

УДК 541.64:547(538.141+431)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ
n-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА
И 2-МЕТИЛ-4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА СО СТИРОЛОМ

С. М. Алиев, М. Р. Байрамов, С. А. Алиев,
И. К. Аллахвердиеv

Статья посвящена исследованию сополимеризации глицидиловых эфиров (ГЭ) *n*-изопропенилфенола (ПИФ) и 2-метил-4-изопропенилфенола со стиролом в блоке в присутствии перекиси трет.бутила и динитрила азоизомасляной кислоты. Приведены константы сополимеризации. Изучены состав и структура синтезированных сополимеров с помощью ИК-спектроскопии, ДТГ, ТГА и рентгенодифрактометрического анализа. Установлено, что звенья ГЭ ПИФ оказывают пластифицирующее влияние на их сополимеры.

Работа посвящена изучению свободно-радикальной сополимеризации новых полифункциональных мономеров глицидиловых эфиров (ГЭ) *n*-изопропенилфенола (ПИФ) и 2-метил-4-изопропенилфенола (МИФ) со стиролом.

Объекты и методы исследования

Синтез ПИФ и МИФ осуществляли гомогенно-катализитическим крекингом бисфенола и бисортокрезола [1]. ГЭ изопропенилфенолов (ИФ) синтезированы взаимодействием соответствующих ИФ с эпихлоргидрином по методике [2, 3]. Мономеры были очищены по общепринятым методикам и имели следующие константы: ГЭ-ПИФ — т. кип. 118–120°/0,8 мм; т. пл. 45°; ГЭ-МИФ — n_D^{20} 1,5508; d_4^{20} 1,0390; т. кип. 125–126°/0,8 мм. Стирол — n_D^{20} 1,5462; d_4^{20} 0,9060, т. кип. 25,5°/5 мм; степень чистоты 99,95%.

Сополимеризацию ГЭ-ПИФ и ГЭ-МИФ со стиролом проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 80° и перекиси трет.бутила (ПТБ) при 120 и 140°. Мономеры и инициатор помещали в ампулы, дегазировали трехкратным замораживанием и оттаиванием в вакууме, систему продували очищенным аргоном, после чего ампулу запаивали и помещали в ультратермостат. Очистку полученных продуктов от непрореагировавших мономеров производили осаждением из бензольного раствора в метанол.

ИК-спектры сополимеров снимали в виде пленки на пластинке KRS-5 (TlBr-TlI) на спектрофотометре ИКС-22 в областях 4000–700 cm^{-1} .

Для синтезированных сополимеров определяли приведенную вязкость их 0,5%-ного раствора в бензоле: оценивали температуры размягчения, каплепадения, твердость по Бринеллю, адгезионную (на сдвиг) электрическую прочность покрытия на металле и индекс расплава (при 200° и нагрузке 5 кг). ДТА и ТГ проводили на дифрактометре системы Паулик – Паулик – Эрдеи в атмосфере воздуха. Нагревание образцов вели со скоростью 4 град/мин. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии. Константы сополимеризации вычисляли по методу Файнемана – Росса [4].

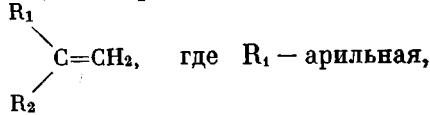
Результаты и их обсуждение

ГЭ-ИФ при 80–140° в течение 30 час. не гомополимеризуются и не участвуют в других превращениях. В этом отношении они ведут себя аналогично α -метилстиролу и его замещенным в ядре производным. Следова-

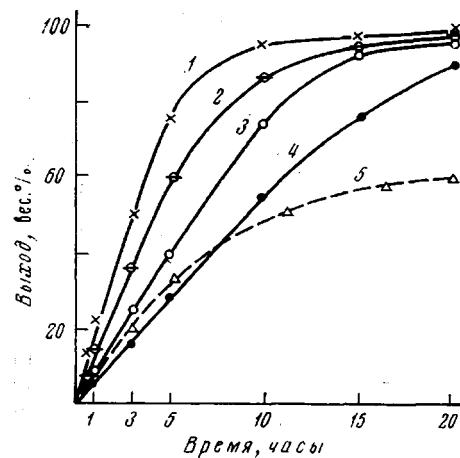
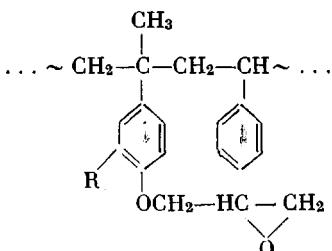
тельно, сополимеры, полученные при 140° и ниже, в силу отсутствия гомополимеризации ГЭ-ИФ не содержат гомополимеров последних.

В ИК-спектрах сополимеров обнаруживаются интенсивные полосы $1250, 916, 860 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к симметричному и асимметричному валентным колебаниям эпоксидного кольца; частота 1490 см^{-1} характерна для скелетного колебания бензольного кольца в стирольном звене. Полосы

поглощения $1630, 890 \text{ см}^{-1}$ (группы



R_2 — метильная группы) отсутствуют в сополимерах. Соотношение оптических плотностей полос поглощения в области 1250 и 1510 см^{-1} при переходе от мономера к сополимеру не меняется. Эти данные свидетельствуют о том, что сополимеризация протекает исключительно по этиленовой связи, и строение синтезированных сополимеров можно представить следующим образом:



Влияние количества и природы инициатора на кинетику сополимеризации:

1—4 — ПТБ; 5 — ДАК; 1 — 1,0; 2 — 0,5; 3, 5 — 0,2; 4 — 0,1 вес. %

Процесс иллюстрируется данными рисунка. С увеличением концентрации ПТБ до 1,0 вес. % скорость конверсии при сополимеризации ГЭ-ПИФ: стирол = 1 : 2 (мол.) возрастает. При указанном начальном составе сополимеризация завершается в основном за 20 час. При использовании в качестве инициатора ПТБ скорость сополимеризации выше, чем при применении ДАК, а скорость термической сополимеризации еще ниже. Повышение концентрации стирола в мономерной смеси также ускоряет процесс. Интенсивный рост выхода сополимеров по времени несколько замедляется в более поздних стадиях процесса, и образующиеся в начальной стадии процесса сополимеры характеризуются несколько пониженной температурой размягчения и η_{sp} , чем сополимеры, полученные на более поздних стадиях.

Сополимеры представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, ацетоне, пиридине, диоксане, не растворимы в спиртах и гептане. Все образцы сополимеров имеют аморфную структуру.

Результаты фракционирования и структурирования сополимеров показали отсутствие в них гомополимеров.

Для определения констант сополимеризации ГЭ-ПИФ (M_2) и стирола (M_1) проводили опыты при продолжительности реакции, обеспечивающей малую конверсию (~5%) мономеров. Состав полученных сополимеров (табл. 1) определяли, исходя из значений оптических плотностей полос поглощения монозамещенного бензольного кольца (1490 см^{-1}) и окисного

Таблица 1

Состав исходной смеси ($M_1 : M_2$) и сополимера ($m_1 : m_2$) соответственно (мол. доли)

M_1	M_2	m_1	m_2
0,09	0,91	0,59	0,41
0,67	0,33	0,85	0,15
0,83	0,17	0,91	0,09
0,91	0,09	0,94	0,00

Таблица 2

Результаты ТГА сополимеров ГЭ-ПИФ и стирола

ГЭ-ПИФ : стирол (мол.)	Т. начала потери веса, °C	Потери веса при 300°, вес. %
1 : 2	236	9,0
1 : 5	260	8,0
1 : 30	285	6,5

Таблица 3

Характеристика сополимеров ГЭ-ПИФ — стирол и ГЭ-МИФ — стирол (120°, инициатора ПТБ — 0,2 вес. % от смеси мономеров, 20 час.)

M_1	M_2	$M_1 : M_2$ (мол.)	$\eta_{\text{пр}}$ (0,5%-рас- твора в бензоле)	T_c , °C	Т. капле- падения, °C	Индекс расплава, с/10 мин	Электри- ческая прочность, кв/мм	Адгезион- ная проч- ность, кГ/см²
ГЭ-ПИФ	Стирол	1 : 2	0,53	96	225	80,11	20,9	33,3
	"	1 : 5	0,60	98	231	72,63	23,5	49,0
ГЭ-МИФ	"	1 : 10	0,89	104	235	65,04	24,0	41,7
	"	1 : 2	0,58	94	223	78,44	21,3	35,4
"	"	1 : 30	1,18	108	242	55,00	20,0	19,7
Полистирол		0 : 1	1,30	112	244	54,00	24,5	16,2

кольца (1250 cm^{-1}) с использованием заранее построенной градуировочной кривой зависимости соотношения оптических плотностей D_{1490}/D_{1250} от соотношения звеньев стирола и ГЭ-ПИФ в сополимерах, которые были синтезированы в условиях, обеспечивающих полную конверсию мономеров. Были найдены следующие константы совместной полимеризации: $r_1 = -2,42 \mp 0,78$; $r_2 \approx 0,00$.

Температура начала потери веса сополимеров (табл. 2) зависит от соотношения в них разнотипных мономерных звеньев и увеличивается с увеличением стирольных звеньев в макромолекуле. При 300° потеря веса в зависимости от состава колеблется в пределах от 6,5 до 9,0 вес. %. Относительно низкая температура начала разложения и повышенная потеря веса при 300° у сополимеров с большим содержанием ГЭ-ПИФ, видимо, связана с их термическим структурированием (в условиях анализа) и с выделением летучих продуктов (H_2O и т. д.).

Характеристики сополимеров, содержащих различные количества звеньев ГЭ-ИФ, приведены в табл. 3. Для сравнения приводится характеристика полистирола, полученного в идентичных условиях. Как видно, по мере увеличения содержания ГЭ-ИФ в сополимере снижается температура стеклования, каплепадения и $\eta_{\text{пр}}$; снижается также твердость, а индекс расплава растет, что свидетельствует о пластифицирующем влиянии звеньев ГЭ-ИФ в цепи сополимера. Адгезионная прочность сополимеров к стали достигает максимального значения (49 кГ/см^2) при соотношении ГЭ-ПИФ : стирол = 1 : 5 (мол.). Электрическая прочность сополимеров приближается к электропрочности полистирола ($24,5 \text{ кв/мм}$).

Институт нефтехимических процессов
АН АзербССР

Поступила в редакцию
2 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Исмайлова, С. М. Алиев, М. Р. Байрамов, Азерб. химич. ж., 1967, № 5, 56.
2. Р. Г. Исмайлова, С. М. Алиев, М. Р. Байрамов, И. К. Аллахвердиев, Азерб. химич. ж., 1969, № 4, 8.
3. С. М. Алиев, М. Р. Байрамов, С. А. Алиев, М. А. Аббасов, Ж. органич. химии, 8, 561, 1972.
4. M. Fineman, F. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.