

УДК 541.64:532.135

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ГИДРОЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

© 1996 г. С. С. Иванчев, О. Н. Примаченко, К. А. Гагарина

Акционерное общество "Пластполимер"
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 25.09.95 г.

Изучены закономерности получения акрилатных сополимеров с регулируемыми гидролитическими свойствами сополимеризацией в растворе с использованием специально синтезированных акрилатных мономеров с различной способностью к гидролизу – карбалоксисметил(мет)акрилатов. Выявлены закономерности, позволяющие регулировать структуру, адгезионные и гидролитические свойства сополимеров.

Отдельное место среди полимерных материалов занимают карбоцепные сополимеры с ограниченной способностью к гидролизу, которые могут трансформироваться при гидролизе в водорастворимые формы. Гидролитическая способность указанных сополимеров определяется природой функциональных групп и структурой сополимера. Такие сополимеры перспективны для использования в качестве пленкообразующих при микрокапсулировании различных химических веществ [1–3], лекарственных препаратов [4], самополирирующихся покрытий [5, 6]. На примере специально синтезированных акрилатных мономеров с ограниченной способностью к гидролизу – карбалоксисметил(мет)акрилатов нами изучена возможность получения акрилатных сополимеров с регулируемой гидролитической способностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилакрилаты (метил- (МА), этил- (ЭФ), бутилакрилат (БА)) и алкилметакрилаты (метил- (ММА), бутилметакрилат (БМА)) очищали и анализировали по известным методикам [7].

Метоксисметилметакрилат синтезировали взаимодействиемmonoхлорметоксисметана с метакриловой кислотой в присутствии катализатора по уточненной нами методике. Мономер очищали перегонкой в вакууме ($T_{\text{кпп}} = 57^{\circ}\text{C}/6.7 \text{ гПа}$, $n_D^{20} = 1.4331$, $d_4^{20} = 1.0370 \text{ г/см}^3$).

Карбалоксисметил(мет)акрилаты (карбметокси-, карбэтоксисметилметакрилат, карбметоксисметилакрилат) получали взаимодействием калиевой соли (мет)акриловой кислоты с алкиловым (метил-, этил-) эфиром monoхлоруксусной кислоты в присутствии катализатора. Мономеры очищали перегонкой в вакууме. Использовали

мономеры со следующими константами: карбметоксисметилакрилат – $T_{\text{кпп}} = 85^{\circ}\text{C}/5.3 \text{ гПа}$, $n_D^{20} = 1.4337$, $d_4^{20} = 1.1498 \text{ г/см}^3$; карбметоксисметилметакрилат – $T_{\text{кпп}} = 80^{\circ}\text{C}/6.7 \text{ гПа}$, $n_D^{20} = 1.4351$, $d_4^{20} = 1.1030 \text{ г/см}^3$; карбэтоксисметилметакрилат – $T_{\text{кпп}} = 86^{\circ}\text{C}/6.7 \text{ гПа}$, $n_D^{20} = 1.4365$, $d_4^{20} = 1.0750 \text{ г/см}^3$.

Чистоту мономеров определяли методом ГЖХ на хроматографе серии "Цвет" по специально разработанной для этих веществ методике.

Пероксид бензоила очищали от примесей и влаги по методике [8].

Сополимеризацию карбалоксисметил(мет)акрилатов с алкил(мет)акрилатами в органических растворителях проводили в запаянных ампулах в присутствии радикальных инициаторов и регуляторов роста цепи при $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ в течение 60–70 ч. Концентрация сомономеров до 3 моль/л, концентрация инициатора 0.02–0.04 моль/л, концентрация регулятора 0.02–0.15 моль/л.

Полноту реакции и содержание остаточных мономеров в растворе сополимеров определяли методом ГЖХ на хроматографе серии "Цвет" по специально разработанной методике.

Относительную вязкость 0.5%-ных растворов сополимеров в органических растворителях определяли при 20°C с помощью вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.56 мм.

Скорость гидролиза синтезированных сополимеров измеряли при 20°C обратным титрованием выделившейся при гидролизе сополимера свободной кислоты стандартизированным раствором едкого кали с промежутками времени 24 ч по методике [9].

Адгезию покрытий определяли методом решетчатых надрезов согласно ГОСТ 15140-78.

Таблица 1. Водопоглощение и скорость гидролиза сополимеров*

Сополимер	Состав**, мол. %	Растворитель	Водопоглощение, %/сутки	Скорость гидролиза $w \times 10^8$, г-экв/ч
I-БМА	31.9	68.1	—	1900
III-БМА***	57.4	42.6	0.84	10
III-БМА****	37.4	62.6	0.53	6
III-БА	55.0	45.0	—	44
	54.8	45.2	2.03	4
IV-БМА	59.7	40.3	1.21	113
	39.7	60.3	0.29	11
IV-БА	57.1	42.9	0.59	19
V-БМА	52.8	47.2	—	14
V-ЭА	46.6	53.4	—	7

* Адгезия всех сополимеров 1 балл.

** Регулятор н-додецилмеркаптан.

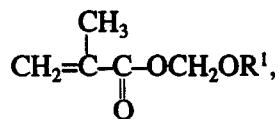
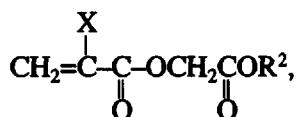
*** $T_c = 36^\circ\text{C}$ и **** 32°C .

Водопоглощение сополимеров оценивали гравиметрическим методом в пленках толщиной 0.5 мм после выдержки в воде при 20°C в течение 24 ч.

Температуру стеклования сополимеров находили методом ДСК на системе термического анализа модели 9900 фирмы "Du Pont" (США). Состав сополимеров анализировали по методикам [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [11], что для акрилатных сополимеров с карбоксильными группами растворимость зависит от содержания последних, и она становится реальной при 5–7%-ном содержании этих групп. Регулирование гидролитических свойств акрилатных сополимеров проводили путем изменения природы гидролизующегося сомономера, состава и структуры получаемого сополимера. На основе опубликованных данных по гидролизу сложных эфиров [12] для реальных условий гидролиза акрилатных сополимеров ($\text{pH} 7.0$ – 8.0 , температура до 30°C , водная среда) нами были выбраны и синтезированы акрилатные мономеры алcoxсиметилметакрилаты (I, II) и карбаллоксимилиметил(мет)акрилаты (III–V), способные к гидролизу в нейтральной или слабощелочной среде:

где $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$ (I), $-\text{C}_2\text{H}_5$ (II).

где $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$ (III, IV), $-\text{C}_2\text{H}_5$ (V), $\text{X} = -\text{H}$ (IV), $-\text{CH}_3$ (III, V).

Выбор в качестве негидролизуемых сомономеров алкил(мет)акрилатов позволяет в широких пределах регулировать прочностные и адгезионные свойства сополимеров. Использование производных в основном метакриловой кислоты позволяет одновременно достигать высокой однородности сополимеров по составу.

Изучение гидролиза исходных карбаллоксимилиметил(мет)акрилатов показало, что этоксиметилметакрилат II уже в процессе синтеза не выдерживает стадии водной промывки, интенсивно подвергаясь гидролизу с образованием метакриловой кислоты. Метоксиметилметакрилат I и карбаллоксимилиметил(мет)акрилаты III–V гидролитически и термически стабильны при синтезе.

При гидролизе сополимеров алкил(мет)акрилатов с соединениями I–V, независимо от типа используемого гидролизуемого сомономера, образуется карбоксисодержащий сополимер. В состав низкомолекулярных продуктов гидролиза сополимеров, по данным хроматографического анализа, входят низшие алифатические спирты, кетоны, производные гликолевой кислоты. Наличие в продуктах гидролиза сополимеров БМА с соединениями III и IV производных гликолевой кислоты позволяет сделать вывод о преимущественном гидролизе близлежащей к основной полимерной цепи сложноэфирной группы. Дальнейшие превращения низкомолекулярных продуктов для нас не представляли интереса и мы их не исследовали.

Данные по гидролитической устойчивости и физико-химические свойства сополимеров на основе соединений I–V и негидролизуемых (мет)акрилатных мономеров приведены в табл. 1.

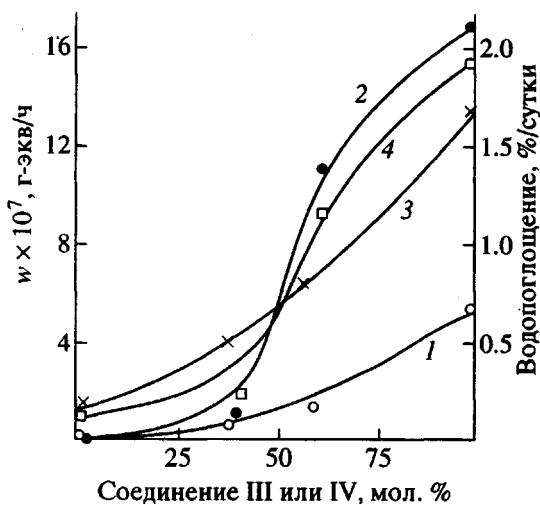


Рис. 1. Зависимость скорости гидролиза w (1, 2) и водопоглощения (3, 4) от содержания в сополимерах БМА гидролизуемых сомономеров III (1, 3) и IV (2, 4). Регулятор n -ДДМ.

Как следует из данных табл. 1 и рис. 1, водопоглощение определяется составом сополимеров, что видно на примере сополимеров БМА с соединениями III и IV. С увеличением в сополимере доли негидролизуемого сомономера водопоглощение уменьшается. Общая величина водопоглощения пленок сополимеров различного состава не превышает значений водопоглощения гомополимеров III–V, полученных при аналогичных условиях полимеризации.

Водопоглощение пленок зависит от относительной вязкости растворов сополимеров (рис. 2).

Введение в состав сополимера БМА с соединением V (52 мол. % V) водорастворимого сомономера типа метакриловой кислоты в количестве до 8.5 мол. % не приводит к заметному увеличению водопоглощения (0.20%/сутки для БМА–соединение V, 0.27%/сутки для БМА–МАК–соединение V). Аналогичное поведение наблюдали в работе [13] для акрилатных сополимеров типа БА-аминоалкилметакрилат: было показано, что не водорастворимость сомономера, а тип структуры сополимера определяет водопоглощение сополимеров.

При изучении закономерностей гидролиза на-
ми получен следующий ряд изменения скоростей гидролиза сополимеров БМА с соединениями I–V:

$$\text{II} \gg \text{I} > \text{IV} > \text{V} > \text{III}$$

Полученные данные хорошо согласуются как с теоретическими представлениями о влиянии заместителей на гидролиз сложных эфиров [12, 14], так и с имеющимися экспериментальными данными по гидролизу аналогичных низкомолекулярных структур [14, 15].

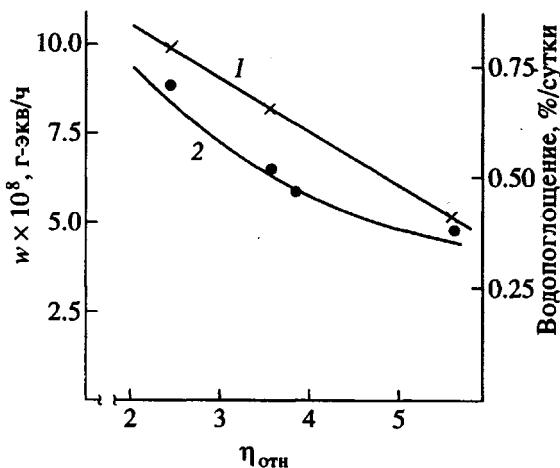


Рис. 2. Зависимость скорости гидролиза w (1) и водопоглощения (2) от относительной вязкости растворов сополимера БМА–соединение III в ксиоле. Содержание III 54.4 мол. %; регулятор CBr_4 .

Как видно из табл. 1, сополимер БМА–соединение I характеризуется скоростью гидролиза в 30–350 раз превосходящей скорость гидролиза сополимеров БМА с соединениями III и IV близких составов (в пересчете на гидролизуемое звено). Для сополимеров БМА с соединениями III и IV близких составов различия в скоростях гидролиза определяются химической природой основной полимерной цепи при одинаковых гидролизуемых группах; скорость гидролиза сополимеров БМА–соединение IV в 2–10 раз выше скоростей гидролиза сополимеров БМА–соединение III.

Влияние электроположительных аллоксильных групп в радикалах $-\text{CH}_2\text{OR}^1$ и $-\text{CH}_2\text{C(O)OR}^2$ за счет полярного эффекта на скорость гидролиза полимерных эфиров наиболее сильно проявляется для этоксильных радикалов; если для сополимера БМА–соединение III и IV разница в скоростях составляет 30–100%, то для сополимеров БМА–соединение I и II – несколько порядков. Это хорошо согласуется с данными по гидролизу сложных эфиров различных структур [12].

Характер зависимости скорости гидролиза, как видно из рис. 1, для сополимеров БМА–соединение III и БМА–соединение IV коррелируется с параметрами водопоглощения: при увеличении водопоглощения возрастает скорость гидролиза сополимеров. Однако имеются различия в зависимостях скоростей гидролиза этих сополимеров от их состава. Четко выраженной зависимости гидролитических свойств полученных сополимеров от природы алкил(мет)акрилатов выявить не удалось. Использование таких акрилатов, как МА и БА, в некоторых случаях приводит к образованию спицых структур; на это влияет также используемый растворитель.

Таблица 2. Некоторые свойства гидролизуемых сополимеров, полученных в присутствии регуляторов.

Регулятор	Концентрация регулятора, моль/л	$\eta_{\text{отн}}$	$w \times 10^8$, г-экв/ч	Водопоглощение, %/сутки	Адгезия, баллы
Нет	—	7.6	8.1	0.15	2
Трифенил-fosфин	0.004	6.1	13.7	0.20	2
	0.016	18.4	5.7	0.20	3
СBr_4	0.006	5.6	9.7	0.39	2
	0.012	3.8	10.9	0.48	1
Трибром-анилин	0.060	2.5	10.3	0.20	1
	0.012	3.6	11.3	0.27	1
<i>n</i> -Додецил-меркаптан	0.024	2.3	16.0	0.48	1
	0.020	2.5	13.5	0.52	1
<i>tert</i> -Додецилмеркаптан	0.020	1.7	15.3	0.71	1

На примере сополимера БМА–соединение III показано, что молекулярные характеристики оказывают весьма ощущимое влияние на гидролитическую устойчивость сополимера. Как видно из рис. 2, наблюдается близкая к линейной зависимость скорости гидролиза сополимера от относительной вязкости растворов сополимера.

Полученные нами данные не противоречат другим экспериментальным данным по гидролизу эфиров полиметакриловой кислоты [16, 17].

Исследования влияния регуляторов молекулярной массы на гидролизуемость проводили на модельной системе БМА–соединение V с содержанием 52.8 мол. % V.

Как следует из табл. 2, в отсутствие регуляторов роста цепи даже при растворной сополимеризации образуются высокомолекулярные сополимеры, не обладающие адгезионными свойствами. На основе анализа литературных данных по константам передачи цепи для различных типов акрилатных мономеров [18, 19] нами был исследован ряд фосфор-, бром- и серосодержащих агентов передачи цепи.

Трифенилфосфин, эффективный передатчик цепи для акрилатов [19], оказался полностью непригодным для регулирования молекулярных характеристик сополимера БМА–соединение V, причем повышение концентрации регулятора приводит к более высокомолекулярным продуктам, что позволяет сделать вывод о протекании вторичных реакций, весьма вероятно, по концевым фенилфосфитным группам.

Четырехбромистый углерод является довольно малоактивным регулятором для полимеризации БМА–соединение III, БМА–соединение V; при его концентрациях выше 0.02 моль/л практически не наблюдается изменения молекулярных характеристик и гидролитических свойств образующихся сополимеров, происходит слабое окрашивание растворов. При концентрациях СBr_4

менее 0.01 моль/л сополимер обладает пониженными адгезионными свойствами. Более эффективным бромсодержащим регулятором является триброманилин; при концентрациях его выше 0.02 моль/л образуются низкомолекулярные сополимеры с широким спектром гидролитических свойств и прекрасными адгезионными свойствами.

В качестве серосодержащих регуляторов исследованы нормальный и третичный додецилмеркаптаны (ДДМ). Для растворных полимеризующихся систем БМА–соединение I, III–V удалось установить, что применение меркаптанов в концентрациях 0.02–0.03 моль/л позволяет получать низкомолекулярные сополимеры ($\eta_{\text{отн}} = 1.5$ –2.5) различных составов с широко регулируемыми гидролитическими и прекрасными адгезионными свойствами при высоких степенях конверсии мономеров. Как видно из рис. 3, при использовании *n*-ДДМ в качестве регулятора уже при достиже-

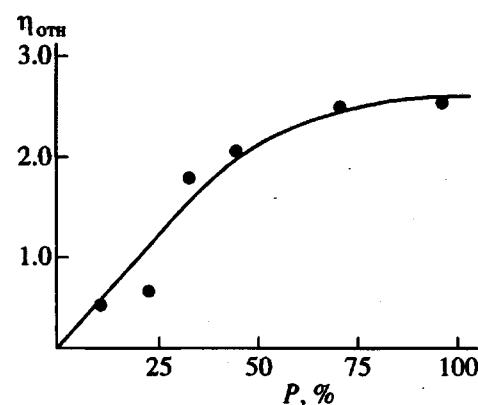


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости раствора сополимера БМА–соединение III в ксиоле от степени конверсии сомономеров P. Инициатор 0.02 моль/л пероксида бензоила, регулятор 0.02 моль/л *n*-ДДМ, $T = 70^\circ\text{C}$, концентрация сомономеров 50 мас. %.

ния конверсии 60% практически достигается предельное значение молекулярной массы сополимера, сохраняющееся до практически полного превращения сомономеров. При высоких конверсиях сомономеров не наблюдается появления разветвленных структур.

Для полимеризующихся систем БМА-соединение III разных составов предпочтительнее использование *n*-ДДМ, так как применение *трет*-ДДМ приводит к увеличению содержания в сополимере низкомолекулярных фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. С. 191.
2. Аким Э.П. Синтетические полимеры в бумажной промышленности. М.: Лесная пром-сть, 1986. С. 117.
3. Брук М.А., Якунин Ф.С. Использование полимерных материалов для капсулирования минеральных удобрений. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1980. Т. 13. С. 210.
4. Полимеры в фармации / Под ред. Тенцовой А.И. М.: Медицина, 1985. С. 64.
5. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика / Под ред. Ламбурна Р. С-Пб.: Химия, 1991. С. 369.
6. Мангушева Т.Н. Судовые лакокрасочные материалы. Обзор. информ. Сер. Лакокрасочная пром-сть. М.: НИИТЭХим, 1987. С. 29.
7. Вацулик В. Химия мономеров / Под ред. Кнунианца И.Л. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. Т. 1. С. 431.
8. Карножицкий В. Органические перекиси / Под ред. Несмелянова А.Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 61.
9. Russell D.B., Gilitz M.H., Leiner H.H., Khaddas A., Berger A. Pat. 4687792 USA, 1987.
10. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988. С. 132.
11. Кузьмичев В.И., Абрамян Р.К., Чагин М.П. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе. М.: Химия, 1986. С 11.
12. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / Под ред. Белецкой И.П. М.: Мир, 1973. С. 936.
13. Сухарева Л.А., Кипнис Ю.Б. Защитные полимерные покрытия в производстве искусственной кожи. М.: Химия, 1989. С. 230.
14. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. С. 449.
15. Кери Ф., Санберг Р. Углубленный курс органической химии. Книга I. Структуры и механизмы. М.: Химия, 1981. С. 137, 301.
16. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. С. 186.
17. Литманович А.Д., Платэ Н.А. Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 11. С. 1838.
18. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 117, 150.
19. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1975.

Synthesis and Some Properties of Acrylate Copolymers with Controlled Hydrolytic Properties

S. S. Ivanchev, O. N. Primachenko, and K. A. Gagarina

*Plastpolimer Joint-Stock Company,
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia*

Abstract—Regularities of the preparation of acrylate copolymers with controlled hydrolytic properties by solution copolymerization using specially synthesized acrylate monomers that differ in their ability to undergo hydrolysis—carbalkoxymethyl (meth)acrylates—were studied. The regularities that make it possible to control the structure, adhesion, and hydrolytic properties of the copolymers, were established.