

УДК 541.643: 542.953

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ГЛІЦИДИЛМЕТАКРИЛАТУ В РОЗЧИНАХ СПИРТІВ**В.В. Шибанов, О.П. Козак, І.Й. Маршалок**

У статті представлено результати рефрактометричного та спектроскопічного досліджень кінетики полімеризації гліцидилметакрилату в присутності амінів як каталізаторів у розчинах спиртів. Встановлено симбатну корелятивну залежність швидкості реакції полімеризації від параметра полярності розчинника. Виявлено причини зменшення стабільності водорозчинних фотополімеризаційноздатних композицій на основі полівінілового спирту в присутності амінів і гліцидилметакрилату.

В статье представлены результаты рефрактометрического и спектроскопического исследований кинетики полимеризации глицидилметакрилата в присутствии аминов как катализаторов в растворах спиртов. Установлена симбатная коррелятивная зависимость скорости реакции полимеризации от параметра полярности растворителя. Выявлены причины уменьшения стабильности водорастворимых фотополимеризующихся композиций на основе поливинилового спирта в присутствии аминов и глицидилметакрилата.

Особливість хімічної будови гліцидилметакрилату (ГМА) полягає у його здатності до полімеризації за двома основними механізмами: радикальної полімеризації подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків [1] і каталітичної полімеризації з розкриттям епоксидних груп [2]. Полімеризація може мати різний механізм залежно від природи ініціатора чи каталізатора. У деяких випадках, наприклад, спостерігалось утворення макромолекул за рахунок внутрішньомолекулярної взаємодії подвійних вуглецевих зв'язків і епоксидних груп [3].

Оскільки ГМА є компонентом багатьох фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК), в яких залежно від природи компонентів та умов зберігання можливі темнові хімічні перетворення за участю ГМА, то дослідження фізико-хімічних процесів у таких композиціях при їх зберіганні має не лише теоретичний інтерес. Зокрема, водорозчинні ФПК (типу "Гідрофот") на основі полівінілового спирту містять ГМА та аміновмісні мономери і/або прискорювачі, які, окрім передбачуваної функції, можуть неочікувано каталізувати темнові процеси полімеризації з утворенням драглів ФПК.

Метою нашої роботи було дослідження кінетики каталізованої амінами полімеризації гліцидилметакрилату в присутності спиртів як розчинників, що у певному наближенні моделює поведінку цього мономеру у ФПК "Гідрофот".

Гліцидилметакрилат використовували кваліфікації "технічний" після обробки лужним водним розчином (0,15 %), водної промивки, сушки безводним сульфатом натрію і перегонки у вакуумі. Для дослідження брали фракцію з т. кип. 73–75°C/4 мм рт.ст.

Аміни та спирти використовували промислового виробництва кваліфікації "ч." або "х.ч." без додаткової очистки та сушки. Кінетику полімеризації ГМА досліджували рефрактометрич-

ним способом (на приладі Аббе) при температурі $17 \pm 2^\circ\text{C}$. Швидкість полімеризації визначали на початкових стадіях перетворення шляхом диференціювання кінетичних кривих. Спектральні дослідження виконували на приладі ИКС-14А в області пропускання NaCl та LiF . Статистичну обробку результатів кінетичних досліджень проводили за допомогою стандартного програмного пакета Origin 4.16.

В ряду досліджуваних амінів найвищу каталітичну активність мав N,N -диметиламіноетанол (ДМАЕ). У присутності інших третинних амінів, зокрема лапромолу-294, диметиламіноетилметакрилату (ДМАЕМ), триетаноламіну (ТЕА), протягом 120-160 год полімеризації ГМА взагалі не спостерігалось. Величини швидкостей полімеризації в присутності деяких амінів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри полімеризації ГМА при каталізі третинними амінами без розчинників (при 18°C)

Співвідношення ГМА:амін			Швидкість полімеризації		Індукційний період, хв
об'ємне	масове	молярне	$\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^{-6}, \text{c}^{-1}$	$\lg \frac{\Delta n}{\Delta t}$	
ГМА:ДМАЕ					
10:10	1,22	0,82	2400	-2,62	25
10: 5	2,34	1,64	808	-3,09	50
20: 7	3,47	2,34	800	-3,10	32
10: 2	6,07	4,10	25,1	-4,60	126
10: 1	12,14	8,23	2,1	-5,68	692
ГМА:ТЕА					
10:10	1,48	1,05	50	-4,30	15
ГМА:ДМАЕМ					
10:10	1,15	1,28	45	-4,36	650

Привертають до себе увагу дані про вплив природи амінів на швидкість полімеризації. Так, триетаноламін і диметиламіноетилметакрилат, в яких стеричні утруднення при взаємодії з епоксигрупою більші, ніж у ДМАЕ, мають на два порядки меншу швидкість полімеризації, а у випадку ДМАЕМ — у 25 разів більший час індукції.

Зміна показника заломлення реакційної суміші ГМА:ДМАЕ без розчинників (спиртів) описується рівнянням (1) (коефіцієнт кореляції 0,96):

$$n_D^{18} = 1,441 - 6,75 \cdot 10^{-6} \cdot t + 1,21 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 6,7 \cdot 10^{-9} \cdot t^3, \quad (1)$$

де n_D^{18} — показник заломлення реакційної суміші при 18°C ; t — час реакції.

Полімеризація ГМА у розчинах спиртів відбувається з меншими швидкостями і фактично без/або з меншим індукційним періодом. У цьому випадку показник заломлення суміші ГМА з ДМАЕ (1:0,61 моль) коректно описується поліномом третього ступеня (коефіцієнт кореляції 0,97):

$$n_D^{18} = B_0 + B_1 t - B_2 t^2 + B_3 t^3 \quad (2)$$

Залежно від природи спирту емпіричні коефіцієнти рівняння (2) змінюються в інтервалах (див. табл. 2)

$$\begin{aligned} B_0 &= 1,426 \pm 1,492; \\ B_1 &= 0,61 \pm 14,61 \cdot 10^{-4}; \\ B_2 &= 8,64 \cdot 10^{-9} \pm 2,54 \cdot 10^{-6}; \\ B_3 &= 1,1 \cdot 10^{-10} \pm 1,5 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Щодо характеру полімеризації в розчинах спиртів, то, як бачимо, останні виконують функції розчинника і реагента. Ми спостерігали, що при зниженні полярності спирту полімер, який утворюється, випадає в осад. За величиною коефіцієнта B_1 рівняння (2) можна оцінити швидкість полімеризації ГМА на початковому етапі та виявити вплив розчинника на швидкість полімеризації.

Спирти	Коефіцієнти поліному, хв ⁻¹				E _t (30), ккал/моль
	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	
Моноетиловий ефір етиленгліколю	1,438	3,21·10 ⁻⁴	-2,45·10 ⁻⁶	8·10 ⁻¹⁰	51,0
Етанол	1,429	2,34·10 ⁻⁴	-8,03·10 ⁻⁷	9,5·10 ⁻¹⁰	51,9
Аліловий	1,444	3,37·10 ⁻⁴	-1,75·10 ⁻⁸	3,2·10 ⁻⁹	52,1
Тетраетиленгліколь	1,455	3,10·10 ⁻⁴	-1,32·10 ⁻⁶	2,0·10 ⁻⁹	52,2
Триетиленгліколь	1,458	2,85·10 ⁻⁴	-8,64·10 ⁻⁹	9,9·10 ⁻⁹	53,5
Діетиленгліколь	1,454	6,45·10 ⁻⁴	-5,3·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁷	53,8
Пропіленгліколь	1,455	5,8·10 ⁻⁴	-4,5·10 ⁻⁶	1,14·10 ⁻⁸	54,9
Метанол	1,427	4,5·10 ⁻⁴	-2,42·10 ⁻⁶	4,8·10 ⁻⁹	55,4
Етиленгліколь	1,449	1,46·10 ⁻³	-2,00·10 ⁻⁵	8,5·10 ⁻⁷	56,3

* Об'ємне співвідношення реагентів — ГМА:ДМАЕ:спирт = 2:1:2;
температура 18°C.

У процесі взаємодії компонентів реакційної суміші контролювали зміну інтенсивності смуг поглинання в ІЧ-області (ГМА:ДМАЕ = 2:1 об'ємн.):

- валентні коливання епоксидної групи 3050 см⁻¹
- валентні коливання карбонільної групи 1710 см⁻¹
- валентні коливання подвійного зв'язку 1630 см⁻¹
- неідентифікована смуга поглинання 1560 см⁻¹
- деформаційні коливання аміногрупи 1440 см⁻¹
- деформаційні коливання гідроксильної групи 1050 см⁻¹
- деформаційні коливання епоксидної групи 910 см⁻¹

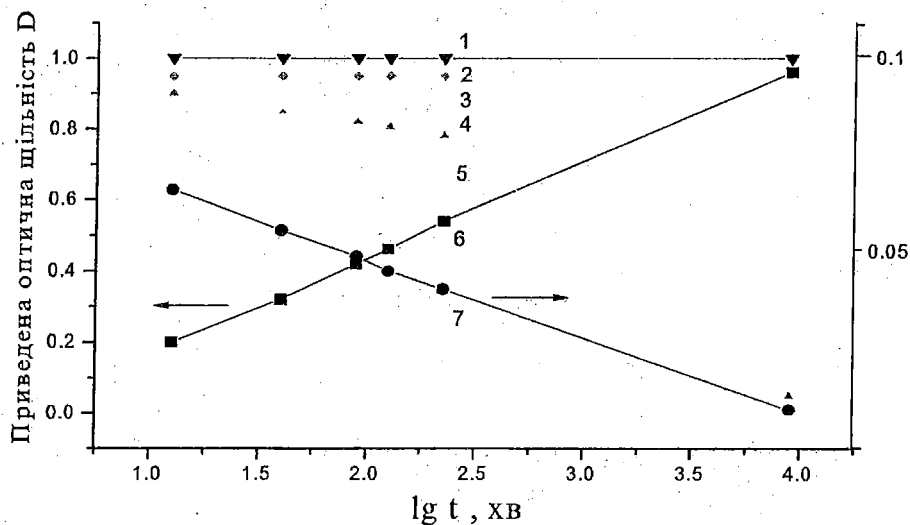


Рис. 2. Кінетика зміни приведеної оптичної щільності характеристичних смуг поглинання при полімеризації ГМА:ДМАЕ (2:1) в областях (см⁻¹):
1 – 1710; 2 – 1440; 3 – 1050; 4 – 1630; 5 – 910;
6 – 1560; 7 – 3050. ИКС-14А; температура 20°C

З наведених даних (рис. 2) видно, що практично незмінними є інтенсивності поглинання характеристичних смуг в області 1630, 1440, 1050 см^{-1} (криві 2, 3, 4). Найвиразніші зміни маємо в області 1560 і 910 см^{-1} . Оптична щільність неідентифікованої смуги 1560 см^{-1} (крива 6) зростає симбатно до зменшення інтенсивності поглинання епоксидної групи. Наявність цієї смуги може бути зумовлена деформаційними коливаннями >N–H фрагментів амінів. На перший погляд, відсутність кореляції між швидкостями зміни оптичної щільності валентних (крива 7) та деформаційних коливань карбонільної групи (крива 5) пояснюється маскуванням смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку, розташованої у цій же області.

Одним з ймовірних механізмів каталізованого амінами процесу полімеризації ГМА може бути схема, запропонована в роботі [5].

Отже, швидкість каталізованої амінами полімеризації ГМА у присутності спиртів збільшується симбатно зростанню полярності спиртів. У присутності діолів чи метанолу можна одержати водо- та органорозчинні поліГМА.

Стабільність водорозчинних ФПК на основі полівінілового спирту, що також містять ГМА, значно зменшується в присутності амінів, які каталізують процеси темної полімеризації ГМА з утворенням драглів.

1. Арбузова И.А., Ефремова В.Н. О полимеризации глицидилметакрилата // Высокомол. соед. 1959. Т. 1, № 3. С. 455–459.
2. Арбузова И.А., Ефремова В.Н. Получение линейных полимеров глицидиловых эфиров ненасыщенных кислот по механизму циклической полимеризации // Высокомол. соед. 1960. Т. 2, № 10. С. 1586–1587.
3. Арбузова И.А., Ефремова В.Н., Елисеева А.Г., Зиндер М.Ф. О циклической полимеризации глицидных эфиров ненасыщенных кислот под влиянием ионных катализаторов // Высокомол. соед. 1963. Т. 5, № 12. С. 1819–1823.
4. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М. 1991.
5. Ли Л.Х., Невилл О. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М. 1973.