихідній суміші, перерахована на масу наважки, г.

Склад кополімеру визначали за вмістом карбону за методикою [12] при конверсії мономерів

10–15 %. Для проведення аналізу кополімер ретельно відмивали від мономерів, які не вступили в реакцію внаслідок переосадження з ацетону в ізопропіловий спирт (який є розчинником для епоксидного макромеру ММПДЕДФП). Вміст епоксидних груп в синтезованому кополімері визначали за відомою методикою [12].

Для розрахунку констант кополімеризації використовували метод Файнемана–Росса [12], згідно з яким рівняння складу кополімеру має вигляд:

$$\frac{m_1[M_1]}{m_2[M_2]} = \frac{[M_2] + r_1[M_1]}{[M_1] + r_2[M_2]}. \quad (3)$$

Позначивши $m_1/m_2 = f$, а $[M_1]/[M_2] = F$, рівняння можна записати так:

$$F(1-f) = F^2 f \cdot r_1. \quad (4)$$

Побудувавши графічну залежність $F(1-f)$ від $F^2 f$, знаходимо константи кополімеризації: тангенс кута нахилу прямої дорівнює r_1 , а відрізок, що відсікається на осі ординат, відповідає r_2 зі зворотним знаком.

Склад вихідної реакційної суміші (% мол.) при проведенні кополімеризації наведено нижче:

ММПДЕДФП	5	10	30	50	70	90
Стирол	95	90	70	50	30	10

Концентрація ДАК 2.95 % мас. від вмісту мономерів; температура кополімеризації 333 К; тривалість — 470 хв; реакційне середовище — толуол; сумарна концентрація мономерів у розчині становила 0.07 моль/л.

Отримані за наведеною вище методикою результати кополімеризації мономерів представлені на рис. 1, на якому видно дві чітко виражені ділянки, що відрізняються швидкостями полімеризації. Спрямлюючи одержані результати та використовуючи формули, наведені в роботі [12], визначаємо дві швидкості реакції кополімеризації, значення яких подані в табл. 1.

З рис. 1 і табл. 1 випливає, що чим більша кількість ММПДЕДФП у вихідній суміші, тим вища конверсія мономерів і швидкість кополімеризації. Це можна пояснити більшою реакційною здатністю ненасичених зв'язків метакрилового фрагменту, у порівнянні з подвійним зв'язком у молекулі стиролу. Отже, можна зробити висновок, що кополімер, отриманий за дослідом б (табл. 1), містить більше фрагментів ММПДЕ-

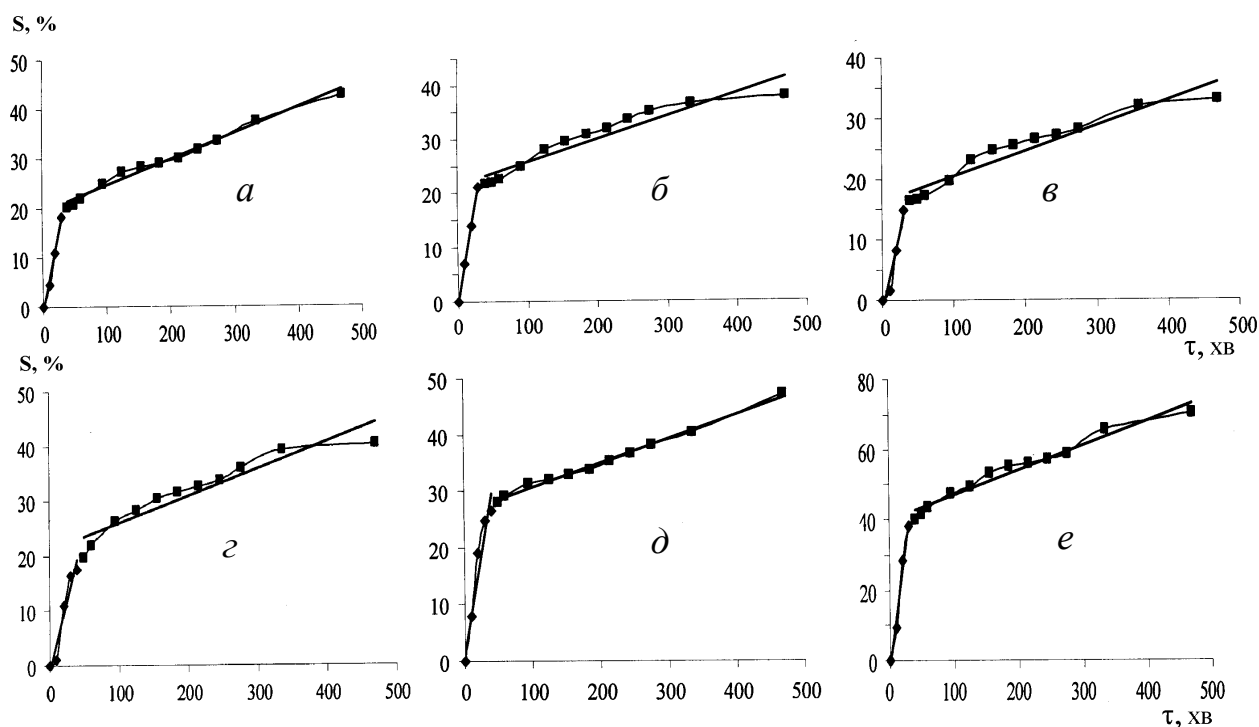


Рис. 1. Залежність конверсії мономерів від тривалості кополімеризації та вмісту ММПДЕДФП: 5, 10, 30, 50, 70 і 90 % мол. (а–е відповідно).

Т а б л и ц я 1

Швидкість кополімеризації (w) ММПДЕДФП зі стиролом

Дослід	ММПДЕДФП, % мол.	w_1	w_2
		% / хв	
1	5	0.6116	0.0526
2	10	0.7002	0.0423
3	30	0.5115	0.0415
4	50	0.5023	0.0492
5	70	0.7738	0.0386
6	90	1.3281	0.0706

ДФП. Зменшення кількості ММПДЕДФП у вихідній суміші значно знижує кількість цільового продукту і у випадку 5 % мол. такого мономеру конверсія мономерів за 470 хв не перевищує 40 %.

Графічна побудова значень швидкості полімеризації від вмісту ММПДЕДФП (рис. 2) вказує на те, що на початковій стадії відсутня лінійна залежність швидкості реакції (w_1) від співвідношення мономерів. Причому найбільше відхилення спостерігається у випадку 90 % мол.

ММПДЕДФП. Це вказує на те, що на початковій стадії кополімеризації кополімер збагачений ММПДЕДФП, який недостатньо розчинний у толуолі і тому в процесі синтезу випадає у вигляді осаду із реакційного середовища. З іншого боку, збільшення швидкості реакції можна пояснити, виходячи із міркування, що в цей період має місце гомогенна полімеризація молекул сти-

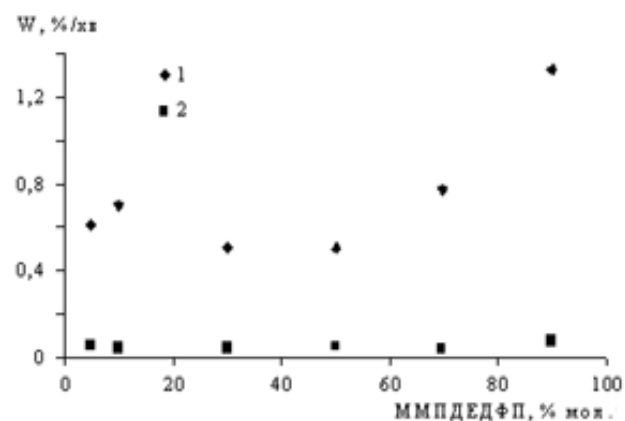


Рис. 2. Залежність швидкостей (w_1, w_2) реакції кополімеризації стиролу з ММПДЕДФП від вмісту останнього у вихідній суміші.

Т а б л и ц я 2

Склад (% мол.) і мікроструктура синтезованих кополімерів

Вміст мономерів у вихідній суміші		Вміст ланок мономерів у кополімері		Характеристика мікроструктури		R
Стирол	ММПДЕДФП	Стирол	ММПДЕДФП	$l_{\text{стирол}}$	$l_{\text{ММПДЕДФП}}$	
95.00	5.00	93.85	6.15	15.25	1.01	12.3
90.00	10.00	88.60	11.40	7.75	1.01	22.7
70.00	30.00	74.75	25.25	2.75	1.04	51.4
50.00	50.00	78.53	21.47	1.75	1.10	64.4
30.00	70.00	78.95	21.05	1.32	1.23	76.8
10.00	90.00	77.55	22.45	1.08	1.90	83.4

П р и м і т к и. l — кількість ланок мономеру в блоці; R — кількість блоків з однакових ланок на 100 ланок кополімеру.

ролу. Крім цього, з рис. 2 знаходимо, що на другій стадії кополімеризації константи швидкості (w_2) знаходяться на прямій лінії, що свідчить про вирівнювання реакції кополімеризації.

Розраховані за методом Файнемана–Росса [14] константи кополімеризації для системи стирол—ММПДЕДФП мають такі значення: $r_{\text{стирол}}$ 0.75, $r_{\text{ММПДЕДФП}}$ 0.1 і добуток $r_{\text{стирол}} \cdot r_{\text{ММПДЕДФП}}$ 0.075. Аналізуючи величини $r_{\text{стирол}} \cdot r_{\text{ММПДЕДФП}}$, можна зробити висновок, що така система схильна до утворення альтернатних, тобто чередуючих кополімерів.

Склад та мікроструктура синтезованих кополімерів встановлені за відомою методикою [15]. Середня довжина блоків та параметри блочності розраховувалися виходячи із даних про вміст мономерів у полімеризаційній суміші та відповідних констант кополімеризації (табл. 2).

Аналізуючи дані, наведені в табл. 2, знаходимо, що вміст ланок стиролу в кополімері у достатньо великій кількості спостерігається тільки у випадку великої кількості у вихідній суміші стиролу. За кількості стиролу, рівній 50, 30 і 10 % мол., не зважаючи на достатньо велике збільшення у вихідній суміші молекул ММПДЕДФП, кількість ланок ММПДЕДФП не перевищує 21.05—22.45 % мол. Отримані результати підтверджує діаграма складу бінарних кополімерів стирол—ММПДЕДФП (рис. 3).

З рівняння кополімеризації стиролу з ММПДЕДФП випливає, що утворення кополімеру відбувається внаслідок участі у реакції поліме-

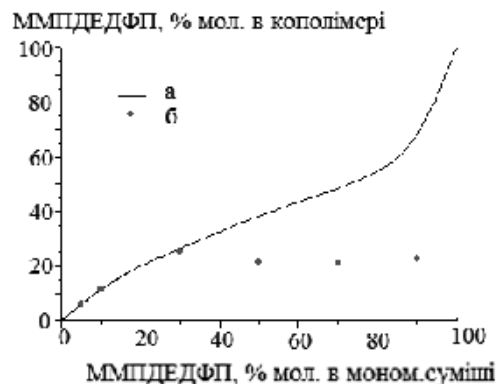


Рис. 3. Діаграма складу бінарних кополімерів стирол—ММПДЕДФП, отриманих кополімеризацією з використанням ДАК як ініціатора: 1 — теоретично розрахована залежність вмісту ланок ММПДЕДФП від початкової концентрації за формулою [14]; 2 — експериментально отримані результати.

ризації метакрилатних груп ММПДЕДФП зі збереженням епоксидних груп. Це вказує на те, що отримані кополімери повинні містити у своїй структурі вільні епоксидні групи. З метою встановлення кількості епоксидних груп у синтезованому кополімері в отриманому і очищеному за описаною вище методикою [12] продукті визначали їх вміст (результати наведені в табл. 3).

Як і слід було очікувати, чим більше у вихідній суміші ММПДЕДФП, тим більше епоксидних груп міститься у синтезованому кополімері. Присутність ланок ММПДЕДФП у такому кополімері також впливає і на в'язкість отримано-

Таблиця 3

Значення епоксидних чисел (е.ч.) у кополімерах

Вміст мономерів у вихідній суміші, % мол.		Е.ч., %
Стирол	ММПДЕДФП	
95	5	2.1
90	10	3.6
70	30	6.2
50	50	5.6
30	70	5.5
10	90	5.7

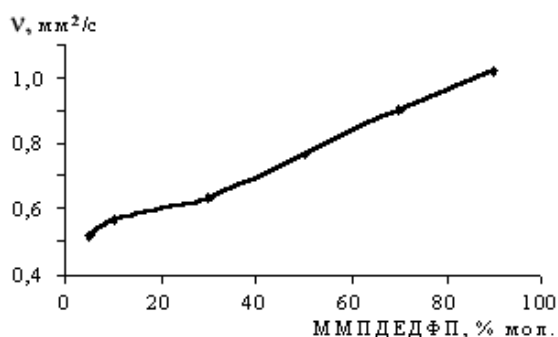
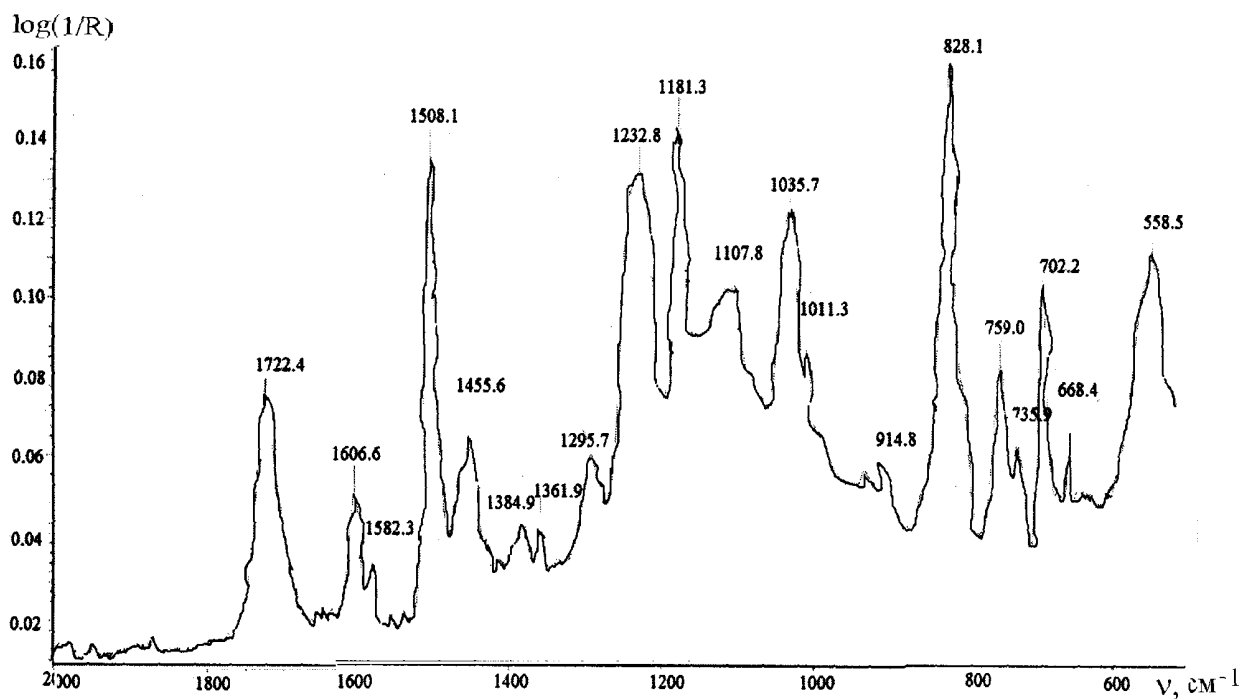


Рис. 4. Залежність в'язкості кополімеру від вмісту ММПДЕДФП у вихідній суміші.

Рис. 5. ІЧ-спектр кополімеру, отриманого за дослідом 6 (табл. 1), в області 2000—600 cm^{-1} .

го продукту (рис. 4). Результати, наведені на рисунку, вказують на те, що зростання вмісту ММПДЕДФП у вихідній суміші від 5 до 90 % мол. збільшує в'язкість отриманого кополімеру практично на $0.5 \text{ км}^2 \cdot \text{с}$.

Структура синтезованих кополімерів також підтверджена ІЧ-спектроскопічним методом. Для цього в областях пропускання $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ були зняті ІЧ-спектри синтезованих кополімерів (рис. 5 і 6).

З рис. 5 видно, що в кополімері знаходяться епоксидні групи, про що свідчить смуга поглинання при 914 см^{-1} , яка характеризує валентні коливання епоксидного кільця. Присутність фрагментів ММПДЕДФП у синтезованому кополімері доведена також смугами поглинання при 1722 і 1238 см^{-1} , які відносяться до карбонільної групи в естері та естерної смуги відповідно. Гідроксильні групи в кополімері характеризуються валентними коливаннями при 3446 см^{-1} (рис. 6), бензольне кільце, що міститься в ММПДЕДФП — смугою поглинання при 1606 см^{-1} (рис. 5), фрагмент $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ — дублетом гем-диметильних коливань при 1384 і 1361 см^{-1} . Фрагменти стиролу у синтезованому кополімері підтвержені смугами поглинання при 1582 і 1455 см^{-1} ,

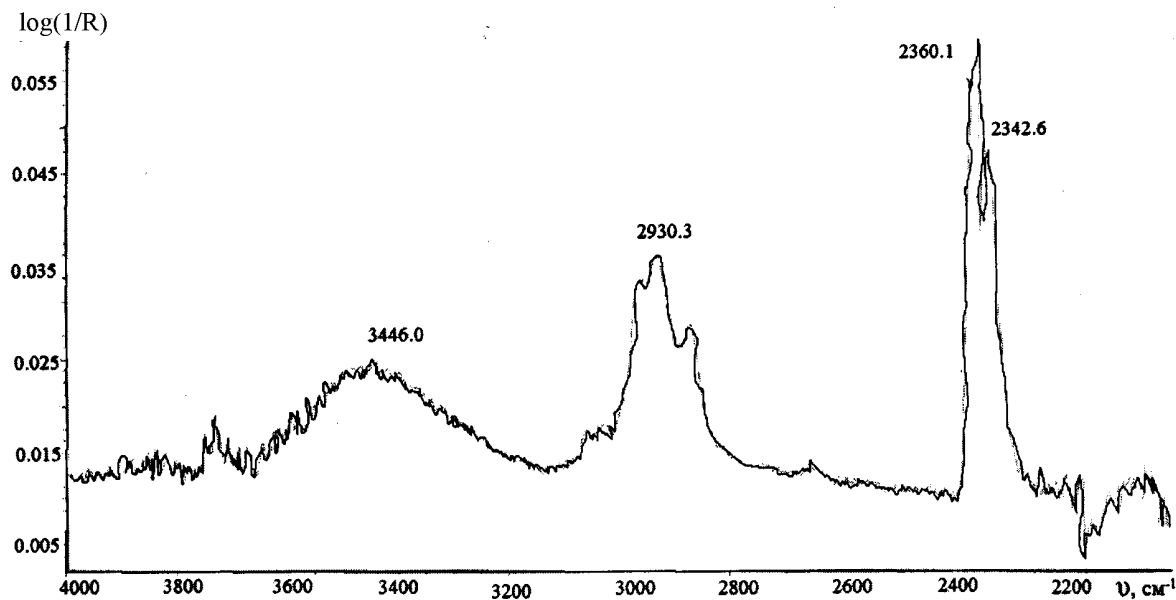


Рис. 6. ІЧ-спектр кополімеру, отриманого за дослідом 6 (табл. 1), в області 4000—2200 cm^{-1} .

які відносяться до валентних коливань бензольного кільця у стиролі.

ВИСНОВКИ. З використанням монометакрилатної похідної дигліциділового етеру діоксидифенілпропану (ММПДЕДФП) вивчена його кополімеризація зі стиролом (СТ) у середовищі толуолу у присутності як ініціатору динітрилу азо-біс-ізомасяної кислоти. За температури 333 К та різного співвідношення ММПДЕДФП : СТ розраховані дві швидкості реакції кополімеризації. Встановлено, що чим більше кількість ММПДЕДФП у вихідній суміші, тим вище конверсія мономерів та швидкість реакції кополімеризації. При кополімеризації утворюються альтернатні (чередуючі) кополімери. Встановлено, що у випадку вмісту у вихідній суміші до 50 % мол. кількість ланок ММПДЕДФП у синтезованому кополімері не перевищує 21.05—22.45 % мол. Структура та вміст епоксидних груп в отриманих кополімерах підтверджена ІЧ-спектроскопічними та хімічними методами дослідження.

РЕЗЮМЕ. Изучена реакция сополимеризации монометакрилатной производной диглицидилового эфира диоксидифенилпропана и стирола при температуре 333 К в среде толуола с использованием в качестве инициатора динитрила азо-бис-изомасяной кислоты, с различным мольным соотношением исходных мономеров. Установлены скорости реак-

ции, рассчитаны константы сополимеризации, состав и микроструктура синтезованных сополимеров. Их структура подтверждена химическими и ИК-спектроскопическими методами исследования.

SUMMARY. The copolymerization reaction with styrene monomethacrylate derivative of diglycidyl ether dioxydiphenylpropane has been studied at 333 K and different molar ratio of the initial monomers in toluene medium using azo-bis-iso-butyric acid as an initiator. The reaction rates have been determined and copolymerization constants have been calculated. The composition and microstructure of the synthesized copolymers were confirmed by chemical and IR-spectral methods.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Specialty Monomers and Polymers: Synthesis, Properties, and Applications* / Eds. K.O.Havelka, Ch.L.McCormick. -New York: Amer. Chem. Soc., 2000. -P. 254.
2. Ryuzo Asami, Mikio Takaki, Yasuyuki Moriyama // *Polymer Bull.* -1986. -16, № 2-3. -P. 125—130.
3. Ryuzo Asami, Mikio Takaki // *Die Makromolekulare Chemie.* -1985. -12, № 12. -P. 163—173.
4. Xiaoshu Dai, Xi Chen, Laura Yang et al. // *Acta biomaterialia.* -2011. -7(5). -P. 1965—1972.
5. *Pat. US 4,983,689, Current International Class: C08G 63/00; C08G 63/08; C08G 63/664; C08G 063/08; C08F 218/02.* -Publ. 8.01.1991.
6. *Pat. US 4,496,692, Current International Class: C08L 27/00; C08L 27/22; C08L 27/06; C08F 259/04; C08F 259/00.* -Publ. 29.01.1985.

7. *Nicolson P.C., Vogt J.* // *Biomaterials.* -2001. -**22**, № 24. -P. 3273—3283.
8. *US Pat. Appl. 20100047550. International Class: B32B 3/26 20060101 B32B003/26; C08J 9/16 20060101 C08J009/16.* -Publ. 25.02.2010.
9. *Percee V., Rinaldi P.L., Auman B. C.* // *Polymer Bull.* -1983. -**10**, № 5–6. -P. 215—222.
10. *Jatsyshyn O., Astakhova O., Shyshchak O. et al.* // *Chemistry and Chem. Technol.* -2013. -**7**, № 1. -P. 73—77.
11. *Братичак М.М., Яцишин О.І., Кочубей В.В.* // *Укр. хим. журн.* -2012. -**78**, № 11. -С. 20—28.
12. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* *Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений.* -Л.: Химия, 1972.
13. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения.* -М.: Наука, 1974.
14. *Алфрей Т., Борер Дж.* *Сополимеризация* / Пер. с англ. Г.Марк. -М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
15. *Зильберман Е.Н.* // *Высокомолекуляр. соединения.* -1979. -**21Б**, № 1. -С. 33—36.

Національний університет
„Львівська політехніка”

Надійшла 02.03.2015