

УДК 541.64:547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА
n-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА СО СТИРОЛОМ

Алиев С. М., Байрамов М. Р., Ибрагимова М. Д.

Исследована сополимеризация аллилового эфира *n*-изопропенилфенола со стиролом в блоке в присутствии перекиси трет. бутила. Показано, что в зависимости от условий сополимеризация протекает по изопропенильной группе с образованием сополимера, содержащего реакционноспособную аллильную группу. Термическая обработка последнего позволяет получить сетчатые полимеры. Определены физико-механические свойства синтезированных сополимеров до и после термической обработки. Установлено, что увеличение количества звеньев аллилового эфира *n*-изопропенилфенола в сополимере способствует повышению эластичности, ударопрочности, свето- и термостойкости.

Интерес к полифункциональным мономерам, активности функциональных групп которых существенно различаются, обусловлен тем, что полимеризация и сополимеризация их позволяет получить реакционноспособные олигомеры и полимеры, способные к дальнейшим химическим превращениям, включая структурирование под действием тепла и УФ-лучей.

В настоящей статье изложены результаты исследования сополимеризации аллилового эфира *n*-изопропенилфенола (I) со стиролом в блоке в присутствии инициатора перекиси трет. бутила (ПТБ).

Известно, что эфиры аллилфенола не способны к гомополимеризации и сополимеризации с виниловыми мономерами в присутствии свободнорадикальных инициаторов, хотя они могут быть превращены в олигомеры в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса [1].

Соединение I является новым полифункциональным мономером, сополимеризация которого по изопропенильной группе позволяет получить со-олигомеры и полимеры, содержащие реакционноспособную аллильную группу. Установлено, что введение звеньев I в полимерную цепь ПС повышает его ударопрочность, термостойкость, устойчивость против окислительной деструкции и старения в условиях искусственной погоды.

Синтез исходного *n*-изопропенилфенола осуществляли крекингом [2] продукта кислотной конденсации фенола и ацетона, который в основном состоит из 2,2-дифенил-4,4'-диоксипропана (98%). Соединение I синтезировано этерификацией *n*-изопропенилфенола аллилхлоридом в спирте в присутствии NaOH. Структура синтезированного соединения I доказана с помощью ЯМР-, ИК- и масс-спектральных анализов. Свежепергнанийный продукт I имел следующие константы: т. кип. 78°/0,5 tor, n_{D}^{20} 1,5510, d_{4}^{20} 0,9826 g/cm³. Степень чистоты по хроматографическим данным (хроматограф Перкин – Элмер-452, жидкая фаза – силиконовое масло на хромосорбе, длина колонки 2 м, температура колонки 160°) составляет 99%. Стирол после очистки и перегонки имел следующие константы: т. кип. 25,5°/5 tor, n_{D}^{20} 1,5462, d_{4}^{20} 0,9060 g/cm³. Степень чистоты 99,8%.

Сополимеризацию соединения I со стиролом проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона в присутствии инициатора ПТБ. С целью очистки от мономеров полученные сополимеры высаждали из бензольного раствора в метанол.

Синтезированные сополимеры охарактеризованы приведенной вязкостью (0,5%-ного раствора в бензоле), твердостью (прибор М-3 и по Вика), эластичностью (шкала ШГ-1), прочностью на удар (прибор У-1А), адгезионной прочностью на сдвиг (РМИ-5) и индексом расплава (при 230° и нагрузке 1,2 кГ). ДТА и ТГА про-

водили на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин. Окислительную деструкцию синтезированных сополимеров исследовали на статической установке [3] при 200° в атмосфере кислорода. Молекулярные массы сополимеров определены методом ГПХ на жидкостном хроматографе марки ХЖ-1302 на основании калибровочной кривой зависимости логарифма молекулярной массы от элюционного объема. Применяли 0,3%-ный раствор полимера в толуоле. Оценку действия агрессивных сред на покрытия на основе синтезированных сополимеров проводили по известной методике [4] при комнатной температуре в течение 24 час. Пленки толщиной 50 мкм получали из 10%-ного раствора сополимера в ксиоле. Нанесение покрытия осуществляли по методике [5].

Сополимеризацию соединения I и стирола изучали при соотношении их в исходной смеси от 0,2 : 99,8 до 30 : 70 вес.% соответственно. Влияние температуры и соотношений мономеров в исходной смеси на сополимеризацию иллюстрирует рисунок. Как видно, по мере повышения температуры и увеличения концентрации соединения I в исходной смеси время наступления гелеобразования и скорость сополимеризации сокращаются, а скорость накопления гель-фракции растет. При весовом соотношении I : стирол = 30 : 70 независимо от температуры гелеобразование наступает при конверсии мономеров 30 – 35 %. Высокий выход растворимых сополимеров удается получить лишь при уменьшении содержания звеньев I в исходной смеси до 2 вес.%. С увеличением концентрации ПТБ в исходной смеси до 0,5 вес.% мономеров скорость сополимеризации увеличивается, одновременно растет скорость накопления гель-фракции, а приведенная вязкость сополимеров уменьшается от 2,7 до 1,1 дЛ/г. Показано, что с увеличением количества звеньев I от 0 до 30% в исходной смеси приведенная вязкость и температура размягчения сополимеров уменьшаются от 2,6 до 1,9 и от 135–140° до 115–120° соответственно.

Сополимеры соединения I со стиролом представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, CCl_4 , диоксане и нерастворимые в спирте и в гептане.

Таблица 1
Некоторые характеристики сополимеров соединения I со стиролом

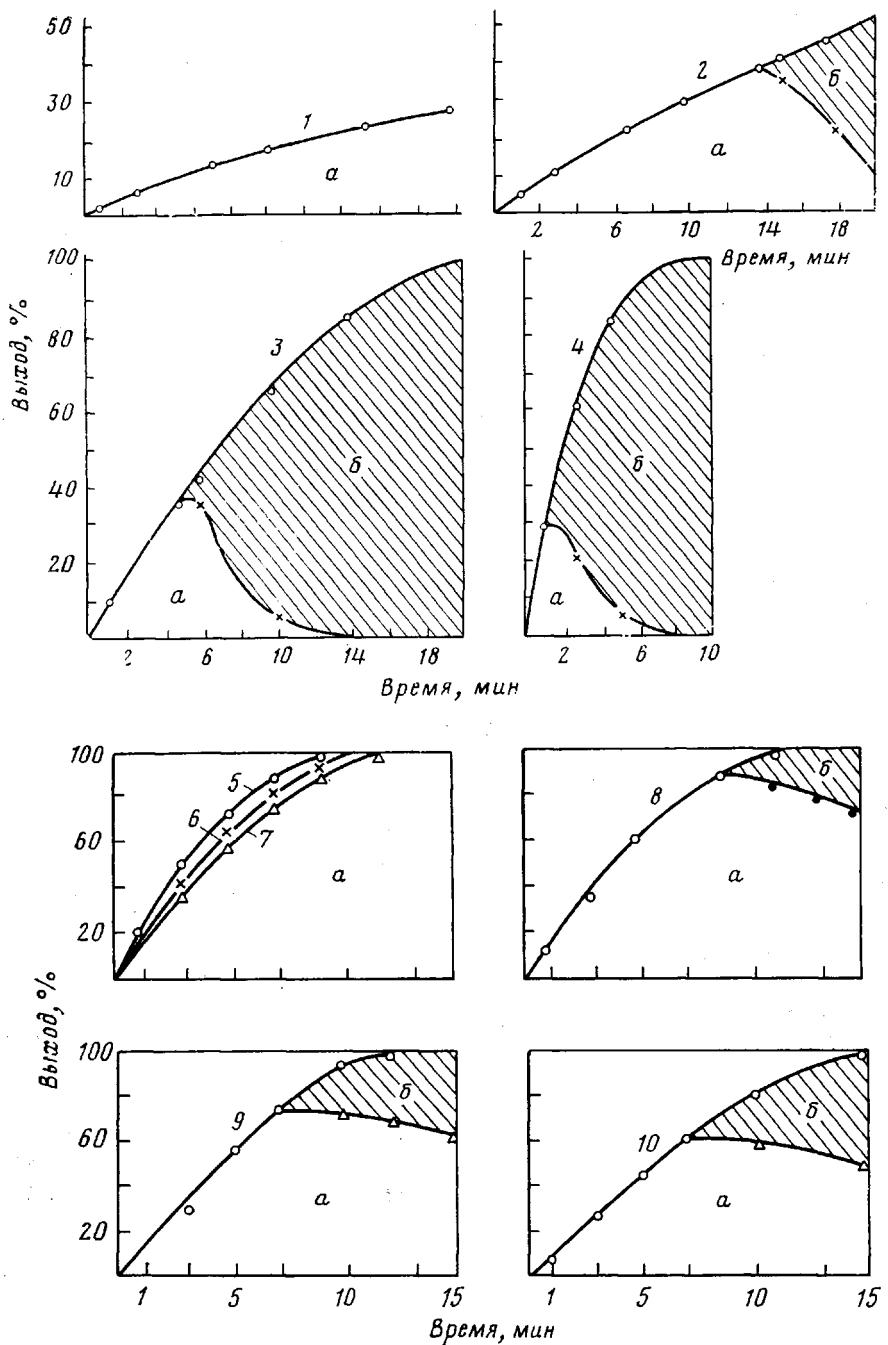
Весовое соотношение I : стирол в исходной смеси	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	$T_{\text{размгч.}}$, °C	Прочность на удар, кг/см	Адгезионная прочность, кг/см ²	Эластичность, мм	Индукционный период окисления, мин.
0 : 100	2,6	135–140	15	16	10	30
0,2 : 99,8	2,6	135–140	15	16	10	30
0,5 : 99,5	2,4	135–139	20	17	10	45
1,0 : 99,0	2,4	132–137	35	17	5	60
2,0 : 98,0	2,2	130–135	40	19	3	100
30 : 70	1,9	115–120	50	21	1	250

Характеристики синтезированных сополимеров, содержащие различные количества звеньев I, приведены в табл. 1.

С целью получения покрытий сополимеризацию мономеров проводили до стадии образования гель-фракции (температура 120°, продолжительность 7 час. для систем, содержащих не более 2% соединения I, и 4 часа для систем с 30% этого соединения). Далее осаждением в спирт сополимеры очищали от непрореагировавших мономеров. Для сравнения приведены характеристики ПС, полученного в идентичных условиях.

Как видно из табл. 1, увеличение количества звеньев I в сополимере способствует повышению эластичности, ударопрочности, адгезии покрытий и индукционного периода окислительной деструкции.

Молекулярные массы ПС и сополимеров I и стирола, синтезированных при содержании звеньев I 2 и 30%, оказались равными 350 000, 320 000 и 35 000 соответственно. Твердость покрытий на основе сополимеров сохраняется на уровне полистирольного покрытия; эти покрытия



Влияние температуры и соотношения мономеров на выход линейных (а) и трехмерных (б) сополимеров, полученных в присутствии 0,2% ПТБ

1—4 — весовое соотношение I: стирол=30:70; 1—80, 2—100, 3—120, 4—140°; 5—10 — температура 120°, весовое соотношение I : стирол=0:100 (5), 0,2:99,8 (6), 0,5:99,5 (7), 1,0:99,0 (8), 2,0:98,0 (9) и 5,0:95,0 (10)

являются водо-, масло-, бензо- и кислотостойкими. Температура начала потери в весе сополимеров с увеличением количества звеньев I в макрочепиц растет (табл. 2). Более высокая температура начала разложения по сравнению с ПС и меньшие потери в весе сополимеров при 350°, по-видимому, связаны с частичным термическим структурированием сополимеров в условиях анализа.

Из сополимеров, содержащих 0,2–2% соединения I, прессованием при 180° на прессе П-483 были сформованы пленки толщиной 2 мм и определены их некоторые физико-механические свойства (табл. 3). Как видно, по мере увеличения содержания звеньев I в сополимере его прочность при растяжении и разрывная прочность при ударе растут, относительное удлинение падает. Индекс расплава также резко понижается, что обусловлено наличием в сополимере гель-фракции, количеством которой в ходе измерения индекса расплава при 230° возрастает до 50–60%.

В целях изучения влияния звеньев I на термо-, светостабильность сополимеров исследовали старение их в виде пленок на приборе искусственной погоды марки ИП-1-3 в течение 250 и 1000 час. Через 250 час. прочность и относительное удлинение полистирольной пленки понижаются соответственно на 60 и 40%. Индекс расплава ПС увеличивается в 1,5 раза. Прочность и относительное удлинение сополимеров, содержащих 0,2–2% соединения I, при этом уменьшаются соответственно на 20–40 и 5–20%.

Таблица 2
Результаты ТГА сополимеров соединения I и стирола

Весовое соотношение I : стирол в исходной смеси	Температура начала потери веса, °C	Потеря в весе при 350°, %
0 : 100	310	11,4
2,0 : 98,0	320	10,9
30 : 70	340	4,8

Таблица 3
Свойства пленок на основе сополимеров соединения I и стирола

Весовое соотношение I : стирол в исходной смеси	σ , кГ/см ²	ε , %	H , кГ/мм ²	Индекс расплава, г/10 мин	Разрывная прочность при ударе, кГ/см	Теплостойкость по Вика, °C
0 : 100	340	12	15,5	2,0	0,67	103
0,2 : 99,8	345	12	15,2	0,83	0,95	102
0,5 : 99,5	350	10	14,2	0,30	1,30	100
1,0 : 99,0	364	8	14,0	0,21	1,40	98
2,0 : 98,0	394	6	13,8	0,00	1,50	96

Индекс расплава сополимеров, содержащих 0,2–1% звеньев I, растет в 1,2–1,4 раза, а у сополимеров, содержащих 2% таких звеньев, текучесть практически отсутствует. Через 1000 час. старения как у полистирола, так и у сополимеров, содержащих до 1% звеньев I, индекс расплава растет в 2–3 раза, а у сополимера с 2% соединения I индекс расплава составляет 0,008 г/10 мин.

Реологические свойства ПС и синтезированных сополимеров изучали также после термостарения их при 220° в течение 7 час., при 200° в течение 40 час. и при 80° в течение 100 час. Во всех случаях индекс расплава ПС растет значительно быстрее, чем у сополимеров, содержащих до 1% звеньев I. У сополимера же с 2% таких звеньев индекс расплава меняется незначительно.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение в полистирольную цепь звеньев I позволяет повысить его термоокислительную стабильность и устойчивость к старению. Такой положительный эффект, по-видимому, достигается за счет возникновения сетчатых структур у сополимеров в ходе термообработки или под действием УФ-облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. B. Butler, F. L. Ingle, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1512, 1951.
 2. Р. Г. Исмайлова, С. М. Алиев, М. Р. Байрамов, Азерб. химич. ж., 1967, № 5, 56.
 3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсукова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
 4. Сборник технических условий на лакокрасочные материалы, т. 1, 1971.
 5. У. Серенсон, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
-

THE STUDY OF THE COPOLYMERIZATION OF *p*-ISOPROPENYLPHENOL ALLYL ETHER WITH STURENE

Aliev S. M., Batramov M. R., Ibragimova M. D.

S u m m a r y

The cast copolymerization of *p*-isopropenylphenol allyl ether with styrene in bulk is investigated in the presence of tertiary butylperoxide. It is shown that depending on conditions the copolymerization occurs by isopropenyl group with the formation of copolymer containing a reactive allyl group. Thermal treatment of the latter makes it possible to obtain crosslinked polymers. The physico-mechanical properties of copolymers synthesized are determined prior to and after thermal treatment. It is found that the increase in the quantity of allyl ether units in copolymer contributes to the increase of elasticity, impact strength, light and thermal stability.
