

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1982

УДК 541.64:547.421

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,4-ЭПОКСИГЕКСАГИДРОБЕНЗИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Зайцев С.Ю., Батог А.Е., Бондаренко А.В.,
Зайцева В.В.

Представлены кинетические данные о сополимеризации 3,4-эпоксигексагидробензилакрилата с акрилонитрилом, стиролом и смесью последних азеотропного состава в присутствии перекиси бензоила при 333 и 348 К. Методами элементного анализа и ИК-спектроскопии определен состав полученных сополимеров, рассчитаны константы сополимеризации и распределение звеньев в цепи сополимера. Показано, что при данных условиях в изученных системах эпоксигруппа не участвует в реакции сополимеризации.

Применение бифункциональных мономеров, в частности эпоксиакрилатов, представляет определенный теоретический и практический интерес, так как в данном случае появляется возможность создания полимерных материалов с желаемой частотой спшивки.

Можно надеяться, что при сополимеризации эпоксиакрилатов с виниловыми мономерами, протекающей по радикальному механизму, образуются линейные полимеры, содержащие реакционноспособные эпоксигруппы в боковой цепи, при раскрытии которых в определенных условиях образуются спицовые полимеры. Таким образом можно проследить и исследовать механизм образования спицовых сополимеров. Однако прежде необходимо было изучить реакционную способность концевой винильной группы 3,4-эпоксигексагидробензилакрилата (ЭГБА) при сополимеризации с некоторыми стандартными виниловыми мономерами, что и явилось целью настоящей работы.

ЭГБА получали при взаимодействии эквимольных количеств тетрагидробензилового спирта и акриловой кислоты с последующим эпоксидированием полупродукта на дукусной кислотой. Предварительно очищенный продукт перегоняли в вакууме, отбирая фракцию, кипящую при 341–342 К/3 ГПа. Для сополимеризации применяли ЭГБА (d_4^{25} 1,0730 г/см³, n_D^{25} 1,4793, эпоксидное число 23,0%; $M=181,7$ (эбулиоскопия).

Стирол и акрилонитрил (АН) очищали от ингибитора (гидрохинона) и других примесей многократной промывкой 10%-ным раствором щелочи в отношении 1:1 и водой до нейтральной реакции, сушили над безводным CaCl_2 в течение 2–3 дней. Обезвоженный мономер перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 331 К/4 ГПа (стирол) и 351,8 К (АН). Содержание основного вещества составляло соответственно 99,7 и 99,5%. Перекись бензоила (ПБ) очищали двукратным высаживанием метанолом из раствора ее в хлороформе. После сушки в вакууме содержание основного вещества, определенное иодометрически, составляло 99,85%.

Сополимеризацию ЭГБА с АН, стиролом (Ст) и смесью последних азеотропного состава проводили в массе при 333 и 348 К в присутствии 0,001 моля ПБ на 1 моль смеси. Степень превращения смеси мономеров в полимер определяли дилатометрически. Рассчитанные количества мономеров и ПБ взвешивали с точностью до 0,001 г, смешивали при механическом встряхивании до полного растворения ПБ и смесь помещали в предварительно откалибрowany дилатометр. Раствор обезгаживали, дилатометры запаивали, взвешивали и помещали в термостат, заданную температуру в котором поддерживали с точностью ± 27 К. Через определенный промежуток времени дилатометр извлекали из термостата, резко охлаждали и с помощью специального приспособления из него полностью удаляли смесь. Раствор полимера разбавляли хлороформом (до ~1% раствора) и высаживали метанолом марки ч.д.а. Полученный осадок сушили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре и количество образующегося полимера g использовали для расчета постоянной K (коэффициента контракции) в уравнении $g=\Delta V/K$ [1], где ΔV – сжатие системы в процессе полимеризации.

Таблица 1

Зависимость величины K от состава исходной смеси мономеров
при радикальной сополимеризации в присутствии ПБ
и температуре 333 К

| Соотношение мономеров, мол. доли | | ΔV | $g, \text{г}$ | $K, \text{г}^{-1}$ |
|----------------------------------|-------------------------------|------------|---------------|--------------------|
| Ст : ЭГБА | (Ст + АН) _{а8} :ЭГБА | | | |
| 0 : 1,0 | — | — | — | 0,0970 * |
| 0,2 : 0,8 | — | 0,140 | 1,3526 | 0,1109 |
| 0,4 : 0,6 | — | 0,180 | 1,4229 | 0,1265 |
| 0,5 : 0,5 | — | 0,240 | 1,7924 | 0,1339 |
| 0,6 : 0,4 | — | 0,175 | 0,2411 | 0,1410 |
| 0,8 : 0,2 | — | 0,110 | 0,7074 | 0,1555 |
| 1,0 : 0 | — | — | — | 0,1704 * |
| — | 0,2 : 0,8 | 0,135 | 1,0861 | 0,1243 |
| — | 0,4 : 0,6 | 0,145 | 0,9646 | 0,1505 |
| — | 0,5 : 0,5 | 0,168 | 1,0256 | 0,1638 |
| — | 0,6 : 0,4 | 0,068 | 0,3844 | 0,1769 |
| — | 0,8 : 0,2 | 0,215 | 1,0591 | 0,2030 |
| — | 1,0 : 0 | — | — | 0,2295 * |

* Найдено экстраполяцией.

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии, элементного анализа [2], а также по содержанию эпоксидных групп в сополимере. Для количественного ИК-анализа готовили растворы с концентрацией 0,015 г/мл в хлороформе, которыми заполняли неразборные жидкостные кюветы из NaCl с толщиной слоя 1,00–0,11 мм. Калибровочную кривую получали на основе данных измерений концентрации компонентов, входящих в состав сополимера, по содержанию азота, эпоксидных групп и оптической плотности аналитических полос поглощения при 1728 (C=O, ЭГБА) и 2238 см^{-1} (C≡N, АН). Количество стирольных звеньев рассчитывали по разности. Коэффициенты пропорциональности для соответствующих звеньев равны: $K_{\text{Ст}} = 0,00247$; $K_{\text{АН}} = 0,00598$; $K_{\text{ЭГБА}} = 0,0236$ (1/мол. %).

Турбидиметрическое титрование растворов сополимеров проводили на приборе ФЭТ при 298 К, скорости перемешивания 125 об/мин и исходной концентрации 0,1 г/100 мл растворителя. В качестве системы растворитель – осадитель применяли ацетон – метанол [3]. Вязкость растворов сополимеров определяли в метилэтилкетоне при 303 К согласно работе [4].

Реакционную способность концевой винильной группы эпоксиакрилатов изучали на примере сополимеризации ЭГБА с АН, стиролом и смесью последних азеотропного состава. Для расчета кинетических параметров сополимеризации в двойных и тройных системах экспериментально определяли величину коэффициента контракции (табл. 1).

Как видно из табл. 1, величина K уменьшается прямо пропорционально увеличению количества ЭГБА в исходной смеси мономеров. С использованием найденных величин K рассчитана глубина превращения S при различных соотношениях концентраций мономеров и показано, что для двухкомпонентных систем при $S \leq 25\%$ и трехкомпонентной системы при $S \leq 15\%$ соблюдалась линейная зависимость конверсии от времени τ (рис. 1).

Скорость сополимеризации, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямых на рис. 1, для системы стирол – ЭГБА и тройной системы, возрастает с увеличением количества ЭГБА в исходной смеси мономеров (рис. 2). Кривые скорости – состав смеси мономеров проходят через минимум при 10–20 мол. % ЭГБА, а затем происходит их некоторое повышение (рис. 2, кривые 3 и 4). Такой характер изменения общей скорости можно объяснить различной реакционной способностью мономеров и образующихся радикалов. Для системы АН – ЭГБА кривая скорости (рис. 2, кривая 2) проходит через максимум при 40 мол. % ЭГБА, а затем с увеличением доли ЭГБА в смеси мономеров понижается. Можно предположить, что такое изменение скорости связано с влиянием донорно-акцепторных комплексов АН...ЭГБА, наличие которых должно приводить к увеличению доли чередования мономерных звеньев в цепи сополимера.

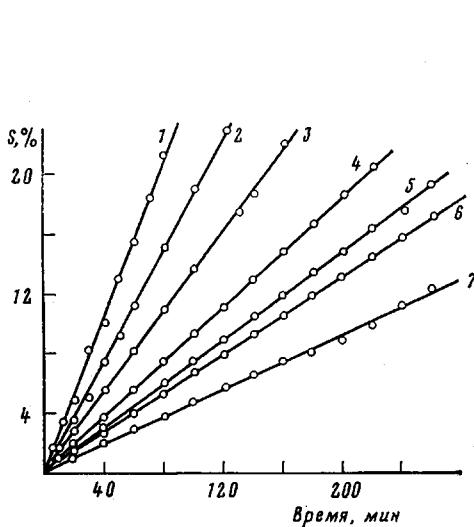


Рис. 1

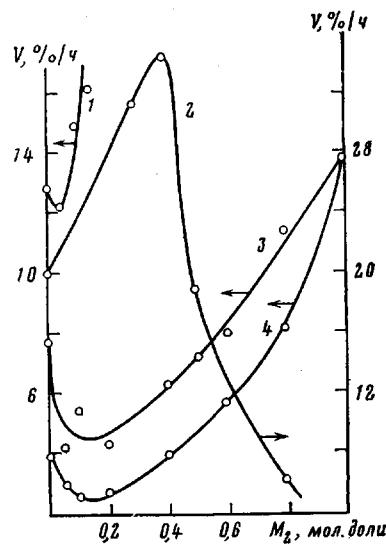


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения смеси мономеров от времени в присутствии 0,001 моля ПБ на моль смеси при 348 (1) и 333 К (2-7) при различном соотношении мономеров, мол. доли: АН : ЭГБА = 0,7 : 0,3 (1); (Ст + АН)_{аз} : ЭГБА = 0,2 : 0,8 (2); Ст : ЭГБА = 0,2 : 0,8 (3); 0,4 : 0,6 (4); 0,5 : 0,5 (5); 0,6 : 0,4 (6); 0,8 : 0,2 (7)

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации от состава смеси мономеров: 1 – (АН + Ст)_{аз} : ЭГБА; 2 – АН : ЭГБА; 3 – (АН + Ст)_{аз} : ЭГБА; 4 – Ст : ЭГБА; Т = 348 (1, 2), 333 К (3, 4)

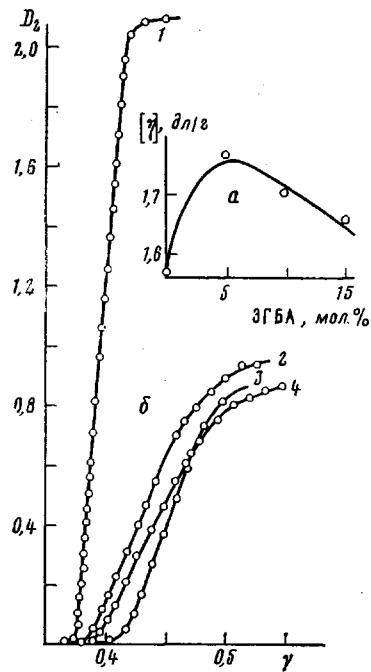


Рис. 3

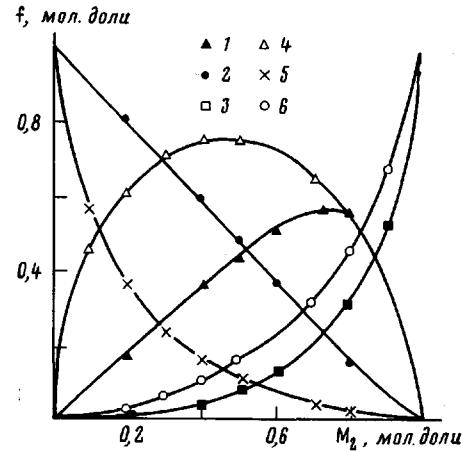


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от количества ЭГБА в тройном сополимере (а) и кривые турбидиметрического титрования сополимеров (б), полученных при 333 К и различном соотношении мономеров в смеси, мол. %: Ст : АН = 61,7 : 38,3 (1); (Ст + АН)_{аз} : ЭГБА = 95,0 : 5,0 (2); 85,0 : 15,0 (3); 90,0 : 10,0 (4)

Рис. 4. Распределение звеньев макромолекулярной цепи сополимеров Ст – ЭГБА (1–3) и АН – ЭГБА (4–6): 1, 4 – М₁М₂; 2, 5 – М₁М₁; 3, 6 – М₂М₂

Таблица 2

Данные изменения состава сополимеров в зависимости от соотношения исходной смеси мономеров и конверсии
([ПБ]=0,001 моль/моль смеси, 333 К)

| Состав мономерной смеси, мол. % | | | | S, % | Состав сополимера, мол. % | | | Эпоксидное число, % | |
|---------------------------------|-----------------------|------|------|------|---------------------------|--------|----------|---------------------|------------|
| Ст | (Ст+АН) _{ав} | АН | ЭГБА | | стирол | АН | ЭГБА | найдено | вычис-лено |
| - | - | 70,0 | 30,0 | 3,4 | - | 58,2 * | 41,8 | - | 9,61 |
| - | - | 60,0 | 40,0 | 3,8 | - | 52,9 * | 47,0 | 10,51 | 10,81 |
| - | - | - | - | 6,9 | - | 54,0 * | 46,0 | 10,65 | 10,58 |
| - | - | 50,0 | 50,0 | 2,2 | - | 45,9 * | 54,1 | - | 12,44 |
| - | - | - | - | 9,2 | - | 44,1 * | 55,9 | 12,70 | 12,85 |
| - | - | 20,0 | 80,0 | 0,7 | - | 29,7 * | 70,3 | - | - |
| 80,0 | - | - | 20,0 | 15,2 | 57,8 | - | 42,2 ** | 9,71 | - |
| 60,0 | - | - | 40,0 | 15,0 | 42,8 | - | 57,2 ** | 13,16 | - |
| 50,0 | - | - | 50,0 | 20,5 | 25,6 | - | 71,8 ** | 16,51 | - |
| 40,0 | - | - | 60,0 | 15,6 | 23,8 | - | 76,2 ** | 17,53 | - |
| 20,0 | - | - | 80,0 | 15,9 | 10,5 | - | 89,2 ** | 20,52 | - |
| - | 95,0 | - | 5,0 | 3,5 | 58,4 | 33,8 | 5,6 *** | - | - |
| - | - | - | - | 5,7 | 55,1 | 37,0 | 6,2 *** | - | - |
| - | - | - | - | 7,0 | 56,1 | 37,8 | 6,0 *** | 1,68 | 1,38 |
| - | 90,0 | - | 10,0 | 3,7 | 54,2 | 31,2 | 12,6 *** | - | - |
| - | - | - | - | 6,7 | 52,5 | 33,7 | 12,7 *** | - | - |
| - | 85,0 | - | 15,0 | 3,8 | 53,3 | 31,5 | 17,3 *** | - | - |
| - | - | - | - | 7,1 | 51,0 | 31,0 | 18,4 *** | - | - |
| - | 80,0 | - | 20,0 | 4,6 | - | - | 25,8 ** | 5,93 | - |
| - | 50,0 | - | 50,0 | 15,1 | - | - | 47,6 ** | 10,94 | - |
| - | 20,0 | - | 80,0 | 12,4 | - | - | 65,6 ** | 15,08 | - |

* Определено по содержанию азота.

** Рассчитано по количеству эпоксигрупп.

*** Определено ИК-спектроскопически.

При увеличении температуры от 333 до 348 К для трехкомпонентной системы скорость сополимеризации увеличивается в ~5 раз (рис. 2, кривые 1 и 3). Наблюдаемые факты являются вполне закономерными, если учесть увеличение количества активных центров в реакционной системе при повышении температуры.

Полученные продукты являются сополимерами, а не смесью гомополимеров, о чем свидетельствуют данные турбидиметрического титрования их растворов в системе ацетон — метанол (рис. 3, a). С увеличением содержания ЭГБА в исходной смеси мономеров порог осаждения γ сдвигается в сторону больших значений, т. е. ММ продуктов уменьшается (рис. 3, a, кривые 2—4), и при 15 мол. % ЭГБА полученный сополимер является наиболее однородным по молекулярной массе (кривая 3). Характеристическая вязкость тройных сополимеров (стирол — АН — ЭГБА) изменяется симбатно скорости реакции. Кривая в координатах $[\eta]$ — состав исходной смеси мономеров проходит через максимум при 5 мол. % ЭГБА в системе (рис. 3, б), что указывает на максимальное вхождение ЭГБА в состав сополимера.

Количество входящего в сополимер ЭГБА для двойных и для тройных сополимеров (табл. 2) увеличивается с возрастанием доли его в смеси мономеров. На начальных стадиях сополимеризации содержание эпоксигрупп не меняется. Таким образом, показано, что при сополимеризации эпоксиакрилатов с виниловыми мономерами можно получать линейные сополимеры с реакционноспособной эпоксигруппой. На основе данных состава сополимеров (табл. 2) по методу работы [5] рассчитаны константы сополимеризации для системы АН(M_1) — ЭГБА: $r_1=0,30 \pm 0,03$; $r_2=0,41 \pm 0,04$; $r_1r_2=0,123$; для системы стирол (M_1) — ЭГБА: $r_1=0,24 \pm 0,10$; $r_2=2,12 \pm 0,24$; $r_1r_2=0,59$.

Это значит, что растущие радикалы (система АН — ЭГБА) быстрее присоединяются к «чужим» молекулам мономеров, чем к «своим». Можно полагать, что присоединение растущих радикалов к АН будет протекать

быстрее, чем к ЭГБА, поскольку значение r_2 несколько больше r_1 . Это хорошо согласуется с данными общей скорости сополимеризации (рис. 2, кривая 2), которая уменьшается с увеличением ЭГБА в исходной смеси мономеров. Образующийся на начальных стадиях полимер содержит практически равное количество звеньев АН и ЭГБА (табл. 2). Эта система имеет азеотропную точку при соотношении АН:ЭГБА = 46 : 54 мол. %.

В случае сополимеризации стирола с ЭГБА растущие радикалы значительно быстрее присоединяются к молекулам ЭГБА, чем к стиролу, что приводит к обогащению макромолекул сополимера звеньями ЭГБА даже при избытке стирола в исходной смеси мономеров (табл. 2). В указанной полимеризационной системе кривая общей скорости процесса проходит через минимум. Уменьшение скорости при большом содержании стирола в исходной смеси, вероятно, может быть связано с большей реакционной способностью растущего радикала, оканчивающегося звеном ЭГБА, чем радикала с концевым стирольным звеном.

Максимальное количество диад — $M_1M_2 - f$ наблюдали при соотношении АН:ЭГБА = 54 : 46 мол. % и стирол:ЭГБА = 27 : 73 мол. % (рис. 4). Для первой системы максимумы на кривых общей скорости и распределения диад практически совпадают, и она характеризуется высокой степенью чередования.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что винильная группа в 3,4-эпоксигексагидробензилакрилате является достаточно реакционноспособной и при сополимеризации с виниловыми мономерами образуются сополимеры, содержащие эпоксидную группу в макромолекулярной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абкин А. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. химич. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1951. 327 с.
2. Зайцев Ю. С., Зайцева В. В., Андреев А. П., Поттоева Т. В. Пласт. массы, 1976, № 10, с. 53.
3. Зайцев Ю. С., Проценко Е. И., Зайцева В. В., Подольский Н. А., Борбулевич А. И. Пласт. массы, 1971, № 8, с. 13.
4. Шатеништейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.-Л.: Химия, 1964, с. 236.
5. Езрилев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А., 1969, т. 11, № 8, с. 1670.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.XI.1980

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР

COPOLYMERIZATION OF 3,4-EPOXYHEXAHYDROBENZYL ACRYLATE WITH VINYLIC MONOMERS

Zaitsev S. Yu., Batog A. Ye., Bondarenko A. V.,
Zaitseva V. V.

Summary

The kinetic data on copolymerization of 3,4-epoxyhexahydrobenzyl acrylate with acrylonitrile, styrene and their azeotrope in the presence of benzoyl peroxide at 333 and 348 K are presented. The composition of copolymer products has been determined by elemental analysis and IR-spectroscopy methods. The constants of copolymerization and units distribution in the copolymer chain are calculated. It is shown that epoxy group does not participate in the copolymerization reaction under given conditions in the systems studied.