

УДК 541.64:542.952.6

В. П. Мамонтов, О. В. Шевченко, І. С. Волошановський

Одеський національний університет, кафедра органічної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНИХ ЕСТЕРІВ ІТАКОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СУМІСНОСТІ З ПОЛІСТИРОЛОМ ТА ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Вивчено кінетику блочної полімеризації естерів ітаконової кислоти при ініціюванні бензоїлпероксидом. Досліджена сумісність отриманих поліітаконатів між собою та з полістиролом і поліметилметакрилатом. Показано, що найбільшу сумісність мають пари полімерів метилметакрилату та ітаконатів.

Ключові слова: полімеризація, естери ітаконової кислоти, кінетика, сумісність.

Дослідження сумісності полімерів є важливим у зв'язку з отриманням сумішених композицій, а також при отриманні прищеплених кополімерів. Зростання сумісності приводить до покращення фізико-механічних властивостей полімерів. Відомо, що повна сумісність полімерів є винятком і найбільша кількість пар полімерів несумісні. З термодинамічної точки зору сумісність полімерів чи утворення термодинамічно стійкої системи повинні проходити із зменшенням вільної енергії ΔG . Якщо б можливо було визначити ΔG при змішуванні полімерів, то було б можливим передбачити сумісність [1]. У першому наближенні, якщо припустити, що при змішуванні полімерів із великими молекулярними вагами ентropія змішування мала ($\Delta S \approx 0$), то рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ спрощується $\Delta G = \Delta H$. Це означає, що коли при змішуванні полімерів $\Delta H < 0$, то полімери сумісні і навпаки. Однак експериментальне визначення ентальпії при змішуванні полімерів досить ускладнено. Крім того, припущення про $\Delta S \approx 0$ не завжди виконується. У багатьох випадках ΔS буде суттєвим, так як вона пов'язана із зміною форми макромолекул і неможливістю утворення щільної упаковки різнорідних макромолекул. Тому в роботах по вивченню сумісності полімерів використовують у якості критеріїв сумісності утворення однофазної системи у розчинах чи прозорих плівках при випаренні розчинника у твердому стані. Відомо, що природа розчинника не впливає на сумісність, тобто якщо два полімери несумісні в одному розчиннику, то звичайно вони несумісні і в іншому. Крім того, на критичну концентрацію розшарування у потрійній системі: два полімери і розчинник впливає температура та молекулярна вага полімера. Чим більша молекулярна вага і нижча температура, тим менша сумісність.

Метою роботи був синтез полімерних естерів ітаконової кислоти: диметилітаконату (ДМІ), дибутилітаконату (ДБІ), діоктилітаконату (ДОІ) та дослідження їх сумісності між собою та з полістиролом (ПС) і поліметилметакрилатом (ПММА).

Матеріали та методи дослідження

Естери ітаконової кислоти отримували реакцією естерифікації ітаконової кислоти відповідними спиртами [2]. Реакцію проводили у трьохгорлій колбі 0,5-1 л з мішалкою, термометром і насадкою Діна-Старка, при 100% надлишку спирту у присутності H_2SO_4 як каталізатора. Температура процесу залежала від температури кипіння реакційної суміші і при синтезі нижчих естерів дорівнювала 70°C , а для вищих становила 150°C . Для полегшення виділення води естерифікацію проводили в присутності малих кількостей бензолу чи толуолу, процес вели до припинення виділення води. При синтезі з метиловим спиртом замість насадки Діна-Старка для видалення води використовували апарат Сокслета з силікагелем. Після естерифікації реакційну суміш нейтралізували безводним Na_2CO_3 , а спирт відганяли. Очищення естерів проводилось дистиляцією у вакуумі: ДМІ т.кип. 75°C (1,2 мм Hg); ДБІ т.кип. 135°C (0,6 мм Hg), n_D^{20} 1,4440; ДОІ т.кип. 200°C (0,3 мм Hg), n_D^{20} 1,4527. У випадку ДМІ після перегонки проводили перекристалізацію продукту з метанолу при температурі 40°C (т.пл. 36°C).

Очищення мономерів стиролу та ММА проводили за методикою [3].

Полімери естерів ітаконової кислоти отримували блочною полімеризацією при температурах 60, 70, 80°C та ініціюванні бензоїлпероксидом (ПБ). В аналогічних умовах отримували полістирол та поліметилметакрилат.

Для вивчення сумісності полімерів у розчині використали нижчепаведену методику. Зважували різні кількості полімерів у вагових співвідношеннях 1:10, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1, 10:1 і до твердих полімерів додавали загальний розчинник (бензол) з метою утворення гомогенної фази. Якщо після тривалого часу, необхідного для розчинення, система виглядала двошаровою, то додаванням чистого розчинника досягали переходу гетерогенної системи у гомогенну. При цьому розраховувалась критична концентрація C_k , г/100 мл, при якій двофазна система переходила у однофазну. У деяких випадках визначення C_k перешкоджалось у зв'язку з малою різницею показників заломлення розчинів полімерів. У цьому випадку до прозорого розчину полімерної суміші додавали сліди сажі. При відстоюванні розчину сажа осаджується перш за все на непомітній межі поділу фаз. Якщо цієї межі немає, тобто обидва полімери за даних умов сумісні, то сажа практично повністю осаджується на стінках та дні посудини. Таким чином можна зробити межу поділу видимою.

Дослідження сумісності проводилось при кімнатній температурі 20°C . За отриманими значеннями C_k побудовані діаграми стану двох полімерів у загальному розчиннику. Сумісність полімерів у твердому стані оцінювалась по прозорості плівок, які отримали при випарюванні загального розчинника.

Результати дослідження та їх аналіз

Було вивчено кінетику процесу полімеризації синтезованих ітаконатів. Розрахунок глибини полімеризації на основі дилатометричного методу проводили за формулою:

$$S\% = \frac{\Delta V \cdot 100\%}{g \left(\frac{1}{d_i} - \frac{1}{d_n} \right)},$$

де S — глибина полімеризації; ΔV — зміна об'єму системи при полімеризації; g — вага мономеру у дилатометрі; d_m і d_n — густини мономеру та полімеру при температурі полімеризації. Густини мономерів при різних температурах визначені експериментально. У зв'язку із складністю експериментального визначення

густини полімеру, величина $\left(\frac{1}{d_i} - \frac{1}{d_n} \right)$ розрахована з паралельних дослідів, де

кінетика вивчалась методами сухого залишку та дилатометрії. Отримані результати наведені у табл. 1. На основі цих даних побудовані графічні залежності $S\% - f(\tau)$ (рис. 1). По тангенсу кута нахилу прямих були визначені швидкості полімеризації при температурах 60, 70, 80 °С і концентраціях ініціатора 0,1, 0,05, 0,02 моль/л. Отримані результати наведені у табл. 2. Там же наведені енергії активації процесу полімеризації у вивченому температурному інтервалі.

Таблиця 1

Густина мономерів та значення $\left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n} \right)$ при різних температурах

Мономер	Густина	При температурах, °С			
		20	60	70	80
ДМІ	мономера	1,1219	1,0787	1,0681	1,0572
	$\left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n} \right)$	—	0,1844	0,2078	0,1940
ДБІ	мономера	0,9832	0,9474	0,9388	0,9295
	$\left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n} \right)$	—	0,1312	0,1739	0,1969
ДОІ	мономера	0,9316	0,9009	0,8935	0,8862
	$\left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n} \right)$	—	0,0587	0,0840	0,0801

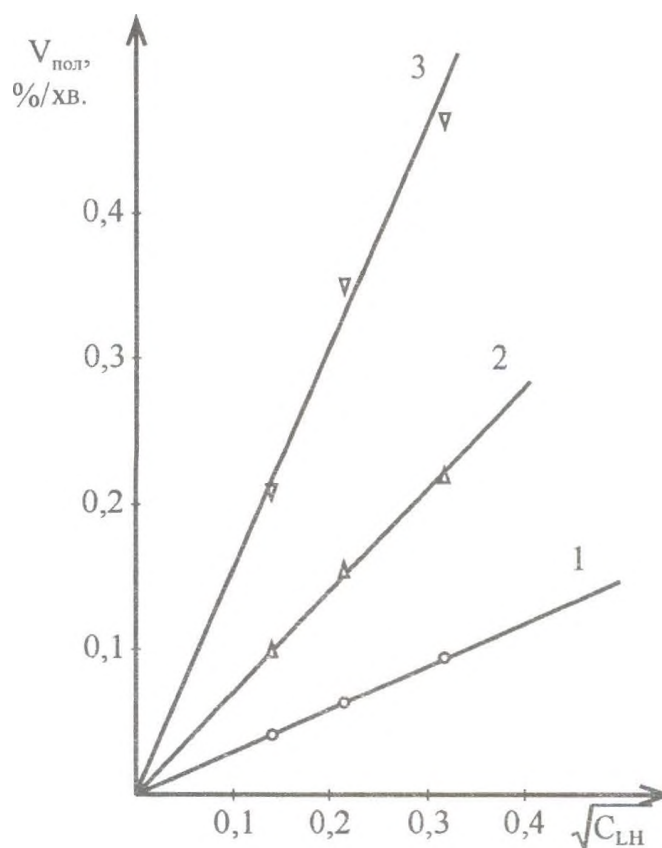


Рис.1. Залежність швидкості полімеризації ДМІ від концентрації ініціатора при температурі: 1 – 60 °C; 2 – 70 °C; 3 – 80 °C

Таблиця 2

Кінетичні параметри полімеризацій естерів ітаконової кислоти. Ініціатор бензоїлпероксид (ПБ)

Мономер	Т-ра полімеризації, °C	$V_{\text{пол}} \cdot 10, \text{ \% / хв.}$ при концентрації ініціатора, моль/л			$E_{\text{акт}}, \text{ кДж / моль}$
		0,1	0,05	0,02	
ДМІ	60	0,95	0,62	0,38	76
	70	2,14	1,53	1,02	
	80	4,60	3,50	2,27	
ДБІ	60	1,25	0,92	0,53	46
	70	2,05	1,53	1,00	
	80	3,25	2,40	1,60	
ДОІ	60	2,90	2,60	2,05	53
	70	5,5	4,0	2,4	
	80	8,8	6,8	5,0	

Із таблиці видно, що швидкість полімеризації ДМІ найнижча серед вивчених мономерів і зростає із зростанням довжини ланцюгу естерної групи. Цей ефект можна пояснити тим, що при полімеризації естерів ітаконової кислоти часто проходить передача ланцюга на мономер за рахунок відриву алільного водню. При цьому утворюються досить стабільні радикали, які зменшують швидкість полімеризації. При зростанні довжини алкільного радикала очевидно зростають стеричні перешкоди і зменшується ймовірність такої передачі ланцюга.

Енергії активації процесу для ДМІ близькі до аналогічних даних для вінілових мономерів. Але із зростанням довжини алкільного радикала енергія активації значно зменшується. На основі даних табл.2 можливо було розрахувати порядки реакцій полімеризації за ініціатором. Як приклад на рис.1 наведено визначення порядку для ДМІ. В цьому випадку, також як і для інших мономерів,

були отримані чіткі прямолінійні залежності в координатах $V_{\text{пол}} = f(\sqrt{C_{\text{ин}}})$, що говорить про порядок реакцій, який дорівнює 0,5. Це дозволяє при подальших розрахунках користуватись основним рівнянням кінетики радикальної полімеризації. Отримані дані відповідають результатам роботи [4].

Для синтезованих нами поліітаконатів, а також полістиролу та поліметилметакрилату була досліджена сумісність у розчині бензолу. Отримані результати S_x однофазної системи представлені у вигляді діаграм стану двох полімерів у загальному розчиннику. На діаграмі область над кривими є гомогенною, а під кривими – гетерогенною.

При вивченні сумісності поліітаконатів один з одним (рис.2) показано, що найменша сумісність спостерігається для системи ПДМІ/ПДОІ. Ці два полімери найбільше відрізняються довжиною алкільного радикала в естерній групі. Чим менше різниця в довжині радикала, тим вище сумісність. Це добре видно на парах полімерів ПДМІ/ПДБІ та ПДБІ/ПДОІ. Причому на цьому рисунку криві є не симетричними, що вказує на більшу сумісність сумішей, які мають більшу частину ПДОІ.

Діаграми стану сумішей поліітаконатів із полістиролом наведені на рис.3. Величини S_x у цьому випадку значно менші, ніж для поліітаконатів між собою. Найменша сумісність спостерігається для системи ПДОІ/ПС, а найбільша для ПДМІ/ПС. У цьому випадку криві на діаграмі є також несиметричними, і більш висока сумісність спостерігається для сумішей з більшою кількістю ітаконової компоненти.

Було проведено також вивчення сумісності поліітаконатів з ПММА. У цьому випадку для всіх досліджених пар полімерів спостерігається сумісність у розчині при максимально можливих концентраціях. Тому була вивчена їх сумісність у твердому стані. В усіх випадках плівки бути прозорими, що свідчить про сумісність усіх зразків. Однак ж треба зазначити, що із-за близьких показників заломлення полімерів (ПДМІ n_D^{20} 1,498; ПДБІ n_D^{20} 1,472; ПДОІ n_D^{20} 1,470; ПММА n_D^{20} 1,490; ПС n_D^{20} 1,598) на основі ітаконатів та метилметакрилату можлива помилка при використанні цього методу дослідження сумісності [5]. Але незважаючи на це, можна стверджувати, що сумісність поліітаконатів з ПММА найкра-

ша, і ці полімери можуть застосовуватись у сумішах. Незрозуміло, чому сумісність поліітаконатів між собою нижча, ніж з ПММА, хоча, виходячи із загальних уявлень, можливо було очікувати навпаки. Вивчення додаткових фізико-хімічних характеристик поліітаконатів [6,7] дозволить запропонувати можливі аспекти їх використання при модифікації полімерів.

Існує уявлення, що сумісність полімерів велика в тому разі, якщо їх розчинності у загальному розчиннику близькі. Це відповідає результатам, наведеним на рис.2. Так, для пар полімерів ПДМІ/ПДБІ та ПДБІ/ПДОІ, які мають близькі величини розчинності у бензолі й сумісність є найбільшою. Однак для системи ПДМІ/ПС (рис.3) розчинність полімерів близька, а сумісність при цьому невелика. Тому критерій однакової розчинності не може бути розповсюджений на широке коло полімерів, так як при цьому головну роль має грати подібність у будові полімерної молекули.

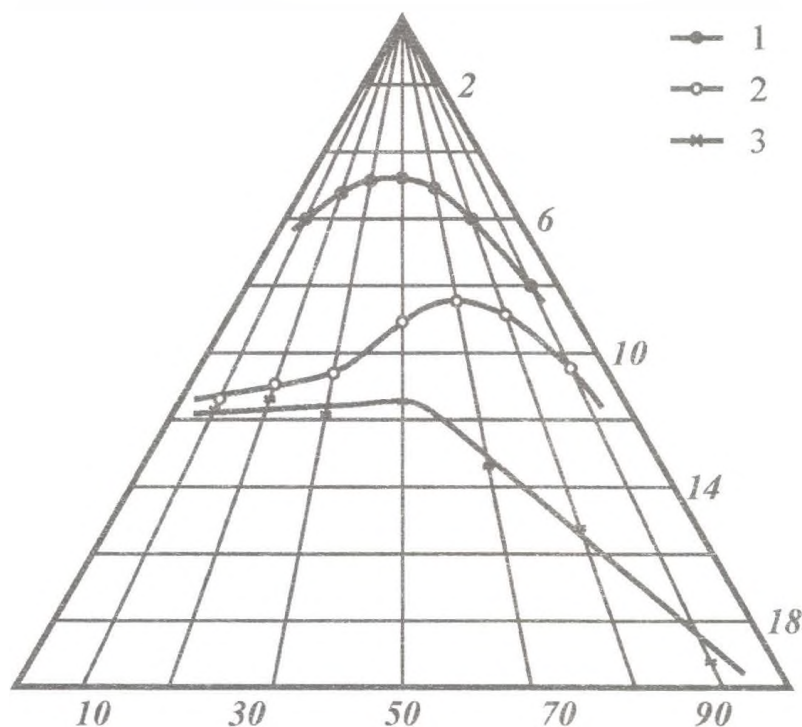


Рис. 2. Діаграма стану трикомпонентної системи два полімери у бензолі:

I ПДОІ — ПДМІ; II ПДБІ — ПДМІ; III ПДБІ — ПДОІ

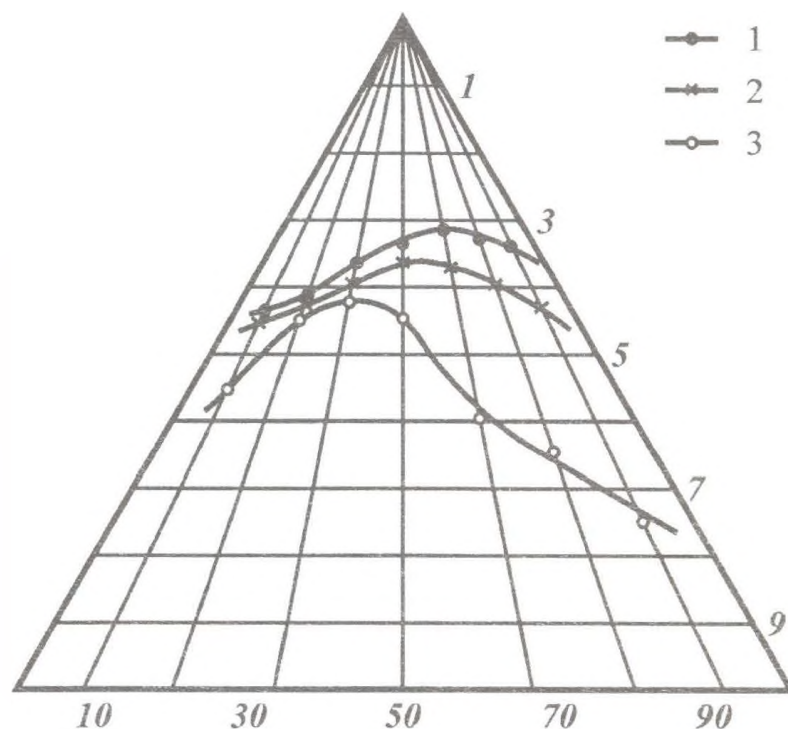


Рис. 3. Діаграма стану трикомпонентної системи два полімери у бензолі:

1 — ПС – ПДО; 2 — ПС – ПДБ; 3 – ПС – ПДМ.

Література

1. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, Наукова думка, 1984, 300 с.
2. Тарасюк Е. И., Цебриенко Е. Ф. Ди-р-бутиловый и диаллиловый эфиры итаконовой кислоты. // В сб.: Методы получения химических реактивов и препаратов. — М.: ИРЕА, 1973. — Вып. 25. С. 90 – 91.
3. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. — Киев: Вища школа, 1987. — 159 с.
4. Velickovic J., Vasovic S. Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada relations and unperturbed dimensions of poly(di-n-alkyl itaconates) // Makromol. Chem. — 1972. — Bd. 153. — S. 207 – 218.
5. Velickovic J., Voloshanovski I. S. Mutual compatibility of poly(di-n-alkyl itaconates) and incompatibility with other polymers // Fifth Yugoslav symposium on Chemistry and Technology of Macromolecules. Skopje 1976. P. XII-68.
6. Cowie J. M., McEwen J. J., Henshall S. A., Velickovic J. Poly(alkyl itaconates). 4. Glass and sub-glass transitions if the di-alkyl ester series, methyl to hexyl // Polymer. 1977. — V. 18, N 6. — P. 612 – 616.
7. Cowie J. M., Haq Zia. Some aspects of the thermal stability of poly(alkyl itaconic acid esters) // Brit. Polym. J. — 1977. — V. 9, N 3. — P. 246 – 250.

В. П. Мамонтов, О. В. Шевченко, И. С. Волошановский

Одесский национальный университет, кафедра органической химии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЭФИРОВ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОВМЕСТИМОСТИ С ПОЛИСТИРОЛОМ
И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

Резюме

Изучена кинетика блочной полимеризации эфиров итаконовой кислоты при иницировании бензоилпероксидом. Исследована совместимость полученных полиитаконатов между собой и с полистиролом и полиметилметакрилатом. Показано, что наибольшую совместимость имеют пары полимеров метилметакрилата и итаконатов.

Ключевые слова: полимеризация, эфиры итаконовой кислоты, кинетика, совместимость.

V. P. Mamontov, O. V. Shevchenko, I. S. Voloshanovsky

Odessa national university of I. I. Mechnikov, Department of organic chemistry
Dvoryanskaya st. 2, Odessa, 65026, Ukraine

**SYNTHESIS OF POLYMER ESTERS OF ITACONIC ACID AND THE RESEARCH
OF THEIR COMPATIBILITY WITH POLYSTYRENE AND
POLYMETHYLMETHACRYLATE**

Summary

The kinetics of the block polymerization of esters of the itaconic acid during the initiation by benzoylperoxide was studied. The compatibility of the received polyitaconates between themselves, and with polystyrene and polymethylmethacrylate was analysed. It was shown that the pairs of polymers of polymethylmethacrylate and itaconates have the most compatibility.

Keywords: polymerization, esters of itaconic acid, kinetics, compatibility.