

УДК 66.095.26+678.62

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННОГО СЛОЖНОГО
ЭФИРА НОВОЛАЧНОЙ СМОЛЫ СО СТИРОЛОМ

А. Я. Цыбулько, Т. Э. Липатова, Ю. С. Липатов

В предыдущей работе нами было описано получение сложного эфира новолачной смолы и метакриловой кислоты и установлена возможность его радикальной полимеризации и сополимеризации с винильными мономерами. Исследование таких реакций представляет интерес как с практической точки зрения, так как эти реакции приводят к получению продуктов, способных к отверждению, так и с теоретической, поскольку сополимеризация с участием олигомерных соединений имеет свою специфику [1]. Целью настоящей работы являлось детальное изучение сополимеризации сложного эфира новолачной смолы со стиролом, изучение физико-химических свойств сополимеров, а также выяснение механизма реакции и реакционной способности веществ, участвующих в реакции.

Сополимеризацию проводили в растворе в диметилформамиде, в атмосфере азота, в стеклянных запаянных ампулах. Получение модифицированного новолака описано ранее [1]. Стирол очищали по методике, описанной в работе [2]; перед введением в раствор модифицированной новолачной смолы стирол перековденсировали в вакууме на холоду.

Диметилформамид (ДМФА) сушили сульфатом натрия и перегоняли (т. кип. $153^{\circ}/760$ мм, n_D^{20} 1,4258).

Сополимеризацию вели 10 час. при 70° , затем ампулы оставляли на 14 час. при комнатной температуре и снова нагревали 10 час. при 70° и т. д. Суммарное время реакции при 70° составило 30 час.

В качестве инициатора применяли динитрил азодинизомасляной кислоты в количестве 2% к общему весу мономеров.

Для выделения сополимера содержимое ампулы выливали в бензол, в котором осаждался полученный сополимер модифицированного новолака и стирола.

В связи с тем, что весовые количества остатка после выпаривания бензола были невелики (порядка 5% от общего выхода), мы его не исследовали. Только в одном опыте количество осадка составило 25% от общего выхода полимера; об этом опыте будет сказано ниже. Нерастворимый в бензоле сополимер модифицированного новолака и стирола не содержал примесей растворимого в бензоле сополимера, так как количество экстрагируемых веществ после экстракции бензолом равно нулю.

В опытах, где содержание стирола в исходной смеси было большим (молярные отношения стирола и модифицированного новолака 4:1 и 10:1, см. опыты 6 и 7, табл. 1), вся реакционная масса растворялась в бензоле. Чтобы убедиться, что этот растворимый в бензоле продукт не представляет собой механической смеси модифицированного новолака и полистирола, мы провели турбидиметрическое титрование продуктов, полученных из опытов с большим содержанием стирола в исходной смеси. Турбидиметрическое титрование проводили по методике [3]. В качестве растворителя был применен ДМФА, в качестве осадителя — дистиллированная вода, которую приливали при помощи микробюретки, обеспечивающей точность отсчета 0,02 мл при начальном объеме раствора 20 мл.

На рис. 1 приведены кривые турбидиметрического титрования сополимера стирола и модифицированного новолака (содержание стирола в сополимере 54 мол.%) и механической смеси модифицированного новолака и полистирола при том же соотношении компонентов.

Таблица 1

Сополимеризация модифицированного новолака со стиролом					
Опыт, №	Содержание стирола, мол. %		Бромное число		Прореагировало двойных связей, %
	исходное	в сополимере	найдено	вычислено *	
11	17,4	10,5	58,09	61,35	5,3
10	21,2	11,25	57,95	60,55	4,3
3	25,3	13	57,12	59,65	4,2
2	35,5	16	56,5	58,09	2,8
1	51,5	17,25	55,25	57,44	3,8
4	67,8	29,5	48,07	50,74	5,3
5	76,2	37,5	44,4	46,31	4,1
6	80,9	54	29,25	31,69	7,5
7	93,3	89	12,15	14,58	16,7

* Вычислено на основании бромного числа модифицированного новолака и составов сополимеров.

Из рассмотрения кривых титрования следует, что в случае механической смеси модифицированной новолачной смолы и полистирола кривая (1) имеет два ярко выраженных изгиба, отвечающих выделению из раствора независимо друг от друга полистирола и модифицированного новолака. Кривая турбидиметрического титрования (2) для продукта сополимеризации имеет монотонный характер с одним изгибом, отвечающим однокомпонентной системе.

Ход кривых турбидиметрического титрования сополимера, содержащего 89 мол. % стирола, и механической смеси полистирола и модифицированного новолака с таким же содержанием стирола аналогичен ходу кривых, представленных на рис. 1.

Кривая турбидиметрического титрования продуктов сополимеризации для опыта с избытком модифицированного новолака в исходной смеси (5 : 1, см. опыт 11, табл. 1) имеет такой же вид, как кривая 2, рис. 1. Следовательно, здесь мы тоже имеем однокомпонентную систему. Сополимеры стирола и модифицированного новолака высушивали до постоянного веса в вакууме. Были определены их составы (методом ИК-спектроскопии [4]), бромные числа и рассчитаны константы сополимеризации. Был определен состав осадка, количество которого было равно после упаривания бензола 25 % от общего выхода полимера (см. выше). В нем содержалось 60,5 % стирола. При расчете констант сополимеризации был принят во внимание только состав сополимера, который не растворяется в бензоле.

Для снятия ИК-спектров порошок сополимера спрессовывали в виде пластинок с КВг, концентрация полимера в смеси составляла 2 %. Прессование проводили в стандартных условиях при кратковременном нагревании до 80°. В качестве полос поглощения, по которым вели расчет состава

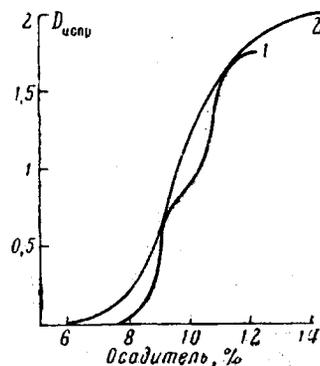


Рис. 1. Турбидиметрическое титрование:

1 — механическая смесь модифицированного новолака и стирола (0,01%-ный раствор).
2 — сополимер, содержащий 54 мол. % стирола (0,05%-ный раствор)

сополимера, были выбраны следующие: 1735 см^{-1} (валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$) для модифицированного новолака и 760 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания CH) для ароматических соединений [5].

Для определения бромных чисел навески сополимеров (0,04 г) растворяли в 5 мл ДМФА, затем добавляли по 10 мл раствора Кауффмана. После выдержки в течение 24 час. в темноте приливали по 10 мл 10%-ного раствора КJ; выделившийся йод оттитровывали 0,1 н. раствором тиосульфата.

Результаты опытов по сополимеризации сведены в табл. 1, где указаны соотношения мономеров в исходной смеси и характеристики сополимеров.

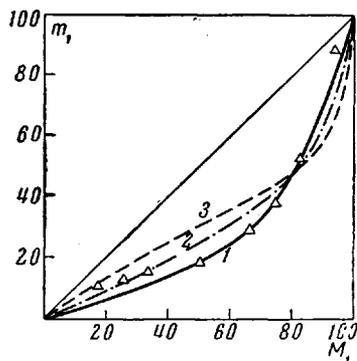


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси:

1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая кривая для $r_1 = 0,1$; $r_2 = 2,76$; 3 — то же, $r_1 = 0,04$, $r_2 = 1,44$. M_1 — содержание стирола в исходной смеси, мол.%; m_2 — содержание стирола в сополимере, мол.%

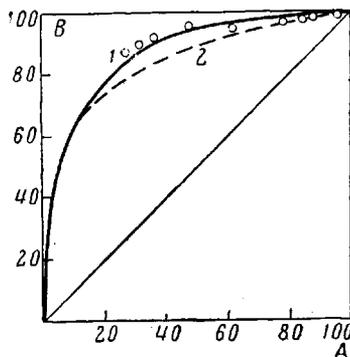


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси, рассчитанная с учетом непрореагировавших двойных связей эфира новолака:

1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая кривая для $r_1' = 7,6$, $r_2' = 0$; А — содержание двойных связей стирола в исходной смеси, мол.%; В — двойные связи стирола, вошедшие в сополимер, мол.%

По приближенному уравнению Абкина и Медведева [6] были рассчитаны константы сополимеризации для модифицированного новолака и стирола. Полученные константы равны: $r_1 = 0,1$ (стирол) и $r_2 = 2,76$ (модифицированный новолак). Составы сополимеров и исходных смесей рассчитаны исходя из молекулярного веса стирола и основного звена цепи модифицированного новолака.

Константы сополимеризации, рассчитанные по интегральному уравнению составов сополимеров Майо и Льюиса [7], оказались равны: $r_1 = 0,04$ (стирол), $r_2 = 1,44$ (новолак).

На основании полученных констант сополимеризации по дифференциальному уравнению составов были рассчитаны теоретические кривые зависимости состава сополимера от состава исходной смеси.

Обе теоретические кривые, а также экспериментальная кривая зависимости состава сополимера от состава исходной смеси приведены на рис. 2. Поскольку кривая 2, рассчитанная на основании констант $r_1 = 0,1$ и $r_2 = 2,76$, ближе к экспериментальной кривой, то мы считаем эти константы более достоверными для характеристики системы модифицированный новолак — стирол. На основании этих констант сополимеризации можно заранее выбрать состав исходной смеси для получения сополимера заданного состава.

Из констант сополимеризации следует, что модифицированный новолак является более реакционноспособным в сополимеризации со стиролом. Но эти данные не отражают истинной относительной активности мономеров

при сополимеризации, потому что они были определены без учета особенности данной системы мономеров.

При сополимеризации ненасыщенного эфира новолачной смолы со стиролом, когда одним из компонентов является олигомер, содержащий ряд двойных связей, условия реакции будут иные, чем при обычной винильной полимеризации. В ходе полимеризации часть двойных связей в молекуле модифицированного новолака оказывается блокированной и не участвует в сополимеризации; они переходят в сополимер без изменения.

Необходимо учитывать эти особенности при определении истинной реакционной способности двойных связей компонентов, участвующих в

Таблица 2

Данные о количестве двойных связей эфира новолака, перешедших в сополимер (в молях) при разных составах исходной смеси

Опыт, №	Исходная смесь		Сополимер	
	стирол	фир новолака	стирол	эфир новолака
11	0,183	0,497	0,015	0,473
10	0,240	0,526	0,085	0,506
3	0,452	0,789	0,156	0,762
2	0,595	0,658	0,311	0,645
1	1,190	0,700	0,835	0,682
4	1,600	0,438	1,200	0,423
5	1,786	0,331	1,4709	0,322
6	1,900	0,262	1,208	0,249
7	2,083	0,087	1,176	0,082

реакции, и вводить поправку на непрореагировавшие двойные связи модифицированного новолака. С учетом этих особенностей рассчитывали константы сополимеризации для ненасыщенных полиэфиров с винильными мономерами в работах [8].

Для определения количества двойных связей эфира новолака, принявших участие в реакции, необходимо было найти количество двойных связей в сополимерах модифицированного новолака со стиролом. Это число определяли, исходя из бромных чисел и составов сополимеров. Действительно, все бромлирующиеся двойные связи в сополимерах — это непрореагировавшие двойные связи модифицированного новолака.

Была рассчитана зависимость состава сополимера от состава исходной смеси с учетом истинного числа двойных связей, принимающих участие в реакции.

На рис. 3 приведена кривая (1), отражающая эту зависимость.

На основании полученных данных о числе двойных связей, принявших участие в реакции, были рассчитаны новые константы сополимеризации стирола r_1' и модифицированного новолака r_2' .

Так как глубина превращения (исходя из прореагировавших двойных связей стирола и модифицированного новолака) невелика, то мы воспользовались приближенным уравнением Абкина и Медведова для расчета констант сополимеризации. Константы сополимеризации, найденные по этому уравнению, равны $r_1' = 7,6$ (стирол), $r_2' = 0$ (модифицированный новолак). Данные для расчета констант сополимеризации помещены в табл. 2.

На основании констант сополимеризации по дифференциальному уравнению составов была рассчитана теоретическая кривая зависимости состава сополимера от состава исходной смеси (кривая 2* на рис. 3). Ход этой кривой удовлетворительно согласуется с ходом кривой, построенной по экспериментальным точкам.

Для мономеров метилметакрилата и стирола имеющиеся в литературе [7] относительные активности при сополимеризации близки: $r_1 =$

$= 0,46 \pm 0,026$ (метилметакрилат); $r_2 = 0,52 \pm 0,026$ (стирол). Понижение активности метилметакриловой группы в модифицированном новولاке в реакции сополимеризации со стиролом связано, по-видимому, со стерическими препятствиями, возникающими в процессе полимеризации.

Так как константа сополимеризации для модифицированного новولاка равна нулю, то практически имеет место прививка полистирола на модифицированный новولاк в результате сополимеризации.

Таблица 3

Количество цепей полистирола, приходящееся на 100 звеньев эфира новولاка, и их длина

Опыт, №	Число цепей полистирола на 100 звеньев эфира новولاка	Число молекул полистирола на 100 звеньев эфира новولاка	Число молекул стирол в цепи	Опыт, №	Число цепей полистирола на 100 звеньев эфира новولاка	Число молекул полистирола на 100 звеньев эфира новولاка	Число молекул стирол в цепи
11	3,1	12	4	4	2,9	42	14
10	2,5	12,6	5	5	2,4	60	25
3	2,5	15	6	6	4,4	117	26,5
2	1,6	19	12	7	9,8	809	82,6
1	2,2	20,8	9,5				

Исходя из того, что нам известна степень этерификации гидроксильных групп новولاка (58,8%) и доля прореагировавших двойных связей модифицированного новولاка m , мы можем рассчитать число цепей полистирола n , привитых к 100 звеньям модифицированного новولاка.

Результаты расчетов приведены в табл. 3, откуда видно, что рассчитанное число цепей полистирола, привитых к 100 звеньям модифицированного новولاка, невелико (1,6—9,8).

Вычисленный молекулярный вес привитых полистирольных цепей равен 500—8300 в зависимости от состава исходной смеси.

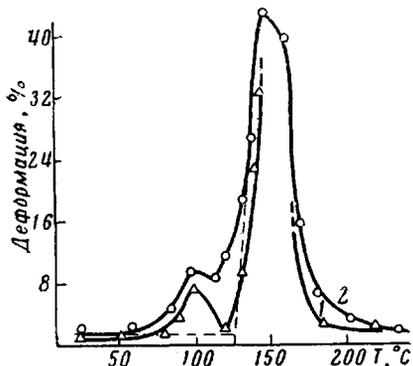


Рис. 4

Рис. 4. Типичные термомеханические кривые сополимеров модифицированного новولاка и стирол:

1 — термомеханическая кривая сополимера, содержащего 16% стирол; 2 — термомеханическая кривая сополимера, содержащего 29,5% стирол

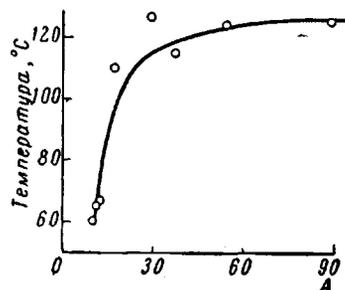


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость температуры текучести от состава сополимеров.

A — содержание стирол в сополимере, мол. %

Вследствие разной длины стирольных цепей сополимеры должны характеризоваться разными свойствами.

В предыдущей работе [1] термомеханическим методом и методом экстракции нами установлено, что в результате термической полимеризации модифицированного новولاка образуется полимер трехмерной структуры. Термомеханические исследования были нами распространены на сополи-

меры модифицированного новолака со стиролом с целью выяснения влияния состава и строения сополимеров на их механические свойства. Образцы для термомеханических исследований готовили так же, как в работе [1]. Типичные термомеханические кривые приведены на рис. 4.

Изучив полученные термомеханические кривые для сополимеров модифицированного новолака со стиролом, можно сделать вывод о том, что у сополимеров, так же как и у чистого модифицированного новолака, в области температур 130—160° происходит отверждение образцов.

Как видно из рис. 4, полимеризация начинается при температурах, когда ясно выражено вязко-текучее состояние смолы. В результате начавшейся химической реакции резко возрастает вязкость системы и сильно уменьшается деформируемость образца.

Для сополимеров с содержанием стирола 10,5—17,25% наблюдается резко выраженное течение в области температур 130—160°. Для сополимеров с содержанием стирола 29,5—89% такого резко выраженного течения не наблюдается. По-видимому, это связано с тем, что в последнем случае в результате сополимеризации получается разветвленный полимер, который легче образует сетчатую структуру.

При термической полимеризации, вероятно, происходят частые сшивки цепей новолачной смолы, что подтверждается малыми величинами деформируемости образцов.

Мы проследили зависимость температуры текучести от состава сополимера. Температуру текучести определяли как точку пересечения касательных, одна из которых проведена к прямолинейному участку кривой, характеризующему упругую деформацию, другая — к прямолинейному участку кривой, характеризующему вязкое течение. Кривая, отражающая зависимость температуры текучести от состава сополимера, представлена на рис. 5.

Небольшие количества стирола (до 16%) в сополимере приводят к резкому возрастанию текучести. Начиная с 30% стирола в сополимере возрастание температуры текучести невелико. Тот факт, что небольшие количества привитого полистирола оказывают значительное влияние на температуру текучести сополимеров, также говорит в пользу того, что фактически идет прививка полистирола к новолачной смоле. В случае статистического характера сополимеризации небольшие количества второго мономера, вошедшего в цепь, не оказывают такого резкого влияния на свойства сополимеров.

Выводы

1. Установлено, что при сополимеризации модифицированной новолачной смолы (сложного эфира новолака и метакриловой кислоты) со стиролом образуются привитые сополимеры полистирола к олигомерным молекулам с частотой разветвлений, зависящей от состава реакционной смеси.

2. Рассчитаны истинные реакционные способности двойных связей стирола и модифицированного новолака в реакции сополимеризации. Высказано предположение о том, что низкая реакционная способность метакрилатных групп в модифицированном новолаке объясняется стерическими факторами, оказывающими влияние на процесс полимеризации.

3. Исследованы термомеханические свойства привитых сополимеров и установлено, что сополимеры способны к отверждению при нагревании. Показано, что небольшие количества привитого к модифицированному новолаку полистирола оказывают сильное влияние на температуру текучести.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, А. Я. Цыбулько, Т. Э. Липатова, *Высокомолек. соед.*, 6, 1055, 1964.
2. Т. Э. Липатова, И. С. Скорынина, Ю. С. Липатов, *Сб. Адгезия полимеров*, Изд. АН СССР, 1963, стр. 123.
3. В. А. Каргин, Н. А. Платъ, А. С. Добрынина, *Коллоидн. ж.*, 20, 332, 1958.
4. Т. Э. Липатова, *Диссертация*, 1954.
5. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры молекул*, Изд. иностр. лит., 1957.
6. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, *Ж. физ. химии*, 21, 1269, 1947.
7. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, *Сополимеризация*, Изд. иностр. лит., 1953.
8. А. В. Токарев, С. С. Спасский, *Ж. физ. химии*, 33, 554, 1959; И. А. Алексеева, С. С. Спасский, *Высокомолекул. соед.*, 2, 1645, 1960.

COPOLYMERIZATION OF AN UNSATURATED NOVOLAC ESTER RESIN WITH STYRENE

A. Ja. Tsybul'ko, T. E. Lipatova, Yu. S. Lipatov

Summary

The copolymerization of an ester of novolac resin and methacrylic acid with styrene has been investigated. Based on the dependence of the copolymer compositions, as determined by IR spectroscopy and chemical analysis, on the reactant ratios it has been established that in the course of the polymerization some part of the novolac double bonds are blocked and do not take part in the reaction. The reactivity ratios calculated with account of the unreacted double bonds are r_1 (styrene) = 7.6; r_2 (modified novolac) = 0. The r_1 and r_2 values lead to the conclusion that the copolymers may be regarded as graft polymers of styrene onto oligomeric novolac. A calculation of the number of polystyrene branches showed it to vary from 1.6 to 9.8 per 100 novolac units depending on the composition of the initial mixture, the chain lengths corresponding to molecular weights of 500 to 8000. It was found by thermomechanical study that the flow temperature increases sharply already at low styrene content, the change becoming insignificant when the latter becomes more than 30%. On heating, all copolymers pass over to the three-dimensional nonfusible state.