

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ

¹Малкандуев Ю.А.*, ²Джалилов А.Т.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

²Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт

*malkanduev@mail.ru

Проведены исследования сополимеризации (мет)акрилилхлорида с метакрилатом и хлоропреном. Использование галогенангидридов акриловой кислоты в качестве второго сомономера представляет значительный интерес, поскольку такая сополимеризация и последующая замена подвижных атомов хлора на различные функциональные группы позволяют синтезировать сополимеры с необходимыми свойствами.

Ключевые слова: сополимеризация, метилметакрилат, стирол, хлоропрен, гетероциклические фрагменты, хлорангидрид, акриловая кислота

COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS WITH COMPOUNDS CONTAINING HETEROCYCLIC FRAGMENTS

¹Malkanduev Yu.A., ²Jalilov A.T.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

The copolymerization of (meth)acrylyl chloride with methacrylate and chloroprene has been studied. The use of acrylic acid halides as the second comonomer is of great interest, since such copolymerization and subsequent substitution of mobile chlorine atoms with various functional groups makes it possible to synthesize copolymers with a complex of required properties.

Keywords: co-polymerization, methyl methacrylate, styrene, chloroprene, heterocyclic fragments, acid chloride, acrylic acid

Высокая реакционная способность атома хлора в хлорангидридах акриловой и метакриловой кислот обуславливают широкое применение при получении физиологически активных полимеров, полимерных стабилизаторов и других ценных полимерных материалов [1].

Использование галогенангидридов акриловой кислоты в качестве второго сомономера представляет большой интерес, так как при такой сополимеризации и последующем замещении подвижных атомов хлора различными функциональными группами удастся синтезировать сополимеры с комплексом требуемых свойств.

Сополимеризация (мет)акрилилхлорида с метакрилатом и хлорпреном в массе показало, что при содержании метакрилилхлорида в исходной смеси более 5 мол. % и степени превращения более 20 %, процесс сопровождается структурированием образующихся сополимеров. По-видимому, это обусловлено взаимодействием реакционноспособных хлорангидридных групп сополимеров. В связи с этим, для получения растворимых полимеров сополимеризацию метакрилилхлорида с метилметакрилатом и хлорпреном осуществляли в растворе бензола.

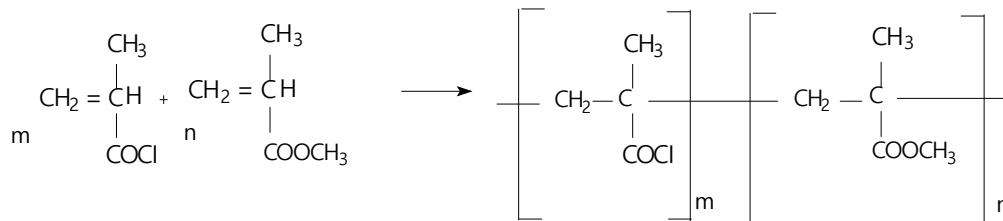


Схема 1

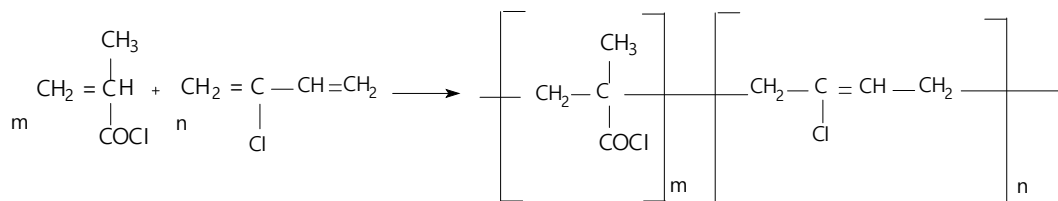


Схема 2

При исследовании влияния исходного состава мономерной смеси на скорость сополимеризации выявлены некоторые закономерности процесса реакции (рисунк 1). Так, повышение содержания метакрилатов сопровождается значительным снижением скорости процесса. Особенно заметно она уменьшается при концентрации метакрилилхлорида 0,1–20 мол. % (рисунк 1). Очевидно, это связано с участием подвижного атома хлора хлорангидридной группы в механизме передачи цепи.

В случае введения в исходную смесь до 50 мол. % метакрилилхлорида при его сополимеризации с хлорпреном скорость процесса и выход сополимера значительно повышаются. При этом зависимость скорости процесса от содержания метакрилилхлорида в исходной смеси мономеров проходит через максимум. Наибольшая скорость сополимеризации и выход полимера наблюдаются при эквимольном содержании мономеров в исходной смеси. При содержании метакрилилхлорида более 50 мол. % скорость сополимеризации снижается, что, по-видимому, обусловлено образованием промежуточного комплекса. Скорость сополимеризации в смеси значительно выше относительно отдельных компонентов.

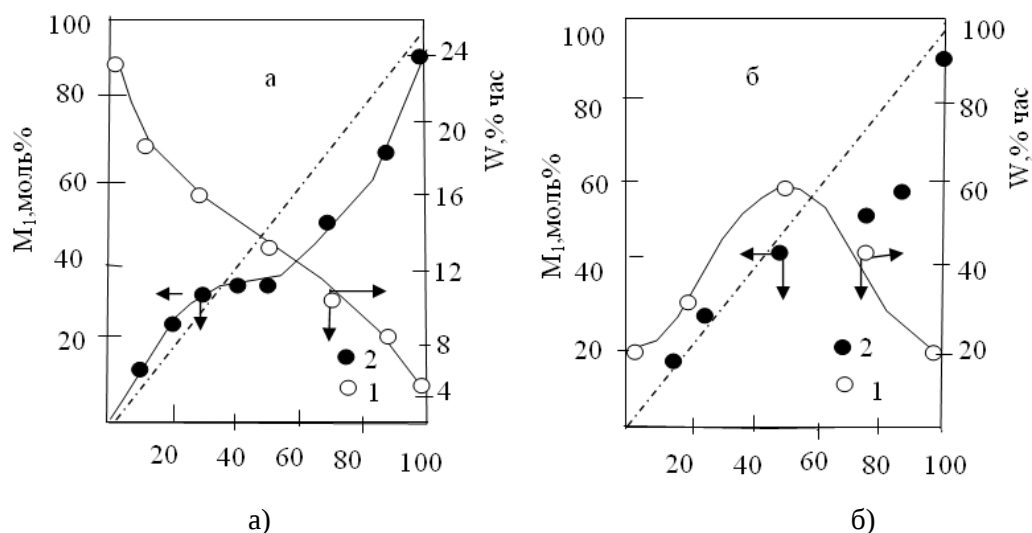


Рисунок 1 – Зависимость скорости сополимеризации (1) и состава сополимера (2) от концентрации метакрилилхлорида в исходной смеси мономеров при сополимеризации её с метилметакрилатом (а) и хлорпреном (б)

Примечание: содержание $M_1(\text{MAX})$, моль % в исходной смеси мономеров.

Чтобы определить влияние исходной концентрации мономерной смеси на состав образующихся сополимеров, реакцию изучали при различных молярных соотношениях мономеров в исходной смеси. Состав сополимеров определяли по содержанию подвижного атома хлора.

Азеотропный сополимер для систем метакрилилхлорид–метилметакрилат образуется при содержании звеньев метакрилилхлорида в исходной смеси $M_1 = 38$ мол. % (рисунок 1). Причем, если исходное количество метакрилилхлорида больше азеотропного, сополимер обогащается звеньями метилметакрилата и хлорпрена, а если меньше, наблюдается некоторое обогащение сополимера метакрилилхлоридными звеньями.

Константы относительных активностей мономеров позволяют не только оценить реакционную способность мономеров, но и охарактеризовать строение сополимеров, а также регулировать состав образующихся продуктов, что немаловажно для целенаправленного синтеза полимеров. Поэтому было целесообразно определить значения этих констант в условиях рассматриваемого процесса. С этой целью сополимеризацию метакрилилхлорида с метилметакрилатом и хлоропреном осуществляли до неглубоких степеней превращения. С помощью дифференциального уравнения для состава сополимеров, предложенного Майо и Льюисом, были получены необходимые значения (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры бинарной сополимеризации мономеров-стабилизаторов с акриловыми и виниловыми мономерами

Система	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	Q_2	e_1	e_2
ТБТМ-ММА	0,04	1,04	0,041	25	0,96	1,45	0,74	2,18	0,4
ТБТМ-СТ	0,16	0,30	0,048	6,25	3,33	0,99	1,0	0,94	–0,8
БОТММА-ММА	0,6	0,5	0,30	1,66	2,0	0,28	0,74	1,49	0,4
БТТММА-ММА	1,96	0,49	0,96	0,51	2,04	0,45	0,74	0,60	0,4
БОТММА-ММА	0,82	0,52	0,42	1,22	1,94	0,29	0,74	0,53	0,4
БОТММА-СТ	3,10	0,35	1,08	0,32	2,85	6,10	1,0	0,51	–0,8
БТТММА-СТ	0,92	0,62	0,75	0,83	1,6	2,45	1,0	0,26	–0,8
БОТММА-СТ	1,36	0,52	0,70	0,74	1,92	0,33	1,0	0,2	–0,8
МАХ-ММА	0,20	0,45	0,09	5,0	2,22	2,90	0,74	1,95	0,4
МАХ-ХП	0,1	0,31	0,031	10,0	3,22	1,35	7,26	1,84	–0,02
ТБТМ-ХП	2,4	0,04	0,096	0,42	25	1,13	7,26	1,51	–0,02
БОММА-СТ	1,5	0,41	0,62	0,67	2,43	1,17	1,0	–0,1	–0,8
6-Cl-БОММА-СТ	1,35	0,45	0,61	0,74	2,22	0,42	1,0	–0,08	–0,8
БОММА-ММА	0,85	0,49	0,42	1,18	2,04	0,06	0,74	1,34	0,4
6-Cl-БОММА-ММА	0,65	0,58	0,38	1,54	1,72	0,76	0,74	1,48	0,4

Примечание: ТБТМ – тиобензтиазолметакрилат, БОТММА – бензтиазолонметилметакрилат, БТТММА – бензтиазолтионметилметакрилат, БОТММА – бензоксазолтионметилметакрилат, БОММА – бензтиазолонметилметакрилат, БТТММА – бензтиазолтионметилметакрилат, ММА – метилметакрилат.

Процессы проходят по схемам 1 и 2:



Значения x и y характеризуют внутримолекулярное распределение мономерных звеньев в макромолекулах, которое существенно влияет на свойства сополимеров. Для нахождения количественных соотношений при цепной сополимеризации принимают ряд допущений, которые позволяют значительно упрощают вывод необходимых уравнений.

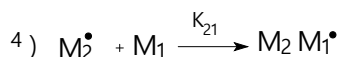
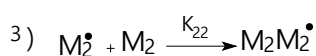
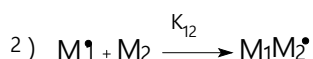
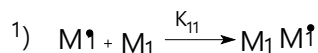
1. Все стадии сополимеризации необратимы.

2. Сополимеризация происходит в условиях псевдостационарного состояния, когда скорость образования активных центров равна скорости их гибели (принцип стационарности Боденштейна). Это состояние достигается, если в ходе необратимых реакций образуются неустойчивые промежуточные частицы, а именно таковыми являются растущие активные центры $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$. При этом концентрация активных центров каждого типа быстро достигает постоянного значения и далее не изменяется (состояние квазистационарных концентраций).

3. Реакционная способность растущих активных центров не зависит от длины цепи (принцип Флори).

4. Мономеры расходуются только на стадии роста цепи. Это объясняется тем, что молекулярная масса образующихся макромолекул высокая, поэтому расходом мономеров в реакциях инициирования и передачи цепи можно пренебречь.

5. Скорость инициирования не зависит от состава мономерной смеси. Эти допущения получили широкое экспериментальное подтверждение в основном для радикальной сополимеризации. Исходя из этого в уравнении Майо – Льюиса или уравнении сополимеров рассматривается мономерная смесь двух компонентов M_1 и M_2 и четыре различные реакции, которые на конце реакционной цепи имеют структуры, заканчивающиеся одним из мономеров $M_1^\bullet$ и $M_2^\bullet$ и их соответствующими константами скоростей реакции k :



Коэффициент реакционной способности для каждого конца распространяющейся цепи определяется как отношение константы скорости добавления мономера, который уже находится на конце цепи, к константе скорости другого мономера:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}};$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}},$$

тогда уравнение сополимера имеет вид

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \cdot (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])}.$$

Это уравнение определяет относительные мгновенные скорости двух компонентов, где $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – константы сополимеризации или относительные активности мономеров. Они представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному активному центру «своего» и «чужого» мономеров, то есть характеризуют избирательность реакций роста. Константы r_1 и r_2 зависят от химической природы сомономеров и механизма реакции (табл. 1). Для каждой пары M_1 и M_2 они имеют свои собственные значения: от нуля (если преобладает перекрёстный рост цепи, то есть $k_{12} \gg k_{11}$ или $k_{21} \gg k_{22}$) и до величин, значительно превышающих единицу (при $k_{11} \gg k_{12}$ или $k_{22} \gg k_{21}$).

Константы сополимеризации, найденные для обеих систем, указывают на то, что оба типа образующихся радикалов демонстрируют более высокую реакционную способность по отношению к мономерам, чем другого типа, к собственному. В сополимере должен соблюдаться эффект чередования звеньев ($r_1 \cdot r_2 \ll 1$). Это обусловлено, как известно, различием в полярности мономеров и образующихся радикалов.

Относительная реакционная способность метакрилилхлорида к радикалу метилметакрилата ($1/r_1 = 5$) и хлоропрена ($1/r_1 = 10$) выше по сравнению с реакционной способностью метилметакрилата и хлоропрена к радикалу метакрилилхлорида ($1/r_2$ равно соответственно 2,22 и 3,22).

Исходя из полученных значений r_1 и r_2 по схеме Q и e, были рассчитаны факторы активности Q и полярности e метакрилилхлорида. Значения Q и e для метилметакрилата и хлоропрена были заимствованы из данных об их сополимеризации со стиролом.

Одним из существенных факторов, определяющих структуру и свойства сополимера, является расположение различных последовательностей в макромолекулах, полученных при сополимеризации мономеров.

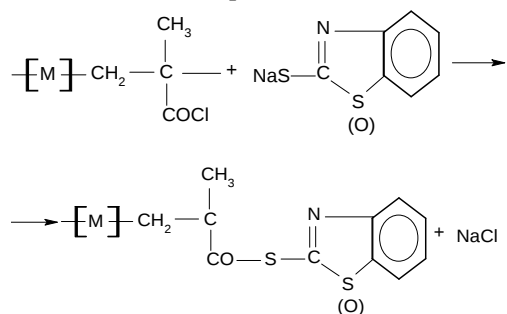
Исходя из значений констант сополимеризации, найденных по формулам Уолла и Медведева, вычислено внутримолекулярное распределение звеньев обоих мономеров в макромолекуле, т.е. вероятность их взаимного расположения и средняя длина в сополимерах. Полученные результаты были использованы для целенаправленного введения стабилизирующих групп при последующих химических превращениях сополимеров.

При изучении растворимости сополимеров метакрилилхлорида с хлорпреном обнаружено, что во всех опытах синтезированные сополимеры в процессе сушки при комнатной температуре переходят в нерастворимое состояние (кроме сополимеров, полученных при наличии в мономерной смеси менее 5 мол. % метакрилилхлорида). По-видимому, причиной данного явления является сшивание макромолекул в процессе сушки сополимеров. Данный процесс сопровождается выделением хлороводорода (HCl) за счет подвижного атома хлора в хлорангидриде.

Синтезированные таким образом сополимеры ММА и хлоропрена с метакрилилхлоридом использованы для последующего химического преобразования с целью введения стабилизирующих групп.

Известно, что 2-меркаптобензтиазол, 2-меркаптобензоксазол и их производные применяют в качестве стабилизаторов для защиты хлорсодержащих полимеров и полиолефинов от термо- и фотоокисления, а также как ускорители вулканизации для каучуков. Учитывая это, для улучшения термостабильности синтезированного сополимера с небольшим содержанием (до 0,2 мол. %) метакрилилхлоридных звеньев были синтезированы и исследованы сополимеры, содержащие стабилизирующие звенья в основной цепи макромолекул, при взаимодействии с натриевой солью 2-меркаптобензтиазола и оксазола.

Реакция взаимодействия сополимера ММА и метакрилилхлорида с натриевой солью 2-меркаптобензтиазола и 2-меркаптобензоксазола протекает в 5 %-м ацетоновом растворе по схеме



где М – элементарное звено ММА или хлорпрена, соответственно.

В случае сополимера хлорпрена и метакрилилхлорида реакция проводится в бензольном растворе.

Таким образом, радикальной сополимеризацией метакрилилхлорида с ММА и хлорпреном синтезированы сополимеры, содержащие активные хлорангидридные группы. Их последующее химическое превращение позволяет синтезировать водорастворимые полиэлектролиты, полимерные ускорители вулканизации, стабилизаторы и другие ценные полимерные материалы.

Один из наиболее перспективных путей стабилизации полимеров – сополимеризация основного мономера с незначительным количеством другого мономера, содержащего стабилизирующие группы. Данный подход позволяет получать химически стабилизированные сополимеры минуя стадию химических превращений полимеров и сополимеров, обычно сопровождающихся негативными побочными процессами. В этой связи были проведены исследования по сополимеризации метилметакрилата, стирола и хлоропрена с 2-тиобензтиазол-, бензтиазолтион-, бензоксазолтион- и бензоксазолон-метакрилатами.

Анализ полученных данных показал, что сополимеры 2-тиобензтиазолметакрилата (ТБТМ) с метилметакрилатом и хлоропреном содержат малое количество звеньев 2-тиобензтиазолметакрилата по сравнению с исходными мономерами.

При высоком содержании тиобензтиазолметакрилата в исходной смеси мономеров он легко сополимеризуется со стиролом, что приводит к обогащению сополимера звеньями ТБТМ. Азеотроп образуется при содержании 40 мол. % ТБТМ в исходной смеси. При более ее высоком содержании ТБТМ в

сополимере преобладают стирольные звенья. Константа сополимеризации была определена графическим решением дифференциального уравнения Майо и Льюиса на основе полученных данных. Судя по вычисленным значениям, для системы ММА-ТБТМ и ХП-ТБТМ азеотропных смесей не существует.

Исследование сополимеризации ММА с бензтиазолон-, бензоксазолтион- и бензтиазолтион- и бензтиазолон-метакрилатом установлено, что при увеличении концентрации БТОММА и БОТММА в исходной смеси до 55 и 59 мол. %, соответственно, сополимер обогащается звеньями БТОММА и БОТММА, что приводит к образованию азеотропа. В случае БТТММА азеотроп не образуется, и сополимер обогащается звеньями БТТММА. Это, вероятно, обусловлено высокой активностью молекул БТТММА к сополимеризации по сравнению с кислородсодержащими аналогами (рисунок 2).

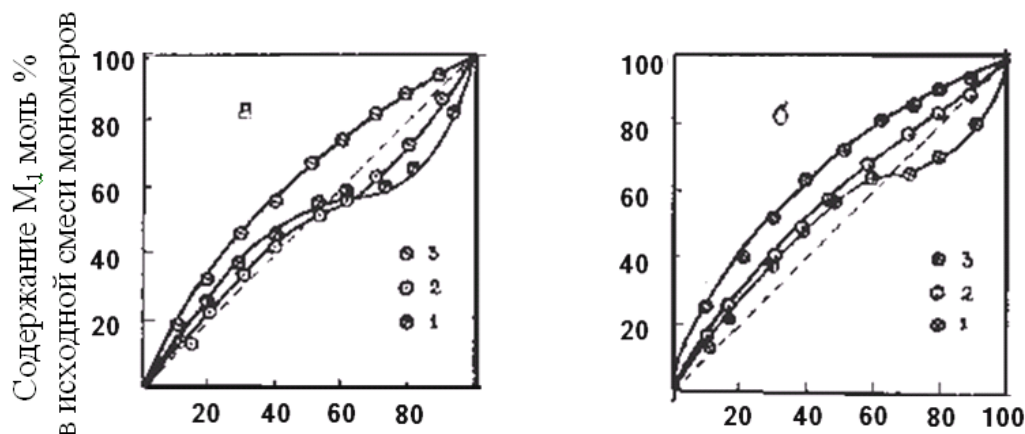


Рисунок 2 – Зависимость состава сополимеров мономер-стабилизаторов (M_1) с ММА (а) и СТ (б) от исходного соотношения сомономеров: а) 1 – БОТММА с ММА; 2 – БТОММА с ММА; 3 – БТТММА с ММА; б) 1 – БТТММА с СТ; 2 – БТОММА с СТ; 3 – БОТММА с СТ

При сополимеризации стирола с ростом концентрации БОТММА, БТОММА в исходной смеси мономеров их содержание в составе сополимеров увеличивается. Образование азеотропа не наблюдается (рис. 2), что обусловлено значительно большей активностью радикалов, образующихся из молекулы БТОММА и БОТММА, по сравнению со стиrolами.

В системе БТТММА – стирол-сополимер обогащается звеньями БТТММА до 70 мол. % в исходной смеси с образованием азеотропа.

Как видно из таблицы 1, замена атома серы в гетероцикле БТТММА на кислород повышает реакционную способность метакриловой группы по отношению к стирольному радикалу ($1/r_2 = 2,85$). Это можно объяснить сильным влиянием отрицательного индукционного (-I) и положительного мезомерного (+M) эффекта атома кислорода в гетероцикле (по сравнению с атомом серы), увеличивающего полярность неопределенной связи.

Влияние температуры и соотношения мономеров на скорость процесса изучали на примере кинетики сополимеризации ММА, СТ и ХП с ТБТМ. В процессе сополимеризации ММА с 2-тиобензтиазолметакрилатом (ТБТМ) в растворе, полимеризация не ингибировала в изученном интервале соотношений исходных мономеров. Изменение концентрации ТБТМ в исходной смеси до 12,5 мол. % приводит к снижению молекулярной массы образующегося сополимера, что указывает на участие ТБТМ в реакциях передачи цепи посредством тиобензтиазольной группы. В результате молекулярная масса образующегося сополимера уменьшалась. Повышение температуры способствовало росту выхода сополимера, а увеличение содержания ТБТМ до 15 мол. % практически не влияло на скорость полимеризации ММА до глубоких превращений.

Изучение кинетики сополимеризации ММА с низкими концентрациями 2-тиобензтиазолметакрилата при различных температурах позволило вычислить суммарную энергию активации процесса, которая составила 66,7 кДж/моль.

Сополимеризация ХП с 2-тиобензтиазолметакрилатом сопровождалась понижением скорости как при начальной, так и при глубоких степенях превращения. Это объясняется, по-видимому, образованием малореакционноспособного радикала из 2-тиобензтиазолметакрилата.

При сополимеризации СТ с 2-тиобензтиазолметакрилатом, а также ММА с БОТММА, БОММА или БТТММА с повышением концентрации мономер-стабилизаторов в исходной смеси скорость сополимеризации и выход продукта значительно возрастали, что связано с более высокой активностью молекул тиобензтиазолметакрилата, БОМА и БТТММА в процессе инициирования цепи за счет гетероциклических групп.

Влияние температуры – один из важнейших кинетических факторов полимеризации. С целью выяснения зависимости скорости сополимеризации от этого фактора, а также от природы растворителя, мы исследовали сополимеризацию 2-тиобензтиазолметакрилата с БОММА, а также БОТММА с СТ и ММА при мольном соотношении компонентов 1:1 в интервале температур 60–90 °С. На основе полученных данных определена суммарная энергия активации процесса сополимеризации.

ИК-спектры сополимера 2-тиобензтиазолметакрилата с ММА и СТ в областях 736 и 765 см⁻¹ содержали характерные полосы поглощения, относящиеся к конденсированной ароматической группе 2-меркаптобензтиазола. В области 1320 см⁻¹ наблюдались полосы, относящиеся к азотсодержащим группам у бензольного кольца, а в области 1465 см⁻¹ фиксировались деформационные колебания СН₃-группы.

Сополимеры ММА и СТ с ТБТМ, БОТММА и БОММА хорошо растворимы в диоксане, ацетоне, диметилформамиде, бензоле и хлорированных углеводородах и нерастворимы в алифатических углеводородах и низших спиртах. Сополимеры ХП с ТБТМ при всех исходных соотношениях компонентов растворимы в бензоле, четыреххлористом углероде, хлорбензоле, диоксане и нерастворимы в диметилформамиде, ацетоне, алифатических углеводородах и низших спиртах.

При длительном хранении в обычных условиях цвет и растворимость сополимеров оставались неизменными. В то же время, гомополимер ХП стал темнее. Можно предположить, что тиобензтиазольные звенья – эффективные светостабилизирующие вещества хлорсодержащих полимеров, и этот эффект может быть использован при фотостабилизации других сополимеров. Более того, сополимеры ХП с ТБТМ можно использовать в качестве полимерных ускорителей при вулканизации хлоропренового каучука, так как они хорошо сочетаются с ним. Кроме того, полимерные ускорители позволяют избежать нежелательных явлений, таких как миграция, улетучивание и экстракция ускорителей растворителями и т. п.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают, что метакриловые мономеры с гетероциклическими группами, содержащими азот, кислород и серу, легко вступают в реакцию сополимеризации. При этом скорость реакций зависит от температуры среды, а также от концентрации инициатора и мономера. Мономеры ТБТМ, БТТММА и БОТММА участвуют в процессах передачи цепи, способствуя снижению молекулярной массы образующегося полимера.

Библиография

1. Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Синтез и свойства реакционноактивных полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 282 с.