

УДК 541.64+547.39/.233/.234/.235/.236/.238/.312

О. О. Кюсе, С. М. Савін

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна
e-mail: mazur.olesya@gmail.com

КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ, ЩО МОДИФІКОВАНІ НІТРОГЕНВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ, З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

В представленій роботі досліджено кінетику радикальної кополімеризації у розчині на початкових стадіях поліглікольмалеїнатфталатів, що модифіковані нітрогенвмісними сполуками, з метилметакрилатом у співвідношенні 1:1. В якості розчинника було застосовано циклогексанон, в якості ініціатора – пероксид бензоїлу. Дослідження проведено при температурах 50 та 60°C методом дилатометрії з використанням розбірних дилатометрів та центрифуги. В якості модифікаторів було обрано 13 аміновмісних сполук різних типів. Також, для порівняння, була перевірена можливість застосування у якості модифікаторів амідів та гідразинів. Поліконденсацію проводили на масляній бані при 175 °C та при інтенсивному перемішуванні з відбором води до досягнення постійного кислотного числа. Показано, що додавання 0,1 моль/л модифікатора при поліконденсації суміші малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем дозволяє отримати ненасичений олігоестер для якого температурний коефіцієнт реакції його кополімеризації з метилметакрилатом суттєво знижується. Це дозволяє при неізотермічному відтвердженні збільшити об'єм кополімерного блоку без ризику його перегріву та руйнування. Із досліджених амінів найбільш ефективним виявився *para*-аміноацетофенон; його застосування в якості модифікатора дозволяє знизити температурний коефіцієнт реакції з 2,1 до 1,7. Швидкість кополімеризації на початкових стадіях для досліджених модифікованих систем знижується від двох до 20 раз. Результати роботи дозволяють запропонувати технологію отримання полімерних матеріалів при їх формуванні у блоках значно більших розмірів, ніж з використанням традиційних ненасичених олігомерів. Також, були проведені розрахунки за спеціальною методикою і визначено максимальний розмір кополімерного блоку у вигляді циліндру, в якого висота дорівнює радіусу, який можна отримати шляхом його формування в неізотермічному режимі у тонкошаровій формі за умов конвекційного повітряного охолодження та максимально допустимій температурі в системі 90 °C. Показано, що об'єм такого блоку, при застосуванні деяких модифікованих олігомерів, суттєво збільшується. Були визначені деякі фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів з метилметакрилатом і показано, що модифікація нітрогенвмісними сполуками не покращує і не погіршує досліджені характеристики.

Ключові слова: поліконденсація, кополімеризація, аміни, амід, похідні гідразину, поліглікольмалеїнатфталат, метод кінцевих елементів.

Пошук нових модифікаторів для отримання ненасичених олігоестерів, що здатні до кополімеризації з вініловими мономерами, є актуальною темою сучасних досліджень тому, що такі системи мають широке застосування. З одного боку, низька собівартість продукту поліконденсації ненасичених дикарбонових кислот з гліколями дозволяє їх застосовувати для отримання великогабаритних виробів; 90% усіх термореактивних полімерних систем припадає саме на такі кополімери. З іншого боку, чутливість до фотополімеризації забезпечує застосування їх у стоматології, 3D-друку та інших новітніх технологіях [1]. У попередніх дослід-

женнях у якості модифікаторів нами було обрано біметалеві комплексні сполуки з гідроксокарбонowymi кислотами [2]. Було показано, що навіть незначний додаток модифікатора, а саме 0,01 моль/л, дозволяє помітно впливати на кінетику поліконденсації малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем, кінетику кополімеризації отриманих олігоестерів з вініловими мономерами. Найбільш корисним ефектом від модифікації є зниження температурного коефіцієнту реакції кополімеризації. Так як залежність швидкості хімічної реакції від температури є степеневою функцією, навіть незначне зниження температурного коефіцієнту реакції дозволяє суттєво підвищити безпеку відтвердження системи при кополімеризації великого блоку у неізотермічному режимі, коли тепло накопичується в системі. Це особливо важливо, коли реакцію проводять для отримання зразків кінцевого полімерного продукту вагою більш ніж 50–100 г. Застосування модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів дозволяє отримати великогабаритні кополімерні блоки, які можна використати для подальшого визначення фізико-механічних характеристик матеріалу.

На відміну від досліджених раніше комплексів, які неможливо додати у великій кількості, в представленій роботі у якості модифікаторів нами було обрано ряд нітрогеновмісних органічних сполук – переважно амінів (аліфатичних та ароматичних), а, також, амідів та гідразинів різної будови, які значно краще розчиняються, що дозволяє суттєво збільшити їх вміст (до 0,1 моль/л) у вихідній суміші та, відповідно, отриманих ненасичених олігоестерах.

Отже, метою роботи було визначити вплив нітрогеновмісних органічних сполук для модифікації поліглікольмалеїнатфталатів на кінетичні характеристики кополімеризації отриманого олігоестерного продукту з метилметакрилатом у ваговому співвідношенні 1:1.

Для досягнення даної мети потрібно було вирішити наступні завдання:

- Отримати модифіковані нітрогеновмісними сполуками ненасичені олігоестери, які здатні до кополімеризації з вініловими мономерами, шляхом поліконденсації фталевого та малеїнового ангідридів з етиленгліколем,.
- Визначити кінетичні параметри радикальної кополімеризації на початкових стадіях отриманих модифікованих ненасичених олігоестерів з метилметакрилатом.
- Визначити найбільш ефективні модифікатори для забезпечення формування кополімерних блоків великого об'єму в неізотермічному режимі.
- Визначити вплив досліджених модифікаторів на фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для отримання поліглікольмалеїнатфталату проводили поліконденсацію фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем на масляній бані при температурі 175 °С із застосуванням насадки Діна-Старка до досягнення постійного значення кислотного числа 70–90 мг КОН/1000 мг, що відповідає середньому ступеню поліконденсації $P = 8-9$ [2]. Модифікацію проводили шляхом додавання 0,1 моль/л обраних модифікаторів в реакційну суміш при досягненні глибини поліконденсації $S=10-15\%$. Отримані модифіковані ненасичені олігоестери мали високу в'язкість, отже безпосередньо приготувати їх розчин у метилметакрилаті було достатньо

складно. Тому, перед змішуванням, олігоестер розчиняли в циклогексаноні, а до метилметакрилату додавали 0,02 моль/л пероксида бензоїлу у якості ініціатора реакції кополімеризації. До ненасиченого модифікованого олігоестеру ініціатор не додавали, тому, після змішування, у системі загальний вміст ініціатора складав 0,01 моль/л. Таким чином, вміст олігоестеру складав 50% по співвідношенню до метилметакрилату. Реакцію кополімеризації отриманих модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з метилметакрилатом проводили при двох температурах: 50 °С та 60 °С. Кінетичні параметри визначали методом дилатометрії, з використанням розбірних дилатометрів, катетометра КМ-6, центрифуги ЦУМ-1 за методикою [3]. Швидкість кополімеризації та температурний коефіцієнт розраховували за формулами (1) та (2) [2]:

$$S = \Delta V \times 100 / g \times (1 / d_m - 1 / d_n), \quad (1)$$

де: S – глибина кополімеризації,%; g – наважка суміші, г; d_m , d_n – густина суміші до та після відтвердження при відповідній температурі кополімеризації; ΔV – зміна об'єму суміші, мл.

$$\gamma = W_{60} / W_{50}, \quad (2)$$

де: γ – температурний коефіцієнт реакції, W_{50} та W_{60} – початкові швидкості кополімеризації при 50 та 60 °С, відповідно.

Для визначення фізико-механічних характеристик досліджених кополімерів, олігоестер розчиняли в метилметакрилаті на протязі 24 годин без додавання циклогексанону, нагрівали до 60 °С, розчиняли пероксид бензоїлу, додавали активатор – триацетилацетонат феруму вмістом 0,01 моль/л, заливали в форму, герметично закривали, витримували 24 години при кімнатній температурі. Потім, прогрівали при 120 °С дві години в повітряному термостаті та вирізали зразки для випробувань [4].

Розрахунки об'єму циліндру в якого висота дорівнює радіусу ($h = r$) проводили за спеціальною методикою комп'ютерного моделювання розподілу температури при кополімеризації [5].

Застосовували наступні модифікатори.

Аміни: диметилетаноламін, анілін, амідол, *para*-аміноацетофенон, *ortho*-амінофенол, *para*-амінофенол, дифеніламін, етилендіамін, N, N-диметил_пара-фенілендіаміна сульфат, гексаметилендіамін, 1,2,3-бензотриазол, триетаноламін.

Аміди: *ortho*-толуолсульфамід, диметилформаїд, карбаїд, дифенілтіосечовина, дифенілкарбазид.

Гідразини: фенілгідразин, гідразингідрат.

Всі аміни були кваліфікації ч.д.а., аміди та гідразини – кваліфікації ч.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Додаток модифікаторів приводить до підвищення швидкості поліконденсації при синтезі олігоестерів, час досягнення постійного значення кислотного числа суміші зменшується у 2–3 рази. При цьому, слід відмітити збільшення в'язкості олігомерного продукту, порівняно з немодифікованим поліглікольмалеїнатфталатом. Також, слід відзначити зниження термодинамічної сумісності модифікованих

олігомерних продуктів з метилметакрилатом, що може пояснюватися підвищенням їх полярності за рахунок введення додаткових функціональних груп. Саме тому, для вивчення кінетики кополімеризації був використаний відносно інертний розчинник з високою температурою кипіння – циклогексанон. Кінетичні характеристики кополімеризації досліджених ненасичених олігоестерів з метилметакрилатом представлені в таблиці.

Таблиця

Кінетичні характеристики кополімеризації модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з метилметакрилатом

Table

Kinetic characteristics of copolymerization of modified polyglycol malenate phthalates with methyl methacrylate

Модифікатор	W, 10 ⁶ ×моль×л ⁻¹ ×с ⁻¹		Температурний коефіцієнт γ
	50°C	60°C	
-	143,3	307,2	2,10
<i>орто</i> -толуолсульфамід	85,8	141,9	1,65
гідразингідрат	35,6	59,4	1,66
<i>пара</i> -аміноацетофенон	77,8	132,0	1,70
дифеніламін	14,8	25,5	1,72
диметилформамід	14,8	25,5	1,72
амідол	56,1	105,6	1,90
фенілгідразин	16,1	32,0	1,98
1,2,3-бензотриазол	17,1	34,6	2,00
дифенілтіосечовина	72,6	14,8	2,00
диметилпарафенілєндіамін сульфат	21,4	41,2	2,00
етилєндіамін	7,2	14,8	2,10
карбамід	39,6	85,8	2,16
дифенілкарбазид	27,3	61,0	2,20
триєтаноламін	64,0	168,3	2,62
<i>пара</i> -амінофенол	29,0	148,0	4,10
<i>орто</i> -амінофенол	75,0	330,0	4,30
анілін	70,9	211,2	3,00
диметилєтаноламін	23,0	330,0	14,00
гексаметилєндіамін	66,0	99,0	15,00

Примітка: Вміст модифікатору 0,1 моль/л, циклогексанону 50% від суміші модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом, ініціатору 0,01 моль/л.

У всіх випадках спостерігається зниження швидкості кополімеризації від двох до 20 разів. Цей ефект можна пояснити інгібувальною дією функціональних груп, що містять нітроген, на процес ланцюгової кополімеризації, що протікає за вільно-радикальним механізмом [6]. Для половини вивчених систем модифікатор практично не впливає на зміну температурного коефіцієнта реакції кополімеризації на початкових стадіях. З іншого боку, для деяких зразків зміна температурного коефіцієнта дуже істотна. Серед вивчених амінів найбільш ефективним модифікатором є *пара*-аміноацетофенон. У той же час, слід зазначити, що *пара*-амінофенол та *орто*-амінофенол сильно збільшують температурний коефіцієнт реакції, більш ніж вдвічі. Тобто, сама по собі наявність аміної групи не є визначальним фактором. Проте, слід зазначити, що у всіх випадках найбільш високі значення температурного коефіцієнта реакції (вищі за 2,5) спостерігаються виключно при застосуванні в якості модифікаторів первинних амінів.

Надзвичайно високий температурний коефіцієнт реакції для гексаметилендіаміну може бути пояснений високою гідроскопічністю цього модифікатора, а, відповідно, підвищеною гідроскопічністю модифікованих ним олігоестерів. При кополімеризації з метилметакрилатом, олігомер поступово позбавляється молекул води і реакція стає багатоступінчастою, що мультиплікує узагальнене значення температурного коефіцієнту реакції.

Проведено розрахунок об'єму циліндру в якого висота дорівнює радіусу ($h = r$) при змінюванні температурного коефіцієнту реакції кополімеризації модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом без наповнювача та з додаванням, в якості наповнювача, епоксидної крихти при максимально допустимій температурі нагрівання $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ та коефіцієнту повітряної конвекції $a = 10\text{ Вт} \times \text{м}^{-1} \times \text{}^{\circ}\text{C}^{-1}$. До давання наповнювача з одного боку поглинає тепло, з другого боку збільшує максимально допустимий об'єм. Залежність об'єму циліндра від температурного коефіцієнту реакції представлена на рисунку.

Як видно з рисунку, температурний коефіцієнт реакції є визначним фактором для надання безпечного режиму при формуванні кополімерного блоку в неізоермічному режимі. Навіть незначне (на 5–10%) зменшення температурного коефіцієнту кополімеризації, відносно немодифікованих систем, різко підвищує практичний об'єм реакційної суміші. Це стосується не тільки отриманого блоку, але і ємкості, з якої компаунд заливається у форму. Таким чином, пошук нових модифікаторів, що дозволяють знизити температурний коефіцієнт реакції кополімеризації, є доцільним та корисним.

Дуже добрі результати спостерігаються при використанні у якості модифікатора гідразингідрату. У той же час, модифікація фенілгідразином практично не впливає на зниження температурного коефіцієнта. Найкращі результати його зниження зі всіх досліджених систем, як видно з таблиці, спостерігаються при модифікації *орто*-толуолсульфамідом. Цей факт виявився для нас дещо несподіваним, оскільки вплив амідів на процеси ініціювання органічними пероксидами при радикальній полімеризації значно менший, у порівнянні з амінами. Це питання потребує окремої серії дослідів для подальшого вивчення, детальне дослідження впливу амідів не входило до завдань даної роботи.

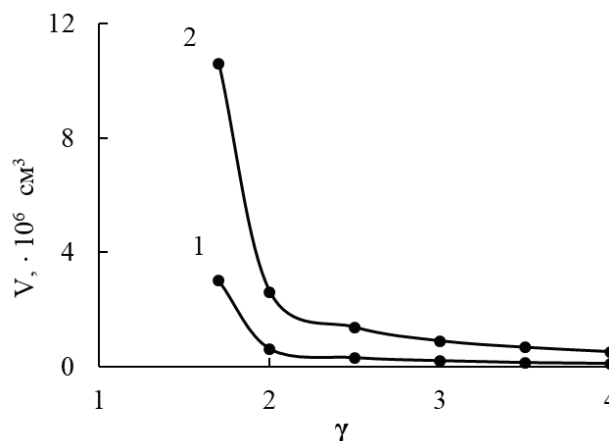


Рис. Залежність максимального об'єму циліндру від температурного коефіцієнту реакції за умов досягнення температури не більш 90 °С.

1 – система модифікований поліглікольмалеїнатфталат + метилметакрилат в співвідношенні 1:1 без наповнювача.

2 – система модифікований поліглікольмалеїнатфталат + метилметакрилат в співвідношенні 1:1 з вмістом наповнювача 50%.

Fig. Dependence of the maximum volume of the cylinder on the reaction temperature coefficient under the conditions of reaching a temperature of no more than 90 °C.

1 – system modified polyglycol maleinat phthalate + methyl methacrylate in a ratio of 1:1 without filler.

2 – system of modified polyglycol maleinat phthalate + methyl methacrylate in a ratio of 1:1 with a filler content of 50%.

Були визначені фізико-механічні властивості отриманих кополімерів. Ударна міцність: 12–14 кДж/м², густина: 1,2–1,25 г/см³, твердість: 20 Н×м, температура склування: 160–180 °С. Можна відмітити, що модифікація поліглікольмалеїнатфталатів не покращує та не погіршує фізико-механічні властивості їх кополімерів з метилметакрилатом, але має значний вплив на кінетику процесу кополімеризації на початкових стадіях.

ВИСНОВКИ

1. Для всіх досліджених амінів показано можливість введення їх у значній кількості для отримання однорідного ненасиченого олігомеру, здібного до кополімеризації з метилметакрилатом.

2. Швидкість кополімеризації модифікованих систем з метилметакрилатом знижується в широкому діапазоні; з 211×10^6 моль×л⁻¹×с⁻¹ при застосуванні, модифікованого аніліном, поліглікольмалеїнатфталату, до $14,8 \times 10^6$ моль×л⁻¹×с⁻¹ – якщо модифікатор *para*-амінофенол. Найменше значення температурного коефіцієнту

реакції $\gamma = 1,7$ досягається при використанні модифікатору – *пара*-аміноацетофенону.

3. Аміді та похідні гідразину можуть бути ефективними модифікаторами, що знижують температурний коефіцієнт реакції до значення $\gamma = 1,65$.

4. Модифікація поліглікольмалеїнатфталатів дослідженими нітрогеновмісними сполуками не погіршує та не покращує фізико-механічні характеристики кінцевих продуктів їх кополімеризації з метилметакрилатом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Семенюк Н. Б. Теоретичні основи хімії та технології полімерів. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014.– 340 с.
2. Чебаненко Е. А., Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Савин С. Н., Ложичевская Т. В. Активация процессов получения полиглицольмалеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбонowymi кислотами. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2010. – Т. 15, № 2. – С. 5–14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901>
3. Савин С. Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2013. – Т. 18, № 1. – С. 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710)
4. Цурпал И. А., Барабан Н. П., Швайко В. М. Сопротивление материалов. Лабораторные работы. – К.: Вища школа, 1988.– 245 с.
5. Савин С. М. Моделирование розподілу температури в процесах полімеризації методом кінцевих елементів: монографія. Одеса: ОЛДИ+, 2022.– 200 с.
6. Tudos F., Foldesberezsnich T. Free-radical polymerization: Inhibition and retardation. // Prog. Polym. Sci.– 1989. – Vol. 14, №6. – P. 717–761. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(89\)90008-7](https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90008-7)

Стаття надійшла до редакції 30.12.2022

O. O. Kiose, S. M. Savin

Odesa National University. I. I. Mechnikov, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education, st. Dvoryanska 2, Odesa, 65082, Ukraine

COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED OLIGOESTERS MODIFIED WITH NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS WITH METHYL METHACRYLATE

In the present work, the kinetics of radical copolymerization in solution at the initial stages of polyglycol maleinate phthalates modified with nitrogen-containing compounds with methyl methacrylate in a ratio of 1:1 was studied. Cyclohexanone was used as a solvent, and benzoyl peroxide was used as an initiator. The study was carried out at temperatures of 50 and 60 °C by dilatometry using collapsible dilatometers and a centrifuge. 13 amine-containing compounds of different types were chosen as modifiers. Also, for comparison, the possibility of using amides and hydrazines as modifiers was checked. Polycondensation was carried out in an oil bath at 175 °C and with vigorous stirring with water withdrawal until a constant acid number was reached. It is shown that the addition of 0.1 mol/l modifier during the polycondensation of a mixture of maleic and phthalic anhydrides with ethylene glycol makes it possible to obtain an unsaturated oligoester, for which the temperature coefficient of the reaction of its copolymerization with methyl methacrylate is significantly reduced. This allows for non-isothermal curing to increase the volume of the copolymer block without the risk of overheating and destruction. Of the studied amines, *para*-aminoacetophenone turned out to be the most effective; its use as a modifier makes it possible to reduce the temperature coefficient of the reaction from 2.1 to 1.7. The rate of copolymerization at the initial stages for

the studied modified systems decreases from 2 to 20 times. The results of the work allow us to propose a technology for the production of polymeric materials by molding them in blocks of much larger sizes than with the use of traditional unsaturated oligomers. Also, calculations were carried out according to a special technique and the maximum size of a copolymer block in the form of a cylinder was determined, in which the height is equal to the radius, which can be obtained by forming it in a non-isothermal mode in a thin layer form with convection air cooling and the maximum allowable temperature in the system is 90 °C. It is shown that the volume of such a block, when using some modified oligomers, increases significantly. Some physical and mechanical characteristics of the obtained copolymers with methyl methacrylate were determined, and it was shown that modification with nitrogen-containing compounds does not improve or worsen the studied characteristics.

Key words: polycondensation, copolymerization, amines, amides, hydrazine derivatives, polyglycol maleinate phthalate, finite element method.

REFERENCES

1. Suberliak O.V., Skorokhoda V.Y., Semeniuk N.B. *Teoretychni osnovy khimii ta tekhnologii polimeriv*. Lviv, Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniki, 2014, 340 p. (in Ukrainian)
2. Chebanenko A.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Savin S.N., Lozhichevskaya T.V. *Activation of polyglycol maleinate phthalate synthesis processes by compounds of titanium, tin and germanium with hydroxycarboxylic acids*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2, pp. 5–14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901> (in Russian)
3. Savin S.N. *Kinetics of polymerization of oligomeric systems with enhanceable viscosity*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1, pp. 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710) (in Russian)
4. Tsurpal I.A., Baraban N.P., Shvaiko V.M. *Soprotivlenie materialov*. Laboratornye raboty. Kiyv, Vishcha shkola, 1988, 245 p. (in Russian)
5. Savin S.M. *Modelyuvannya rozpodilu temperaturi v procesakh polimerizacii metodom kincevikh elementiv*. Monografiya. Odesa, OLDI+, 2022, 200 p. (in Ukrainian)
6. Tudos F., Foldesbereznich T. *Free-radical polymerization: Inhibition and retardation*. Prog. Polym. Sci., 1989, vol. 14, no 6, pp. 717–761. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(89\)90008-7](https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90008-7)