

ризации стирола, которые позволили определить условия получения композиционных полистирольных микросфер. Показано, что при увеличении молекулярной массы ПВП с 10 000 до 360 000 увеличивается начальная скорость полимеризации, а диаметр частиц уменьшается с 8.7 до 4.3 мкм. Как и ожидалось, при увеличении концентрации ПВП с молекулярной массой 40 000 с 1 до 5 % масс. в расчете на мономер диаметр частиц уменьшается с 8.7 до 4.2 мкм. Исследовано влияние природы, концентрации инициатора и показано, что высокой предельной конверсии можно достичь при использовании ДАК в концентрации 1 % масс. в расчете на мономер. Установлено, что увеличение температуры приводит к увеличению скорости полимеризации стирола и увеличению диаметра частиц с 3.9 до 6.5 мкм.

В ходе исследований были получены устойчивые суспензии наночастиц TiO_2 в изопропиловом спирте, стабилизованные ПВП, которые использовали в качестве дисперсионной среды в полимеризации стирола. В результате были синтезированы композиционные полистирольные микросфера, содержащие наночастицы TiO_2 , которые могут найти широкий спектр применения благодаря антимикробными и адсорбционными свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-05053.

Литература

1. Прокопов, Н.И. Композиционные полимерные суспензии со сложной морфологией частиц / Н.И. Прокопов, И.А. Грицкова, А.Ю. Гервальд, М.С. Балашов // Российский технологический журнал. - 2017. - Т. 5, № 3. - С. 74-105.
2. Serkhacheva, N.S. Composites Based on Polystyrene Microspheres with Nano-Scaled Titanium Dioxide / N.S. Serkhacheva, A.A. Gainanova, G.M. Kuz'micheva, V.V. Podbel'skiy, N.V. Sadovskaya, A.M. Zybinskii, E.N. Domoroshchina, A.V. Dorokhov, V.V. Chernyshev, N.I. Prokopov, A.Yu. Gerval'd // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2015. - Vol. 20. - P. 743-753.
3. Varner, K. State of the Science Literature Review: Nano Titanium Dioxide Environmental Matters / United States Environmental Protection Agency, 2009. - 486 p.
4. Facile synthesis of superhydrophobic TiO_2 /polystyrene core-shell microspheres / Z. M. Chen etc. // Express Polymer Letter. - 2011. - Vol. 5, №1. - P.38 - 46.
5. Synthesis of polymeric and hybrid nanoparticles for electroplating applications / O. Kammona etc. // ElectrochimicaActa. - 2009. - Vol. 54. - P. 2450 - 2457.
6. Liu, Y. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO_2 and Ag/TiO_2 composite films / Y. Liu, X. Wang, F. Yang, X. Yang // Microporous and Mesoporous Materials. - 2008. Vol. 114, № 1-3. P. 431-439.
7. Ray, N.K. Synthesis and characterization of titanium dioxide encapsulated poly (styrene-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) nanocomposite latex / N.K. Ray, V. Gundabala / Progress in Organic Coatings. - 2017. - Vol. 111. - P. 93-98.
8. Bonnefond, A. Photocatalytic and Magnetic Titanium Dioxide/Poly-styrene/Magnetite Composite Hybrid Polymer Particles / A. Bonnefond, M. Ibarra, E. Gonzalez, M. Barrado, A. Chuvilin, J. Maria Asua, J. Ramon Leiza // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. - 2016. - Vol. 54, № 20. - P. 3350-3356.
9. Van Herk, A. M.; Monteiro, M. Heterogeneous Systems. In Handbook of Radical Polymerization; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2003; P. 301?331.
10. Прокопов, Н.И. Получение композиционных полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности / Н.И. Прокопов, И.А. Грицкова, Н.С. Серхачева, Ю.М. Ширякина, А.Ю. Гервальд // Пластические массы. - 2013. №12. - С. 27-32.
11. Barrett, K.E. J. Dispersion polymerization in organic media / K. E. J. Barrett - London : John Wiley, 1975. - 338p.
12. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб.пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. - 52 с.
13. Wu, X. D. Preparation and characterization of stearate-capped titanium dioxide nanoparticles / X. D. Wu, D. P Wang // Journal of Colloid and Interface Science. - 2003. - Vol. 263. - P. 454 - 460.

УДК 678

Синтез и свойства новолаков на основе смесей фенола, фенолфталеина и 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимида и сшитых сополимеров на их основе

Л.Н. МАЧУЛЕНКО, С.А. ДОНЕЦКАЯ, З.С. КЛЕМЕНКОВА, М.И. БУЗИН

*Федеральное государственное бюджетное учреждение Науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмиянова РАН
machul@ineos.ac.ru

При взаимодействии формальдегида со смесями фенола, фенолфталеина и 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимида в присутствие кислотного катализатора получены новые соолигофенолформальдегидные новолаки и сшитые сополимеры на их основе. Изучены их свойства.

Ключевые слова: соолигофенолформальдегидные новолаки, сшитые сополимеры, синтез, свойства.

Upon interaction of formaldehyde with mixtures of phenol, phenolphthalein and 2-(β-hydroxyethyl)-3,3-bis(4'-hydroxyphenyl)phthalimidine in acidic media new coolygophenolformaldehyde novolacs and crosslinked copolymers have been prepared. Their properties have been studied.

Keywords: coolygophenolformaldehyde novolacs, crosslinked copolymers, synthesis, properties.

Известны фталимидинсодержащие новолаки на основе фенола и 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимида (ГИФФ), которые за счет его присутствия, имеют высокую скорость отверждения, а сшитые сополимеры на их

основе обладают высокими физико-механическими показателями и термостойкостью [1, 2]

Известны также фталидсодержащие новолаки на основе фенола и фенолфталеина и сшитые сополимеры на их осно-

ве, которые способны проявлять электроактивные свойства и имеют достаточно высокие прочностные показатели [3, 4].

Одновременно с ними известны новолаки на основе тройных смесей, содержащие фенол, фенолфталеина и имид (или анилид) фенолфталеина и сшитые сополимеры на их основе [5, 6]. Показано, что совместное присутствие фталид- и фталимидинсодержащих бисфенолов в составе полученных сополимеров обеспечивает им повышенные прочностные и термические показатели.

Исходя из этого актуальной является задача получения новолаков, содержащих одновременно фталидные и фталимидиновые группы, а также сшитых сополимеров на их основе, которые способны обладать комплексом ценных свойств, присущих фталид- и фталимидинсодержащим сополимерам, при этом представляет интерес использовать в качестве фталимидинсодержащего мономера высокореакционный 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин (ГИФФ).

Для решения указанной задачи предприняты исследования по синтезу фенолформальдегидных соолигомеров новолачного типа на основе тройных смесей фенола, фенолфталеина (ФФ) и 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидина (ГИФФ) и получению сшитых сополимеров на их основе.

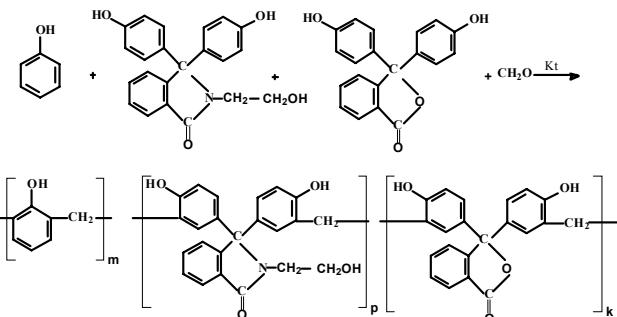
Следует отметить, что вышеназванный и применяемый далее термин фенолформальдегидный соолигомер является условным, поскольку на стадии конденсации смеси фенолов с формальдегидом образующийся новолак при длине олигомерной цепи менее 10 звеньев и особенно при малом содержании одного из исходных фенолов (1–3% мол.) не может быть строго назван соолигомером и в действительности представляет собой сложную смесь гомо- и соолигомеров в различных сочетаниях. Точным является только термин сополимер, применяемый к сшитым системам, получаемым при отверждении указанных соолигомеров.

Как было показано ранее в [1–4], используемый фталимидинсодержащий бисфенол ГИФФ обладает высокой реакционной способностью в реакциях с формальдегидом в кислой среде благодаря тому, что содержит 4 активных атома водорода в о-положениях к фенольным группам, а также реакционноспособную гидроксиэтильную группу, которая может вступать в химическое взаимодействие с активными атомами водорода в о- и π-положениях ароматического ядра фенола, тем самым оказывая влияние на свойства соолигомеров в процессе их синтеза и особенно при их термическом отверждении.

Поэтому при использовании традиционных условий получения новолаков на их основе (мольное соотношение формальдегида и фенолов 6:7 (1:0,86), температурный режим 95–100°C) [7] возникает опасность преждевременной сшивки в процессе их синтеза [1–4]. По этой причине при получении соолигофенолформальдегидных новолаков использовалось меньшее количество формальдегида и процесс проводили при более низкой температуре.

Новолаки получали в водной среде путем взаимодействия формальдегида со смесями фенола, ФФ и ГИФФ при их раз-

личных весовых соотношениях в исходных смесях при мольном соотношении фенолов и формальдегида 1:0,7 при температуре 75–90°C в водном растворе в присутствие кислотных катализаторов по схеме:



Kt – кислотный катализатор (соляная, фосфорная, щавелевая кислоты)

Необходимо отметить, что на данной схеме представлен упрощенный вариант строения образующихся соолигомеров, когда звенья связаны только через ортоположения ароматических ядер, в то время, как наряду с этим возможно образование и пара-связей.

Указанным способом получены с выходом 87–93% соолигофенолформальдегидные новолаки на основе тройных смесей, содержащих наряду с фенолом ФФ и ГИФФ, взятых в равных количествах от 2,5 до 20 вес.%.

Полученные соолигомеры представляют собой порошкообразные продукты, растворимые в органических растворителях. Их свойства представлены в таблице 1. Для сравнения в таблице приведены литературные данные для новолака на основе двойной смеси, содержащей 40% ГИФФ (новолак 5).

Как видно из представленных данных, полученные новолаки, подобно новолакам на основе двойных смесей фенола и ГИФФ, имеют высокую скорость отверждения, которая оценивалась по времени их отверждения при 180°C в присутствие фенольного резола СФ-3020 в качестве отвердителя при их весовом соотношении 1:1. При этом следует отметить увеличение скорости отверждения полученных новолаков по мере увеличения количества ГИФФ в исходных смесях, и при содержании суммарного количества ФФ и ГИФФ наблюдается заметное возрастание скорости отверждения по сравнению с таковой для новолака на основе двойной смеси (45 сек для новолака 5 в сравнении с 2 мин 10 сек для новолака 6).

Такой эффект увеличения скорости отверждения можно объяснить тем, что при высоком количестве ГИФФ в исходных смесях содержащиеся в его составе гидроксиметильные группы могут принимать участие в процессах отверждения, как это показано ранее [1].

Строение полученных новолаков подтверждено ИК-спектрами. На рис. 1 в качестве примера приведен ИК-спектр новолака 4.

Присутствие фталидного и фталимидинового циклов подтверждается наличием в ИК-спектрах интенсивных полос с максимумом 1736 и 1698 см⁻¹, обусловленных валентными

Таблица 1. Характеристики фенолформальдегидных новолаков на основе тройных смесей.

Новолак, №	Исходные вещества, %			Выход, %	T _{разм.} , °C	Элементный состав, %			Время отверждения* при 180°C
	Фенол	ГИФФ	ФФ			C	H	N	
1	95	2,5	2,5	87,1	98-100	77,8	5,9	0,1	3мин 25сек
2	90	5	5	88,8	100-102	77,1	5,8	0,1	3мин 25сек
3	80	10	10	90,3	100-102	72,0	5,3	0,3	1мин 10сек
4	60	20	20	93,5	100-102	73,1	5,5	0,6	45сек
5	60	40	-	88,0	98-100	71,6	5,7	2,1	2мин 10сек

* отвердитель – фенольный резол СФ-3021, весовое соотношение отвердителя и новолака 1:1.

колебаниями $\nu(\text{C=O})$ соответственно фталидного и фталиминидинового циклов, что находится в соответствии с литературными данными [5, 6]; С-О-валентные колебания гидрокси-этильной группы при азоте фталиминидинового цикла $\nu(\text{C-O})$ проявляются в виде слабой полосы при 1030 cm^{-1} согласно литературным данным [1].

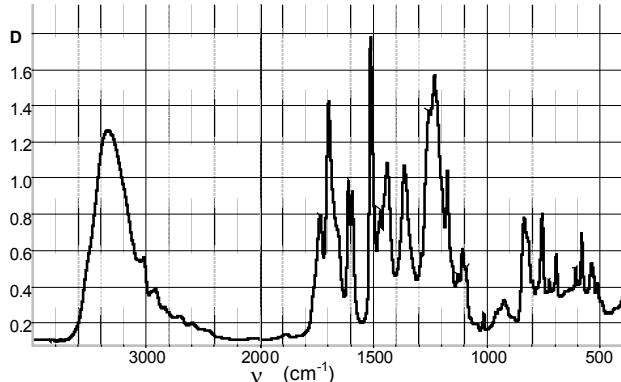


Рис. 1. ИК-спектр новолака 4.

На основе новолаков методом горячего прессования получены сшитые сополимеры. В качестве отвердителей использованы уротропин (ГМТА) и диметилольное производное п-крезола (ДМПК). Полученные результаты приведены в таблице 2. Номер исходного новолака соответствует его номеру в таблице 1. Для сравнения в таблице в двух последних строках приведены показатели для сополимеров на основе двойных смесей, включающих только фталид- или только фталиминидинодержащий бисфенол.

Из представленных данных видно, что прочностные показатели сополимеров зависят от количества ГИФФ и ФФ в исходных смесях, а также от природы используемого отвердителя и изменяются в широком диапазоне от 27,0 до 67,0 МПа, и от 0,6 до 2,7 кДж/м², при этом наблюдается общая закономерность существенного возрастания прочностных характеристик по мере увеличения суммарного количества фталид- и фталиминидинодержащих бисфенолов. Максимально достигнутые значения разрушающего напряжения при изгибе и удельной ударной вязкости имеет сополимер на основе смеси, содержащей 60% фенола, 20% ФФ и 20% ГИФФ (67,0 МПа и 2,7 кДж/м²), которые превосходят показатели сополимеров на основе двойных смесей, содержащих ФФ, и несколько уступают показателям сополимеров на основе двойных смесей с ГИФФ (см. показатели, приведенные в двух последних строках таблицы 2).

Полученные сшитые сополимеры отличаются также высокой термостойкостью. Данные характеристики определены методом динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) по температурам, при которых образцы сшитых сополимеров теряют 10 и 20% массы при прогреве до 900°C, а также по коксовому остатку. В таблице 3 приведены показатели термостойкости отверженных новолаков. Номер новолака в таблице 3 соответствует его номеру в таблице 1. В последних двух строках таблицы приведены для сравнения литературные данные для сополимеров на основе двойных смесей с ГИФФ [1] и ФФ [4].

Таблица 3. Результаты динамического термогравиметрического анализа сшитых сополимеров (отвердитель - ГМТА)

Сополимер, № из таблицы 2	Данные ДТГА		
	T_1 , °C *	T_2 , °C *	Коксовый остаток, %
2	460	530	67,1
5	350	480	58,1
Новолаки на основе двойных смесей с ГИФФ [1]	360-415	445-485	58-59
Новолаки на основе двойных смесей с ФФ [4]	435-440	480-490	56-57

T_1 и T_2 - температуры, при которых потеря массы составляет соответственно 10 и 20%.

Из представленных результатов видно, что полученные сшитые сополимеры на основе тройных смесей фенола, ФФ и ГИФФ по термостойкости превосходят сополимеры на основе двойных смесей, содержащих либо ГИФФ, либо ФФ, что можно объяснить взаимным влиянием фталид- и фталиминидинодержащих бисфенолов.

Экспериментальная часть

ГИФФ – 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)-фталиминидин – получен по методике [8, 9] при взаимодействии фенолфталеина сmonoэтаноламином, $T_{\text{пп.}}$ 262–264°C, (по литературным данным 263,5–264°C) [8, 9].

Фенолфталеин марки ACS reagent фирмы ACROS использовали без дополнительной очистки.

Ниже в качестве примера приводится характерная методика синтеза одного из новолаков.

Синтез новолака на основе фенола, ФФ и ГИФФ при весовом соотношении 95:2,5:2,5 (новолак 1 в таблице 1)

К смеси 18,8 г (0,2 моль) фенола, 0,5 г (0,0016 моль) ФФ и 0,5 г (0,0012 моль) ГИФФ добавляют 11,6 мл формалина, содержащего 4,2 г (0,14 моль) формальдегида (мольное соотношение фенолов и формальдегида 1:0,7) и 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную массу нагревают

Таблица 2. Физико-механические показатели сополимеров (ГМТА-10%, ДМПК- 36% от количества новолака).

№ исходного новолака, из таблицы 1	Сополимер, №	Отвердитель	Физико-механические показатели *		Содержание низкомолекулярных веществ, %
			Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	
1	1	ГМТА	27,0	0,6	13,9
2	2	ГМТА	36,0	1,0	18,7
3	3	ГМТА	44,5	2,4	0,1
3	4	ДМПК	38,2	1,5	4,8
4	5	ГМТА	67,0	2,7	0,3
4	6	ДМПК	42,1	1,8	3,7
Отверженные новолаки на основе двойных смесей, содержащих ГИФФ [1, 2]			27,1-69,0	0,6-3,4	0,1-14,7
Отверженные новолаки на основе двойных смесей, содержащих ФФ [3, 4]			30,3-56,5	0,8-1,5	2,6-15,7

Примечание: ДМПК – диметилольное производное п-крезола [3,5-ди(гидроксиметил)-4-метил-фенол], ГМТА – гексаметиленететрамин (уротропин).

Данные в двух последних строках таблицы приведены для сравнения.

при перемешивании на водяной бане при 75–90° в течение 1 часа до четкого расслоения реакционной массы на два слоя. Водный слой отделяют декантацией, а смолу промывают горячей водой и сушат в сушильном шкафу при 90–100°C. Выход – 87,1%. $T_{\text{разм.}}$ – 98–100°C. Новолак растворим в ацетоне, этаноле, диоксане. Содержание элементов, % : C – 77,8; H – 5,9, N – 0,1.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker).

Термогравиметрические исследования проводили на приборе DERIVATOGRAPH-C, МОМ, Венгрия при скорости нагревания 5°C/мин на воздухе на образцах массой ~20 мг.

Сшитые сополимеры получены методом горячего прессования. Условия: температура подтверждения новолаков 160–180°C, давление – 10 МПа, продолжительность прессования – 1 ч. Физико-механические характеристики стандартных образцов отверженных полимеров измеряли на приборе "Динстаг" по стандартным методикам. Процент низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне, определяли методом экстракции в аппарате Сокслетта в течение 2 ч.

Литература

1. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Петрушина Т.Е., Комарова Л.И., Бузин М.И // Пласт. массы, 2014 № 11-12, С.26-30.
2. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Донецкая С.А. ПАТ. РФ № 2521341, опубл. 27.06.2014 (Бюл. № 12)
3. Шитиков В.К., Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Пат РФ 2442797, опубл. 20.02.2012.
4. Мачуленко Л.Н., А.И.Нечаев А.И., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Комарова Л.И // Пласт. массы, 2013, № 9, С.18-21.
5. Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Патент РФ № 2569310, опубл.20.11.2015 (Бюл. № 32).
6. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Потопаева А.А., Салазкин С.Н., Клеменкова З.С., Бузин М.И.. Пласт. массы, 2016, № 3-4, С.28-31.
7. А.Ф.Николаев Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М. Химия, 1964, С. 425.
8. Салазкин С.Н. Дис. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН ССР , 1979.
9. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Беридзе Л.А., Панкратов В.А. - Деп. В ВИНТИ № 2833-76 //РЖХим. 1977. 15Ж198.

УДК 543.4

Особенности мономерной ассоциации высших N-алкилакриламидов и алкилакрилатов в толуоле

Д.М. КАМОРИН^{1,2}, К.В. ШИРШИН^{1,3}, М.С. РУМЯНЦЕВ¹,
А.Ю. САДИКОВ^{1,2}, А.П. СИВОХИН¹, О.А. КАЗАНЦЕВ¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

³ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом, г. Дзержинск Нижегородской области
shirshin@mail.ru

Комбинацией методов ИК-спектроскопии и компьютерного моделирования проведена оценка содержания различных форм мономерных ассоциатов в растворах высших N-алкилакриламидов и высших алкилакрилатов в толуоле. Показано, что основной формой мономерных ассоциатов в исследуемых системах являются полиассоциаты N-алкилакриламидов, образующиеся за счет водородных связей с участием амидных групп. Кооперативные взаимодействия высших алкильных линейных групп сомономеров, обусловленные дисперсионными силами, не проявили своего влияния.

Ключевые слова: N-алкилакриламиды, n-бутилакрилат, n-додецилакрилат, толуол, мономерная ассоциация, водородные связи, ИК-спектроскопия, компьютерное моделирование, концентрационные эффекты.

By a combination of IR spectroscopy and computer modeling methods the content of various forms of monomeric associates in solutions of higher N-alkylacrylamides and higher alkyl acrylates in toluene has been evaluated. It is shown that the main form of monomeric associates in the systems studied are poly-associates of N-alkylacrylamides, formed due to hydrogen bonds involving amide groups. The cooperative interactions of the higher alkyl linear comonomer groups caused by the dispersion forces did not show their influence.

Keywords: N-alkylacrylamides, n-butyl acrylate, n-dodecyl acrylate, toluene, monomer association, hydrogen bonds, IR spectroscopy, computer simulation, concentration effects.

Введение

Органорастворимые полимеры на основе эфиров (мет)акриловой кислоты и акриламидных производных применяются в качестве присадок для нефтепродуктов, компонентов лакокрасочных и других материалов [1–3]. Наиболее распространенным способом производства этих полимеров является гомогенная полимеризация в органических растворителях, в качестве которого широко применяется толуол. Ранее при изучение закономерностей гомополимеризации выс-

ших N-алкилакриламидов и алкил(мет)акрилатов в концентрированных растворах в толуоле для ряда систем были выявлены эффекты аномального повышения скорости реакции [4, 5]. Это было объяснено образованием предреакционных мономерных ассоциатов, преобладающей движущей силой которых является кооперация линейных алкильных групп акриловых мономеров (для метакриловых производных эффект кооперации не проявлялся), причем кооперация усиливается для более длинных алкильных цепочек. При сополи-