

Сополимеризация бутилметакрилата с циклопропилстиролом и его хлорпроизводными

Copolymerization of butyl methacrylate with cyclopropyl styrene and its chlorinated derivatives

С.Б. МАМЕДЛИ

S.B. MAMEDLI

Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана, Сумгайыт

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait

ipoma@science.az

Осуществлена радикальная сополимеризация бутилметакрилата с п-циклопропилстиролом (I) и его монохлор- (II), гемдихлорзамещенными производными (III) и выявлены основные закономерности образования функционально-замещенных циклопропилстиролов. Установлены состав и структура синтезированных сополимеров. Определены константы сополимеризации, рассчитаны параметры $Q-e$ по Алфрею–Прайсу и микроструктура сополимеров. Установлено, что новые сополимеры характеризуются хорошими оптическими показателями ($n_D^{20} = 1,640-1,650$). Для сополимеров БМА + (I–III) в интервале 400–1100 нм базовое светопропускание составляет 88–90%. Показано, что полученные из этих мономеров сополимеры проявляют отличную пластичность, благодаря чему могут быть использованы при изготовлении малогабаритных литевых изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами. Характеристическая вязкость сополимеров БМА+ (I–III) составляет $[\eta] = 0,90-1,02$ дл/г. Сополимеры, полученные на основе БМА + хлорсодержащие циклопропилстиролы, проявляют негорючесть, в то время как сополимеры БМА со стирилом обладают способностью к самозатуханию. Найдено, что полученные сополимеры проявляют большую термическую стабильность, чем сам полистирол. Сополимеры, полученные на основе хлорзамещенных циклопропанов, проявляют оптическую прозрачность, что является важной характеристикой для применения их в оптике.

Ключевые слова: оптически прозрачные полимеры п-циклопропилстирол, монохлор-п-циклопропилстирол, гемдихлор-п-циклопропилстирол, сополимеризация, микроструктура

The radical copolymerization of butyl methacrylate with p-cyclopropyl styrene (I) and its monochlorine- (II), gemdichlorine-substituted derivatives (III) has been carried out and the basic regularities of formation of functionally substituted cyclopropyl styrene have been revealed. The composition and structure of the synthesized copolymers have been established. The copolymerization constants have been determined, the Alfrey–Price $Q-e$ parameters and the microstructure of copolymers have been calculated. It has been established that the new copolymers are characterized by good optical indices ($n_D^{20} = 1.640-1.650$). For BMA + (I–III) copolymers in the range of 400–1100 nm, the base light transmission is 88–90%. It has been shown that the copolymers obtained from these monomers show excellent plasticity, due to which they can be used in making of small-sized injection molding products with improved exploitation properties. The characteristic viscosity of BMA + (I–III) copolymers is $[\eta] = 0.90-1.02$ dl/g. The copolymers based on BMA + chlorinated cyclopropyl styrene show incombustibility, whereas BMA-styrene copolymers are self-extinguishing. It has been found that the obtained copolymers show greater thermal stability than polystyrene itself. The copolymers obtained on the basis of chloro-substituted cyclopropanes show optical transparency, which is an important characteristic for their application in optics.

Keywords: optically transparent polymers of p-cyclopropyl styrene, monochloro-p-cyclopropyl styrene, gem-dichloro-p-cyclopropyl styrene, copolymerization, microstructure

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2- 27-30

Введение

В передовых областях техники существует широкий спрос на оптически прозрачные материалы с другими ценными свойствами, такими как высокая ударопрочность, низкая плотность, негорючесть и т.д. Полимеры метакрилата и его производных, а также эфиратов, являются самыми распространенными оптически прозрачными материалами [1–4]. Термическая нестабильность, низкая адгезия и высокое водопоглощение при хранении и эксплуатации сокращают возможности использования полиметилметакрилатов (ПММА) в промышленности. Эти недостатки можно устранить с помощью модификации ПММА и его производных другими мономерами. Модифицированный ПММА может обладать высокой прочностью, а немодифицированный ПММА ведет себя хрупко под нагрузкой, особенно под воздействием ударной силы, и более подвержен царапинам, чем обычное неорганическое стекло [5].

Высокопрозрачным полимерам и сополимерам стирила и его производным принадлежит важнейшая роль как модификаторам [6, 7]. Они с легкостью вступают в реакцию сополимеризации и улучшают физико-механические свойства ПММА-материалов.

Как химическая, так и физическая модификация оптических материалов улучшает их технологические свойства (абразивная стойкость, негорючесть, низкий коэффициент линейного теплового расширения, водостойкость и т.д.). Проводя модификацию, стремятся сохранить присущие полимерам полезные свойства и устранить нежелательные, одновременно придавая полимерам новые, нехарактерные для них качества.

Функциональнозамещенные новые циклопропилстиролы являются идеальными мономерами в плане создания оптически прозрачных гомо- и сополимеров [9, 10]. Специфические свойства функциональнозамещенных циклопропиловых заместителей усиливают оптические и фоточувствительные свойства полученных материалов.

В настоящее время одним из успешно развиваемых направлений полимерной химии является получение негорючих полимерных материалов.

Самыми эффективными материалами, проявляющими негорючесть, являются химически активные функциональные соединения, содержащие в молекуле огнегасящие элементы, такие как галогены, фосфор, металлы и др. [11].

В связи с этим настоящая статья посвящена синтезу и исследованию закономерностей сополимеризации бутилметакрилата (БМА) с хлорзамещёнными циклопропилстиролами, а также свойств и оптических особенностей полученных сополимеров.

Были изучены закономерности сополимеризации БМА с п-циклопропилстиролом (I) и его моноклор- (II) и гемдихлорзамещёнными производными (III), а также физико-механические, теплофизические и оптические свойства синтезированных сополимеров. Кроме этого, хлорсодержащие циклопропановые соединения обладают биологически активными свойствами.

Экспериментальная часть

п-Циклопропилстирол (I) и его моноклор- (II) и гемдихлорзамещённые производные (III) были получены по методике, приведенной в работе [12]. Вначале осуществляли перекристаллизацию инициатора ДАК. Радиальную сополимеризацию БМА с (I–III) мономерами осуществляли в ампулах в растворе бензола при 70°C в присутствии ДАК. Синтезированные сополимеры очищали двукратным осаждением из бензольных растворов с помощью пентанола и сушили при 35°C в вакууме (15–20 мм рт.ст.). Состав сополимеров БМА + (I–III) рассчитывали по данным химического анализа на карбоксильную группу, а для БМА + (II–III) добавлялся элементный анализ на содержание хлора. Степень конверсии составляла 8–10%. Чистоту синтезированных мономеров контролировали хроматографически, во всех случаях она составляла 99,9%.

Полученные сополимеры растворяются в диоксане и ацетоне. Элементный анализ $C_{19}H_{26}O_2$ (I): Вычислено: С 79,7%, Н 9,1%. Найдено: С 79,5%, Н 8,95%; $C_{19}H_{25}O_2Cl$ (II): Вычислено: С 71,1%, Н 7,8%. Найдено: С 70,0%, Н 7,61%; $C_{19}H_{24}O_2Cl_2$ (III): Вычислено: С 64,2%, Н 6,7%. Найдено: С 64,05%, Н 6,5%.

Характеристическую вязкость определяли в диоксане в вискозиметре Уббелюде при 20°C; для сополимеров БМА + (I–III) она составляет $[\eta] = 0,90–1,02$ дл/г (табл.2).

Параметры микроструктуры сополимера были определены при помощи уравнения, приведенного в работе [13].

ИК-спектры исходных мономеров и синтезированных сополимеров регистрировались на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR фирмы Agilent Technologies, а спектры ПМР – на спектрометре Фурье фирмы Bruker (АФР) (300,18 МГц) в растворе диоксана.

Показатель преломления сомономеров определяли на приборе Anton Paar Abbemat 200.

Спектральный коэффициент пропускания образцов измерялся на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне длин волн 200–1000 нм.

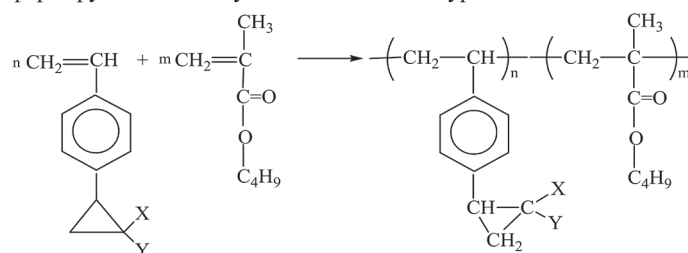
Обсуждение результатов

Составы и структуры полученных сополимеров установлены на основе элементного, химического и спектральных (ИК- и ПМР-) анализов. В ИК-спектре сополимеров отсутствуют полосы поглощения, характерные для винильной группы, а в области 1035–1045 cm^{-1} и 1720 cm^{-1} фиксируются полосы поглощения циклопропанового кольца и карбонильной группы соответственно. Полосы поглощения, характерные для бензольного кольца (1410–1460; 1500–1600 cm^{-1}) и простой эфирной связи (1105 и 1110 cm^{-1}) остаются незатронутыми. В спектре сополимеров присутствуют также полосы поглощения, характерные для С–Cl связи (640–750 cm^{-1}), принадлежащие структурным единицам мономеров II–III. Таким образом, радикальная сополимеризация БМА с функциональнозамещёнными циклопропилстиролами протекает с раскрытием только двойной связи винильной группы сомономеров, а циклопропановое кольцо, а также карбонильные группы остаются незатронутыми.

Этот факт также подтверждается результатами анализа ПМР данных сополимеров. В ПМР-спектрах сополимеров фиксируются резонансные сигналы при $\delta = 6,6–7,30$ м.д. и $\delta = 0,65–1,68$ м.д., характеризующие бензольное ядро и циклопропановое кольцо соответственно, а сигналы, относящиеся к протонам винильной группы ($\delta = 5,10–6,65$ м.д.), отсутствуют.

Поскольку в радикальной сополимеризации функциональнозамещённых циклопропилстиролов участвуют только двойные связи винильных групп, то следует ожидать образования новых реакционноспособных полифункциональных сополимеров в результате реакции сополимеризации.

Таким образом, можно заключить, что сополимеры БМА + (I–III) формируются по следующим химическим уравнениям:



X = Y = H (I); X = Cl, Y = H (II); X = Y = Cl (III).

Осуществлены реакции сополимеризации для мономерных систем БМА + (I–III) при различных мольных соотношениях мономерных пар и определены значения констант сополимеризации графическим путем по Файнману–Россу, а также вычислены Q -е параметры по Алфрею–Прайсу. Из табл. 1 видно, что мономеры (I–III) являются более активными мономерами при радикальной сополимеризации, чем БМА ($r_1 < r_2$). Такое различие подтверждает способность трехуглеродного цикла передавать влияние связанных с ним заместителей и образовывать единую сопряженную систему, включающую винил-, фенил-, циклопропановые группы и заместитель. Наблюдаемая относительно высокая активность мономеров (I < II < III) при радикальной сополимеризации обусловлена наличием в их молекуле электроно-акцепторных заместителей: моноклор- и дихлор-заместителей, находящихся у циклопропанового кольца, они оказывают электронное влияние на винильную группу через трехчленный цикл с повышением степени сопряжения в молекуле мономера.

Значения Q_2 и e_2 , в свою очередь, свидетельствуют о возросшем сопряжении в мономерах (I–III), связанным с введением в параложенние стирола циклопропановых, моно- и ди-замещенных циклопропановых фрагментов.

Таблица. 1. Значения r_1 и r_2 и параметров Q и e для систем БМА + (I–III).

Мономеры	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Q_2	e_2	$[\eta]$, дл/г
I	0,30	0,65	0,195	0,232	-0,314	0,90
II	0,28	0,76	0,212	0,257	-0,28	0,92
III	0,25	0,82	0,205	0,284	-0,294	1,02

Изучали реакцию сополимеризации исходных сомономеров, варьируя концентрацию мономерной смеси. Были найдены мольные доли мономерных остатков m_1 и m_2 находящихся в них хлорных атомов и карбоксильных групп (табл. 2).

С использованием этих данных были рассчитаны параметры микроструктуры сополимеров (табл. 2). С ростом мольной доли БМА в составе сополимера длина блоков L_{M_1} у мономеров (I–III) увеличивается. Параметр блочности R уменьшается от 67,79% до 25,36% (I), 65,78% до 22,54% (II), 66,22% до 21,27% (III), с уменьшением длины блоков от 3,07 до 1,03 (I), 3,52 до 1,03 (II), 3,25 до 1,02 (III) звеньев. При $M_1:M_2 = (50:50)$ (моль доли) у мономеров (I, II) и при $M_1:M_2 = (75:25)$ (моль доли) у мономера (III) параметр блочности имеет максимальное значение. Таким образом, можно заключить, что макромолекулы синтезированных образцов сополимера включают звенья БМА и мономеров (I–III) в статистическом порядке. Соотношение этих структурных элементов и длина блоков зависит от условий сополимеризации.

Также были изучены оптические свойства синтезированных сополимеров (табл. 3). Найдено, что светопропускание сополимеров составляет 1,640–1,650. Определена степень светопропускания сополимеров. Для сополимеров БМА + (I–III) в интервале 400–1100 нм предельным можно считать базовое светопропускание 88–90% при толщине поглощающего слоя до 5 мм.

Из-за наличия в макромолекулах циклопропановых и сложноэфирных групп и атомов хлора (II–III) синтезированные сополимеры обладают лучшими по сравнению с ПС физико-механическими и теплофизическими свойствами (табл. 3). У сополимеров БМА + (I–III) значительно улучшаются химическое сопротивление, термостойкость и физико-механические показатели. По сравнению с обычным полистиролом у синтезированных образцов сополимеров более высокий показатель преломления и более

Таблица 2. Составы и параметры микроструктуры сополимеров БМА (M_1) с циклопропилстиролом (I) и его 2-хлор-(II) и 2,2-дихлор-(III) замещенными производными (M_2). Инициатор ДАК, $t = 70^\circ\text{C}$.

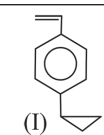
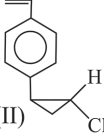
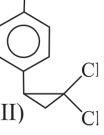
Мономеры	Исходная смесь, моль %		Содержание		Состав сополимера, моль %		Микроструктура		
	M_1	M_2	Cl, %	COOH, %	m_1	m_2	L_{M_1}	L_{M_2}	R
 (I)	10	90	–	9,1	13,05	86,95	1,03	6,85	25,36
	25	75		24,5	27,01	72,99	1,09	2,95	49,38
	50	50		49	43,83	56,17	1,3	1,65	67,79
	75	25		61,5	60,94	39,06	1,9	1,21	64,18
	90	10		59,5	71,02	28,98	3,07	1,07	41,92
 (II)	10	90	18	8,0	11,63	88,37	1,03	7,84	22,54
	25	75	15,7	22,1	24,8	75,2	1,09	3,28	45,76
	50	50	12,6	46,9	41,9	58,1	1,28	1,76	65,78
	75	25	9	60,8	59,49	40,51	1,84	1,25	64,66
	90	10	5,5	60,1	76,42	23,58	3,52	1,08	43,43
 (III)	10	90	30,8	7,4	10,88	89,12	1,02	8,38	21,27
	25	75	27,5	21,1	23,79	76,21	1,08	3,46	44,05
	50	50	22,8	45,5	40,69	59,31	1,25	1,82	65,14
	75	25	17,3	60,0	57,88	42,12	1,75	1,27	66,22
	90	10	11,1	59,9	74,82	25,18	3,25	1,09	46,08

Таблица 3. Некоторые физико-механические и теплофизические характеристики сополимеров БМА + (I–III).

Показатель	Поли- стирол												
		40			60			80			90		
		(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
Характеристическая вязкость, $\text{дл} \cdot \text{г}^{-1}$	1,15	1,11	–				1,05	1,15	–		–	–	
Показатель преломления	1,5895	1,6010	1,5905	1,580	1,6040	1,6010		1,610	1,6080	1,600	1,6114	1,6105	1,600
Теплостойкость по Вика, $^\circ\text{C}$	103	119	116		128	126		139	–	128	148	136	
Твердость по Бринеллю, $\text{кгс}/\text{мм}^2$	14,0	16	15	17	–	–		–	–	18	27	19	
Предел прочности при растяжении, МПа	39,0	34,8	35,0		35,0	35,8		45,0	47,0		468	48,7	40,2
Относительное удлинение при разрыве, %	1,7	1,5	–		1,5	–		1,9	–		1,9	–	1,8
Горючесть		само-зат.				само-зат.							горит

высокая термостойкость, а пропускать свет сополимеров несколько снижается.

Выявлено, что с увеличением в составе сополимера хлорзамещенного циклопропилстирола увеличивается его негорючесть. Определено, что сополимеры на основе гемдихлорзамещенных циклопропилстиролов проявляются более высокой огнестойкостью по сравнению с монохлорзамещенным циклопропилстиролом.

Сополимеры, как уже было отмечено выше, содержащие в своем составе циклопропановые группы, имеют отличную пластичность, благодаря чему могут найти применение в производстве изделий, обладающих более высокими эксплуатационными показателями, в том числе физико-механическими свойствами. Это позволяет использовать такие полимеры при изготовлении высококачественных малогабаритных литьевых изделий с меньшей толщиной стенок. Предполагается, что такие полимеры могут быть использованы также для получения тонких пленок. Такие сополимеры обладают хорошей светопрозрачностью и имеют достаточную ударную вязкость, высокую стойкость к растрескиванию и хорошую формулируемость. Из данных таблицы 3 видно, что наблюдается повышение ударной вязкости и ряда физико-механических и теплофизических показателей без ухудшения оптических свойств. При использовании этого прозрачного материала особое внимание уделяется улучшению его поверхностных свойств, т.е. сопротивления к истиранию и образованию царапин.

В результате проведенных исследований были получены новые сополимеры, проявляющие хорошую адгезию и обладающие малой дефектностью.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что введение в ароматическое ядро стирольных звеньев циклопропанового, его монохлор- и гемдихлор замещенных фрагментов

приводит к улучшению оптических, теплофизических, адгезионных, физико-механических и других свойств целевых полимеров и позволяет получить ударопрочные прозрачные полимерные материалы с высокими оптическими показателями.

Показано, что при большой толщине происходит частичное ухудшение оптических свойств, что характерно для всех известных прозрачных пластмасс.

Эти полимеры, кроме оптических и механических свойств, проявляют стойкость к истиранию, твердость, влияющую на обрабатываемость, стойкость к механическим повреждениям (царапины, сколы). Эти пластики формируются без трещин, пузырей, усадочных раковин и других дефектов.

Новые оптические прозрачные сополимеры при ударах не дают опасных осколков по сравнению с ПС. Эти качества позволяют их использовать при изготовлении оптических деталей различных изделий, используемых в оптике, оптотехнологии, медицине и т.д.

Выводы

Осуществлена радикальная сополимеризация БМА с п-циклопропилстиролом (I) и его монохлор- (II) и гемдихлорзамещенными (III) производными. Показано, что сополимеризация протекает только за счет раскрытия двойной связи винильных групп использованных сомономеров с образованием полифункциональных макромолекул, содержащихся в боковой цепи функциональнозамещенных циклопропановых фрагментов, т.е. при этом циклопропановые группы и функциональные заместители остаются незатронутыми.

Найдены значения констант сополимеризации ($r_1 = 0,30\text{--}0,25$; $r_2 = 0,65\text{--}0,82$), рассчитаны параметры $Q\text{--}e$ по Алфрею–Прайсу ($Q_1 = 0,232\text{--}0,284$, $e_1 = -0,314$ – $(-0,294)$) и параметры микроструктуры сополимеров.

Установлено что полученные сополимеры обладают высокой оптической прозрачностью ($n_D^{20} = 1,640-1,650$) и светопропусканием (88–90%), что открывает возможности их использования в качестве оптически прозрачных полимерных материалов.

Найдено, что полученные на основе функциональнoзамещенных винилфенилциклопропанов сополимеры проявляют большую термическую стабильность и огнестойкость, чем сам полистирол.

Литература

1. Chandrinos A. Review of Polymers and Plastic High Index Optical Materials. – Journal of Materials Science Research and Reviews. 2021, Vol. 7, No.4, pp. 1–14.
2. Ajekwene K.K. Properties and Applications of Acrylates, Acrylate Polymers for Advanced Applications, Ángel Serrano-Aroca and Sanjukta Deb, London, United Kingdom. 2020, pp. 35–46. doi:10.5772/intechopen.89867.
3. Liu H., Zhai L., Bai L., He M., Wang C. et al. Synthesis and characterization of optically transparent semi-aromatic polyimide films with low fluorine content. – Polymer. 2019, No.163, pp. 106–114. doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.045.
4. Ananya B. Synthetic polymeric gel. In: Polymeric Gels. UK: Woodhead Publishing Ltd; 2018, pp. 55–90. doi: 10.1016/b978-0-08-102179-8.00003-x.
5. Alhotan A., Yates J., Zidane S., Haider J., Silikas N. Flexural Strength and Hardness of Filler-Reinforced PMMA Targeted for Denture Base Application. Materials. 2021, No.14, pp. 2659. DOI: 10.3390 / ma14102659.
6. Park J.W., Lee J.S., Lee B.H., Kim M.K., Moon B.S., Lee C.Y., Choi B.H. Modifications of optical properties of PC/ABS by dual ions beam irradiation. Radiation Physics and Chemistry. 2013, Vol. 84, pp. 126–128.
7. El-Aassar M.R., Masoud M.S., Elkady M.F., Elzain A.A. Synthesis, optimization, and characterization of poly (Styrene-co-Acrylonitrile) copolymer prepared via precipitation polymerization. – Adv Polym Technologi. 2018, No.37, pp. 2021–2029. doi:org/10.1002/adv.21860.
8. Satterthwaite K. Plastics Based on Styrene. – Plastics Materials: Eighth Edition Elsevier Ltd. 2016, pp. 311–328.
9. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Садгова А.И., Мамедли С.Б., Пономарёва Г.З., Гулиев А.М. Синтез и свойства сополимера на основе п-(винилфенил)циклопропилхлорциннамата и метилметакрилата. – Журнал прикладной химии. 2017, Т. 90, No.2, с. 27–31.
10. Guliyev K.G., Mamedli S.B. Synthesis and properties of cyclopropane-containing optically transparent copolymer. – New Materials, Compounds and Applications. 2020, Vol. 4, No.3, pp. 219–224.
11. Liu Q., Wang D., Li Z., Li Z., Peng X., Liu C., Zhang Y., Zheng P. Recent Developments in the Flame-Retardant System of Epoxy Resin. Materials. 2020, Vol. 13, No.9, pp. 2145. doi: 10.3390/ma13092145.
12. Гулиев К.Г., Ищенко Н.Я., Гулиев А.М. Синтез и полимеризация циклопропилстирола и его моно- и гемдихлорпроизводных – Пластические массы. 2006, №12, с. 25.
13. Зильберман Е.Н. Параметры микроструктуры многокомпонентных сополимеров. – Высокомолек. соед. Б, 1979, Т.21, №1, с. 33–36.