

УДК 541.64:542.952:546.77

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИХЛОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ, ИНИЦИИРУЕМАЯ КАРБОНИЛОМ МОЛИБДЕНА

© 2007 г. В. В. Киреев\*, Б. М. Прудков\*, С. Н. Филатов\*, М. А. Tlencopatchev\*\*

\*Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл., 9

\*\*Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, Circuito Exterior Aportado Postal, 70-360,  
Mexico D.F., 04510, Mexico

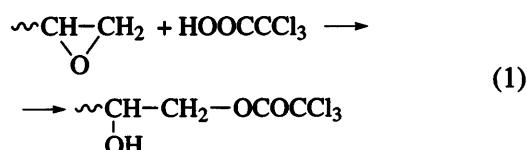
Поступила в редакцию 23.11.2006 г.

Принята в печать 27.02.2007 г.

Сополимеризацией модифицированного трихлоруксусной кислотой эпоксидного олигомера с ММА в присутствии карбонила молибдена получены сополимеры с содержанием эпоксидных групп до 1.4% и  $M_n$  до 11000.

Инициирование радикальной полимеризации виниловых мономеров системами карбонил переходного металла–галогенорганическое соединение [1] открывает возможность в широких пределах регулировать скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. При использовании в качестве компонента инициирующей системы хлорсодержащих полимеров, в частности олигохлорметилсилоxсанов, удалось синтезировать высокомолекулярные полиблочные и привитые сополимеры [2–5]. В работах [6, 7] установлена возможность инициирования полимеризации стирола, метилметакрилата и винилацетата карбонилами Mn, Cr и Mo в комбинации с гидрокси- и эпоксисодержащими трихлорметильными соединениями. При этом наличие указанных функциональных групп не только существенно не оказывается на параметрах процесса, но и позволяет вводить эти группы в состав образующихся полимеров. Так, при полимеризации MMA в присутствии системы карбонил Mn–1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутан был получен высокомолекулярный ПММА, содержащий эпоксидные группы как на концах макромолекул, так и в качестве боковых заместителей. Однако 1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутан – малодоступное, дорогое соединение, поэтому представ-

ляется целесообразным использовать вместо него другие трихлорсодержащие оксирановые производные, в частности продукт взаимодействия эпоксидного олигомера с трихлоруксусной кислотой (ТХУК):



Изменяя соотношение эпоксидный олигомер : ТХУК, можно в широких пределах менять содержание трихлорметильных групп в модифицированном олигомере и тем самым регулировать количество потенциальных центров роста полимерной цепи и содержание эпоксидных групп в образующемся сополимере.

В настоящей работе исследована инициируемая карбонилом молибдена сополимеризация метилметакрилата с эпоксидным олигомером, содержащим трихлорметильные группы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA, очищенный от стабилизаторов и высушенный прокаленным сульфатом натрия, применяли в свежеперегнанном виде. Его константы

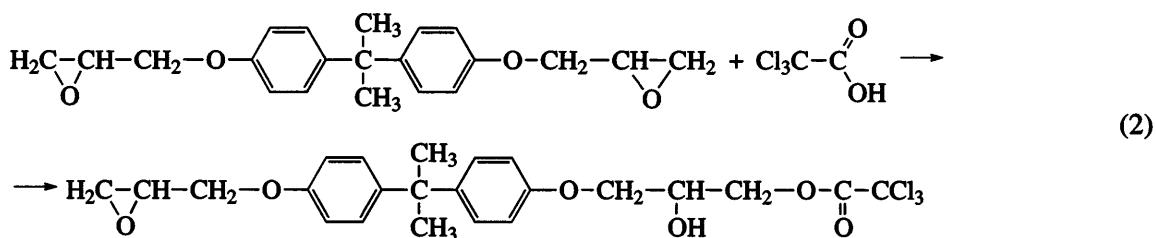
E-mail: Filatovsn@list.ru (Филатов Сергей Николаевич).

соответствовали литературным [8]. Чистоту мономера контролировали методом ГЖХ.

Растворители, высущенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в работе [9].

Карбонил молибдена очищали возгонкой в вакууме.

Синтез эпоксидного олигомера с трихлорметильными группами осуществляли взаимодействием олигомера марки ЭД-20 (эпоксидный эквивалентный вес 187 г/экв) с трихлоруксусной кислотой (продукт фирмы "Merck", использовали без очистки) по реакции (схема реакции приведена для диглицидилового эфира дифенилолпропана; содержание этого соединения в олигомере ЭД-20 превышает 90%)



Реакцию проводили при различном массовом соотношении ЭД-20 : ТХУК согласно заданной конверсии эпоксидных групп (10, 20, 25, 30, 40, 50 и 100%) в 50%-ном растворе в толуоле в стеклянном реакторе, снабженным водяной рубашкой, обратным холодильником и магнитной мешалкой, при 70°C в токе азота в течение 10 ч. Затем реакционную смесь промывали 5%-ным раствором  $\text{Na}_2(\text{CO})_3$ , сушили  $\text{CaCl}_2$  и отгоняли растворитель на роторном испарителе.

Полученные модифицированные трихлоруксусной кислотой эпоксидные олигомеры (МЭД) с выходом ~96% (на сумму ЭД-20 и ТХУК) характеризовали при помощи ГПХ, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  и по содержанию эпоксидных групп и хлора.

Сополимеризацию МЭД с метилметакрилатом проводили в 30%-ном (относительно массы MMA) растворе в толуоле в стеклянном реакторе, снабженным водяной рубашкой, обратным холодильником и магнитной мешалкой.

В реакционную смесь, полученную при синтезе МЭД, добавляли заданное количество MMA, 2.5%  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  от массы MMA и толуол до концентрации в нем MMA 30 мас. %, после чего все тщательно перемешивали и вели реакцию при 80°C в течение 10 ч в токе инертного газа.

Полученные сополимеры высаждали в десятикратное количество изопропилового спирта и пе-

реосаждали из раствора в толуоле петролейным эфиром. Сополимеры промывали осадителем и сушили в вакууме при 70°C и остаточном давлении 1.3 кПа.

ГПХ-анализ выполняли на приборе "Waters 1500", снабженном колонкой "Ultrastyragel" с размером пор  $10^3$ ,  $10^4$  и  $10^5$  Å и длиной 30 см, а также УФ- ( $\lambda = 264$  нм) и рефрактометрическим детекторами. Элюент ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин.

Для определения ММ при помощи осмометрии использовали паровой осмометр фирмы "Knauer" (модель K-7000).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на спектрометре "Bruker CXP-200" при частоте 50.3 и 200 МГц соответственно.

Содержание эпоксидных групп находили меркуриметрическим методом [10]; хлор анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате реакции ЭД-20 с трихлоруксусной кислотой (табл. 1) образуются олигомеры с различным содержанием эпоксидных и трихлорметильных групп; последние под воздействием карбонила молибдена способны образовывать радикалы, инициирующие полимеризацию ме-

Таблица 1. Содержание хлора и эпоксидных групп в продуктах взаимодействия ТХУК с ЭД-20 (70°C, 10 ч)

Модифицированный олигомер	Заданная конверсия эпоксидных групп (по количеству исходной ТХУК), %	Содержание*, %	
		эпоксидгрупп	хлора
МЭД-10	10	20.7/18.4	5.23/2.32
МЭД-20	20	18.4/12.6	9.68/4.72
МЭД-25	25	17.3/10.7	11.67/6.19
МЭД-30	30	16.1/8.3	13.52/8.80
МЭД-40	40	13.8/5.4	16.86/—
МЭД-50	50	11.5/3.2	19.79/15.29
МЭД-100	100	0	30.36/25.80

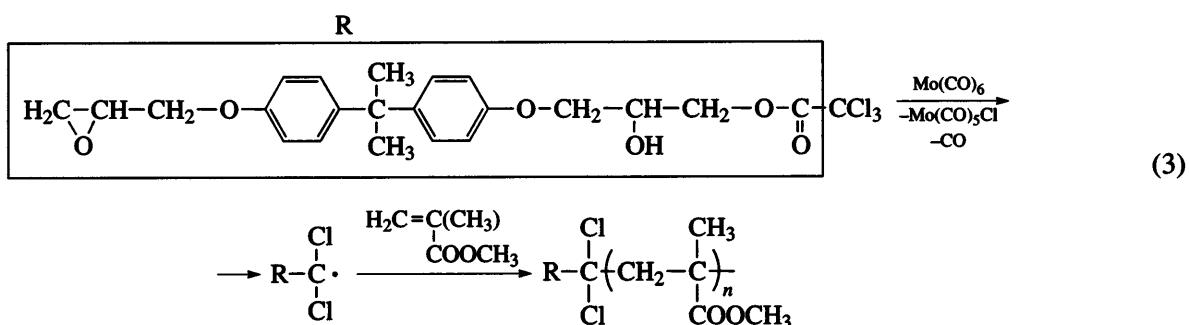
\* В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено.

тилметакрилата. При увеличении количества трихлоруксусной кислоты, взятой для этерификации, повышается средняя ММ олигомера и уменьшается содержание эпоксидных групп (табл. 1).

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  продукта взаимодействия эпоксидного олигомера с ТХУК (рис. 1) можно выделить сигналы, соответствующие атомам углерода групп  $\text{CCl}_3$  и  $\text{C}=\text{O}$  с хим. сдви-

гом  $\delta_{\text{C}} = 90.05$  и 163 м.д. соответственно, и сигналы протонов эпоксидных групп, не участвующих в реакции с ТХУК в области  $\delta_{\text{H}} = 2.0$ –2.5 м.д.

Предполагаемая схема процесса образования сополимера метилметакрилата с модифицированным трихлорметильными группами эпоксидным олигомером может быть представлена следующим образом:



Сополимеризация метилметакрилата с эпоксидным олигомером, содержащим трихлорметильные группы, в присутствии карбонила молибдена приводит к образованию сополимеров с выходом 30–80% от суммы ММА и МЭД (табл. 2, 3). Пониженный выход сополимеров обусловлен как неполным вхождением в их состав МЭД, так

и наличием в продукте реакции остаточных молекул исходного олигомера ЭД-20, не содержащих трихлорметильных групп. Эти олигомеры удаляются при высаждении продукта сополимеризации в изопропанол.

В отсутствие карбонила молибдена в системе МЭД–ММА полимеризация не идет, равно как

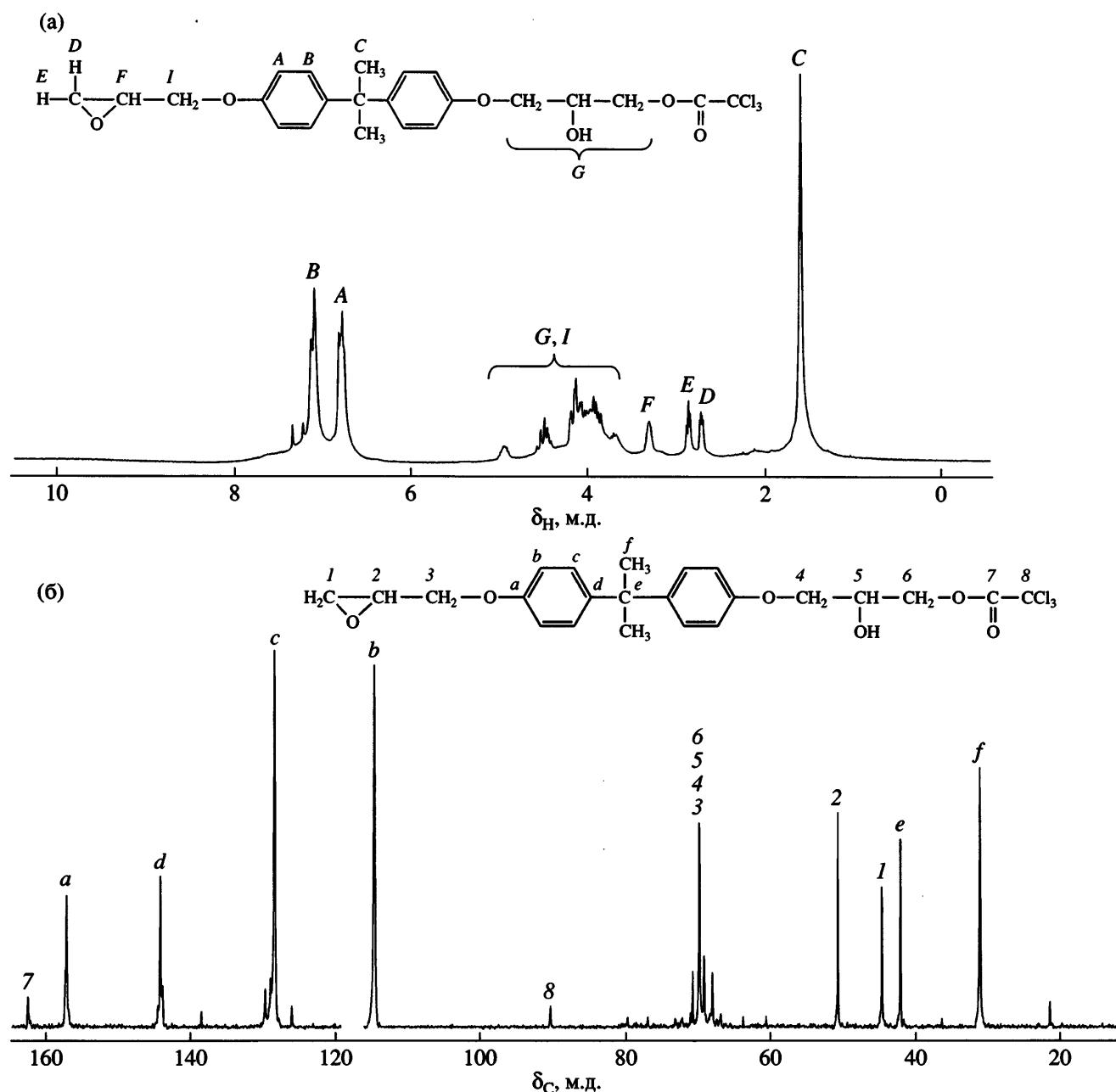


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (б) модифицированного эпоксидного олигомера МЭД-50.

она практически не протекает и в системе ММА–карбонил, не содержащей трихлорметильного соединения; следовательно, в изучаемой системе МЭД–ММА– $\text{Mo}(\text{CO})_6$  гомополимерного ПММА не образуется. Отсутствие гомо-ПММА в реакционной смеси подтверждает унимодальный характер кривых ГПХ (рис. 2), в то время как контрольная смесь ПММА + МЭД характеризуется бимодальной кривой ГПХ.

С ростом содержания трихлорметильных групп в МЭД  $M_w$  образующегося сополимера увеличивается. Согласно представленной выше схеме полимерообразования повышение содержания в МЭД трихлорметильных групп ведет к увеличению числа радикалов, инициирующих полимеризацию метилметакрилата, что в свою очередь должно вызывать уменьшение ММ; однако это не согласуется с данными табл. 2. Причиной роста ММ с

**Таблица 2.** Выход и некоторые характеристики сополимеров MMA с МЭД (80°C, 10 ч, количество Mo(CO)<sub>6</sub> 2.5% от массы MMA, массовое соотношение MMA : МЭД = 1 : 1)

Исходный МЭД (по табл. 1)	Выход*, % от суммы МЭД и MMA	Содержание, %		$M_n^{***} \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Среднее число звеньев MMA на один фрагмент МЭД
		Эпоксидных групп	хлора**				
МЭД-10	66	1.4	0.484	8.6	25.8	3.0	14
МЭД-20	61	1.3	—	7.7	29.1	3.8	9
МЭД-30	65	0.4	0.750	11.9	37.0	3.1	9
МЭД-40	82	0.6	—	15.2	37.0	2.4	15
МЭД-50	77	0.3	—	7.4 (4.2)	92.3	12.5	5
МЭД-100	$\frac{49}{58}$	—	$\frac{6.045}{10.200}$	8.0 (9.7)	22.1	2.7	13

\* В числителе – выход растворимой фракции, для которой приведены значения ММ, в знаменателе – общий выход сополимера.

\*\* В числителе – содержание хлора в растворимой части, в знаменателе – в гель-фракции сополимера.

\*\*\* В скобках указаны значения  $M_n$ , найденные осмометрией.

**Таблица 3.** Выход и некоторые характеристики сополимеров MMA с МЭД-30 (2.5% Mo(CO)<sub>6</sub> от массы MMA, 80°C, 10 ч)

Опыт, №	Массовое соотношение MMA : МЭД	Выход, % от суммы МЭД и MMA	Содержание хлора, %	Содержание эпоксидных групп, %		$M_n^{***} \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Среднее число звеньев MMA на одну эпокси- группу
				вычислено*	найдено**				
1	1 : 0.5	78	—	—	$\frac{0.2}{1.9}$	29.4 (11.0)	51.3	1.75	54
2	1 : 1.0	65	0.750	0.5	$\frac{0.4}{2.9}$	11.9 (5.8)	37.0	3.10	9
3	1 : 1.5	34	2.830	1.7	$\frac{0.9}{3.7}$	10.2	26.4	2.60	4
4	1 : 2.0	31	2.250	1.4	$\frac{1.4}{4.6}$	7.3 (3.6)	21.1	2.89	7

\* Вычислено из условия, что одна эпоксидная группа приходится на два атома хлора.

\*\* В числителе – после высаждения сополимера, в знаменателе – до высаждения.

\*\*\* В скобках указаны значения  $M_n$ , найденные осмометрией.

повышением содержания концевых трихлорметильных групп, по нашему мнению, является протекание реакций реиницирования с участием карбонила молибдена и атома хлора любой макромолекулы в реакционной системе. Реиницирование при полимеризации метилметакрилата под действи-

ем системы карбонил переходного металла–галогенсодержащее органическое соединение было неоднократно показано ранее [3, 6, 7].

С целью получения блок-сополимеров с разным содержанием эпоксидных групп проводили сополи-

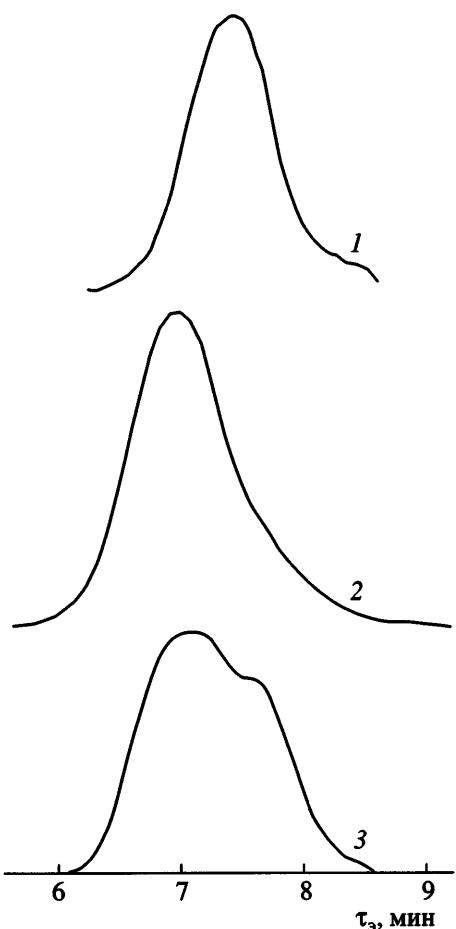


Рис. 2. Гель-хроматограммы сополимеров эпоксидного олигомера с MMA. Номера кривых соответствуют номерам сополимеров в табл. 3.

меризацию модифицированных олигомеров при различном массовом соотношении МЭД : MMA (табл. 3).

На примере МЭД-30 показано, что с увеличением его количества в исходной смеси с мономером MM образующихся сополимеров несколько уменьшается (табл. 3). Видимо, эффект реинициирования в данном случае перекрывается эффектом разбавления реакционной смеси возрастающим количеством инертной фракции МЭД-30, не содержащей трихлорметильных групп. Уменьшение при этом выхода сополимеров также обусловлено ростом относительной доли эпоксидного олигомера, не участвующего в сополимеризации, который удаляется при переосаждении.

Оптимальное содержание карбонила молибдена 2–5 мас. % относительно мономера; при содержании его меньше 2% выход сополимера невы-

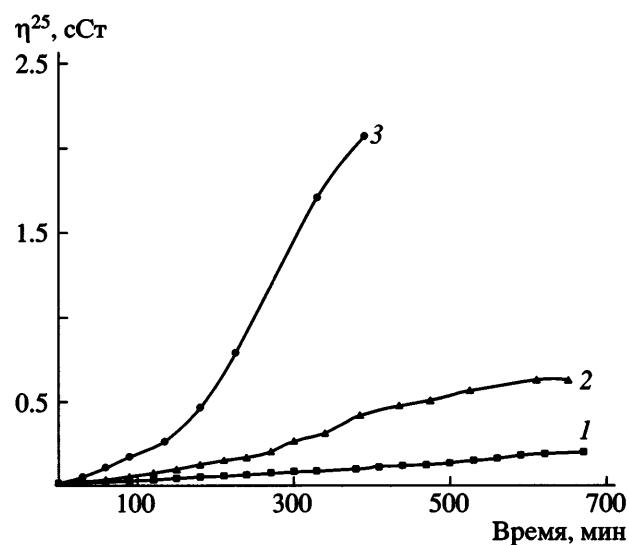


Рис. 3. Изменение во времени вязкости реакционной смеси MMA-МЭД-30 (табл. 3, опыт 2). Содержание MMA в растворе в толуоле 20 (1), 25 (2) и 30% (3).

сок, а при его количестве свыше 5% образуются нерастворимые продукты.

Изменение вязкости реакционной смеси в процессе сополимеризации (рис. 3) показало, что оптимальная продолжительность процесса 10 ч. Дальнейшее ее увеличение приводит к образованию структурированного полимера.

Спектры ПМР получаемых сополимеров (рис. 4) содержат характерные группы сигналов для арильных протонов эпоксидного олигомера в области 6.5–7.3 м.д. и для протонов  $\text{OCH}_3$ -группы полиметилметакрилатной цепи — в области 3.3–3.8 м.д. С ростом относительного количества MMA уменьшается интенсивность сигналов протонов арильной группы (рис. 4). По интегральным интенсивностям сигналов протонов в спектрах ПМР было рассчитано соотношение метилметакрилатных и ароматических фрагментов в молекулах сополимеров, на основании чего найдено среднее количество метилметакрилатных групп, приходящихся на один фрагмент МЭД (табл. 2 и 3).

Низкие значения среднего числа звеньев MMA, приходящихся на один фрагмент МЭД, по сравнению с MM образующихся сополимеров свидетельствуют о предпочтительном вхождении МЭД в цепь сополимера в виде боковых ответвлений в результате реакций реинициирования.

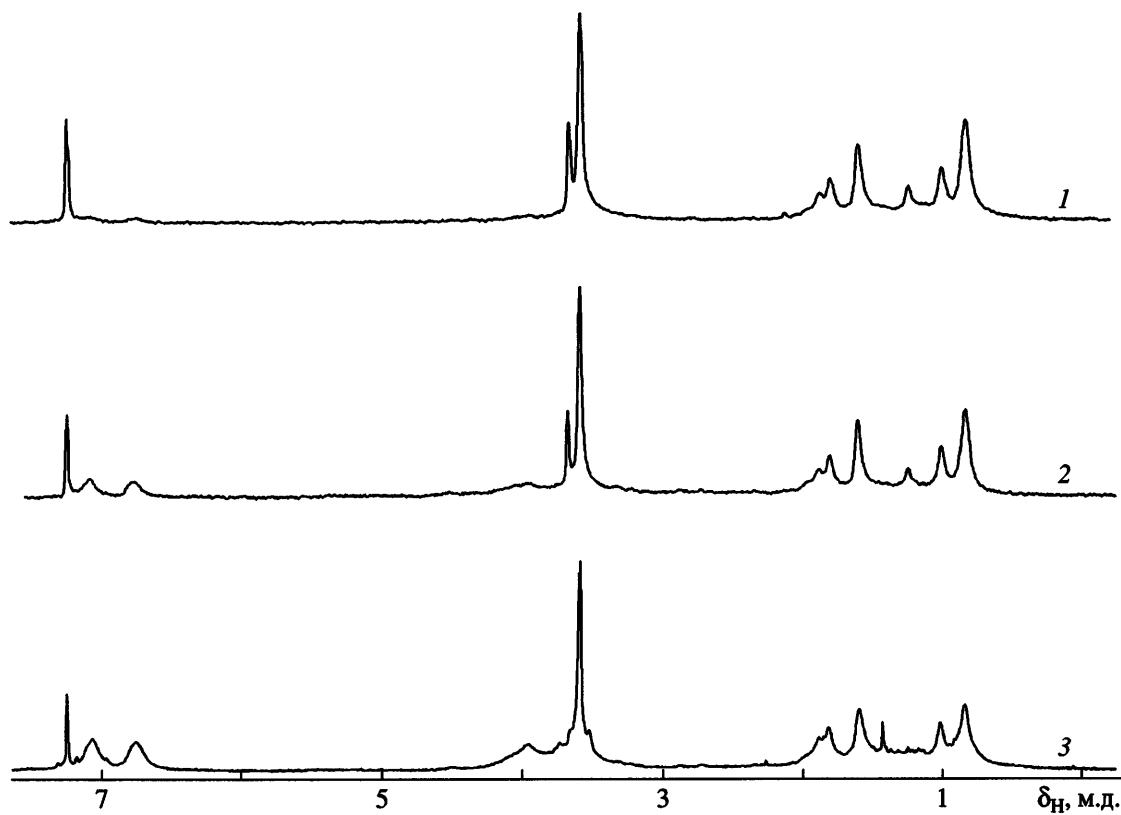


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сополимеров МЭД с метилметакрилатом. Номера спектров соответствуют номерам сополимеров в табл. 3.

Полученные сополимеры с различным содержанием эпоксидных групп представляют интерес в качестве модификаторов-компактилизаторов эпоксидных олигомеров с целью регулирования свойств композиционных материалов на основе последних. С другой стороны, использование в качестве сининциаторов полимеризации виниловых мономеров трихлорметилсодержащих эпоксидных олигомеров позволяет вводить в образующиеся полимеры оксирановые циклы для последующей возможной иммобилизации молекул красителей или биологически активных веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bamford C.H. // Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry / Ed. by Jenkins A.D., Zedwith A. New York: Wiley, 1976.
2. Школьник О.В., Федотов А.Ф., Блохина Е.И., Магомедов Г.К.-И., Копылов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1759.
3. Киреев В.В., Прудков Б.М., Комарова М.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 728.
4. Jenkins D.W., Hudson S.M. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 3413.
5. Shirai Y., Kawatsura K., Tsubokawa N. // Progr. Organic Coatings. 1999. V. 36. P. 217.
6. Киреев В.В., Прудков Б.М., Поляков В.А., Березкина С.А., Филатов С.Н., Behzad Shirkavand Hadavand // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 1989.
7. Киреев В.В., Прудков Б.М., Филатов С.Н., Липендин О.Л. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 6. С. 1024.
8. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический словарь. Л.: Химия, 1977.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
10. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологиям пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.

## Molybdenum Carbonyl-Initiated Copolymerization of Trichloromethyl-Containing Epoxy Oligomer with Methyl Methacrylate

V. V. Kireev<sup>a</sup>, B. M. Prudskova<sup>a</sup>, S. N. Filatov<sup>a</sup>, and M. A. Tlencopatchey<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, Circuito Exterior Aportado Postal, 70-360,  
Mexico D. F., 04510, Mexico  
e-mail: Filatovsn@list.ru

**Abstract**—Copolymers with an epoxy group content of up to 1.4% and a number-average molecular mass  $M_n = 11\,000$  have been obtained through the copolymerization of a trichloroacetic acid-modified epoxy oligomer with methyl methacrylate in the presence of molybdenum carbonyl.