

УДК 541.64:547.538.141

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ 4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНА-1 И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

© 2005 г. Е.В. Снычёва, С.С. Глазков, В.С. Мурзин, С.Ю. Зобов

Воронежская государственная лесотехническая академия

Установлена возможность синтеза низкомолекулярных сополимеров 4-винилциклогексена-1 с малеиновым ангидридом путем сополимеризации в присутствии радикального инициатора. Изучена кинетика процесса, определены константы сополимеризации, исследованы некоторые свойства полимерных продуктов и показаны возможные области их эффективного применения.

ВВЕДЕНИЕ

В ряде публикаций [1, 2] авторы приводят сведения о возможности использования в синтезе реакционноспособных олигомеров мономерных соединений, которые содержатся в кубовых остатках ректификации толуола (КОРТ) производства бутадиенового каучука. Наиболее перспективным из присутствующих в кубовых остатках мономеров является 4-винилциклогексен-1 (ВЦГ), на основе которого получен ряд низкомолекулярных сополимеров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ВЦГ выделяли на лабораторной ректификационной колонке. Степень очистки от попутных мономеров и растворителя (толуола) составляла $99,8 \pm 0,2\%$. Степень очистки контролировалась методом внутреннего стандарта на газовом хроматографе «Цвет – 500» с детектором по теплопроводности на сорбенте из 10% полиэтиленгликоля (молекулярная масса равна 2000) и 1% триэтанолamina на диатомитовом кирпиче, длина колонки 6 м, температура колонки – 110°C , температура испарителя – 160°C , детектора – 160°C , газ-носитель – гелий, расход газа-носителя $35 \text{ см}^3/\text{мин}$.

В качестве второго мономера использовали малеиновый ангидрид (МА) марки химически чистый. При изучении сополимеризации применена ампульная методика, согласно которой в предварительно прокаленные в муфельной печи ампулы загружали определенное количество мономеров и радикального инициатора 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН). Сополимеризация проводилась в среде диоксана. Содержание мономеров в растворе выдерживалось в пределах 30 – 80 масс. %. После чего ампулы продували азотом, запаивали и помещали в термостат. Процесс осуществляли при температуре

распада инициатора $70 \pm 0,1^\circ\text{C}$, продолжительность сополимеризации от 5 мин до 20 часов в зависимости от изучаемого параметра.

Анализ конверсии мономеров и выход сомономеров в ходе процесса осуществляли методом пересадки из растворителя – гексана, а также хроматографически при выше обозначенных условиях. Состав сополимеров при различных соотношениях мономеров был определен по содержанию карбоксильных групп. Количество карбоксильных групп, имеющихся в сополимерах, определялось титрованием щелочью растворенной навески испытуемых веществ, число двойных связей – бромированием. Константы диссоциации данного олигоэлектrolита, образующегося при растворении олигомера в воде, получены потенциометрическим титрованием 0,1N раствором NaOH.

Структурный анализ продуктов сополимеризации проводили методом ИК-спектроскопии на инфракрасном фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-02. Съёмку образцов, растворенных в изопропиловом спирте или в воде, осуществляли на кремневой подложке. Рентгенофазный анализ проводился на приборе ДРОН – 3 (медный анод). Термический анализ методами дифференциального термического анализа (ДТА) и производной изменения массы – дифференциальной термогравиметрией (ДТГ) выполнялся на дериватографе системы «Паулик, Паулик и Эрдеи» Q – 1500 D (запись термических кривых производилась при скорости нагрева 5 град./мин, индифферентное вещество – оксид алюминия, чувствительность ДТА, ДТГ – $50 \mu\text{V}$, массы образцов составляли 0,1 г).

С целью получения древесных материалов, обладающих повышенной прочностью и гидрофобностью, осуществляли пропитку березы сополимером методом полного погружения образца в пропиточную ванну с водным раствором сополимера с добавлени-

ем катализатора этерификации. После пропитки образцы подвергались сушке в вытяжном шкафу в течение 16 часов для удаления основной массы растворителя, далее сушка проводилась в термическом шкафу при плавном подъеме температуры от 20 до 140°C до постоянной массы образцов. Для модификации образца целлюлозы фильтровальную бумагу пропитывали раствором сополимера с катализатором, затем пропитанные образцы термозакачивали в сушильном шкафу по программе последовательного повышения температуры от комнатной до 170°C.

Сополимер был так же использован для модификации клеевой латексной композиции (КЛК), состоящей из латекса БС-65А и 10% карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Прочности клеевого шва при разрыве склеенного данным связующим березового шпона размером 10 x 70 мм, имеющего площадь склеивания 10 мм², испытывалась на машине МР-05 со скоростью разрыва 5 мм/мин.

По ряду стандартных методик (ГОСТ 14231–88) сополимер испытывался как модификатор и отвердитель карбаминоформальдегидной смолы марки КФ-Ж.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных исследованиях было установлено, что наиболее эффективное соотношение мономеров для выхода продукта сополимеризации ВЦГ : МА составило соответственно 60 : 40 мол. %. Данное соотношение использовано при определении оптимальных условий сополимеризации – времени процесса и концентрации инициатора. Установлено, что зависимость содержания ВЦГ в мономерной смеси как функции времени сополимеризации при сополимеризации имеет нелинейный характер и выходит на стационарный уровень после 7 часов процесса. Показано, что выход низкомолекулярного сополимера экстремально зависит от количества инициатора (рис. 1). Максимальный выход наблюдается в пределах 2–3,5% АИБН от массы исходных мономеров.

Наличие максимума на рис. 1 определяется, на наш взгляд, тем, что с увеличением концентрации первичных радикалов, находящихся на небольшом расстоянии друг от друга, возрастает вероятность их рекомбинации с образованием тетраметилсукцинонитрила и диспропорционирования с получением метакрилонитрила и изобутиронитрила. При оптимальном диапазоне концентрации инициатора первичные радикалы, образующиеся при разложении АИБН, находятся на существенном расстоянии друг от друга, и возрастает вероятность их реакции с мономерами, что увеличивает выход полимерного продукта [3].

Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси по МА приведена на рисунке 2:

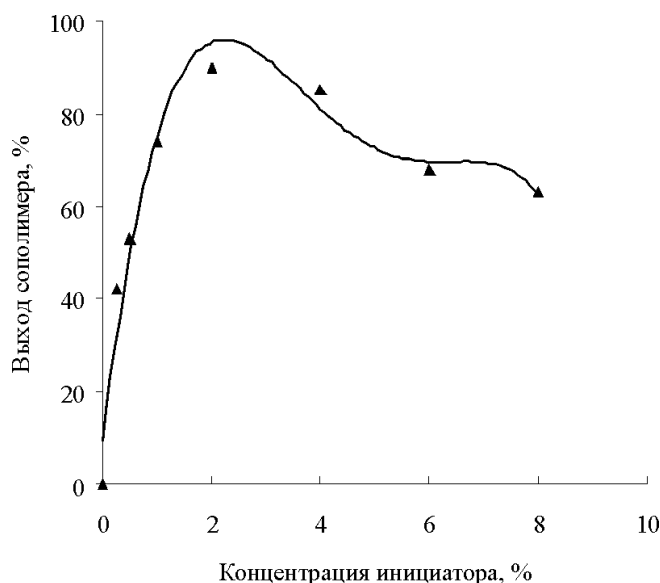


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от концентрации инициатора

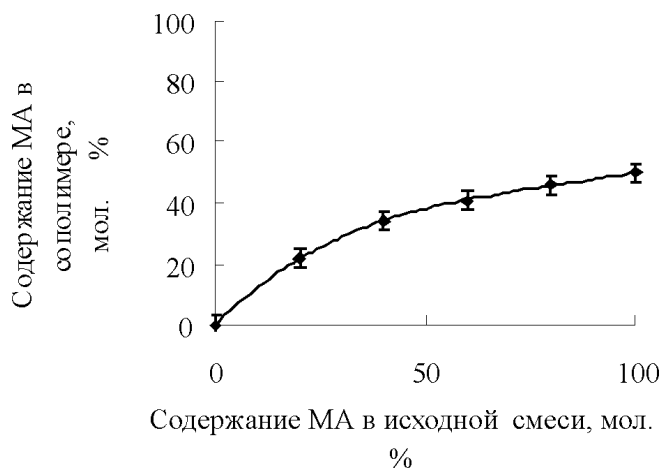


Рис. 2. Зависимость состава сополимера по МА от состава исходной мономерной смеси

Константы сополимеризации ВЦГ и МА, рассчитанные по методу линеаризации (метод наклонной прямой Файнмана-Росса) при степенях конверсии < 5%: r_1 (ВЦГ) = $0,62 \pm 0,01$ и r_2 (МА) = $0,00 \pm 0,01$. $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$. Отношение $1/r_1$, характеризующее активность МА к ВЦГ, равно 1,62. Значения констант сополимеризации определяют тенденцию к регулярному чередованию звеньев мономеров и отсутствию гомополимеризации МА. В соответствии с полученной зависимостью (рис. 2) необходимо отметить, что с ростом концентрации МА в мономерной смеси, увеличивается его содержание в сополимере, но даже высокие концентрации МА в исходной мономерной смеси не приводят к получению сополимера, содержащего МА более 50 мол. %.

Полученные сополимеры – белые твердые вещества, растворимые в горячей воде, щелочах, спир-

Свойства сополимеров ВЦГ с МА

Соотношение ВЦГ : МА в мономерной смеси, мол. %	Выход олигомера от загрузки мономеров, %	Кислотное число, мг КОН / г	Бромное число, г Br ₂ / 100 г	Молекулярная масса (\bar{M}_n), а.е.м.
80:20	35,3±2,4	259,68±1,4	21,2	600±3,4
60:40	90,1±3,0	406,3±1,9	51,4	800±5,1
40:60	57,4±1,8	493,5±2,7	40,4	1200±1,4
20:80	70,2±2,7	556,6±1,8	45,5	1500±3,6

Примечание: концентрация инициатора 2% от массы мономеров

тах и других полярных растворителях. Свойства полимерных материалов на основе ВЦГ и МА в зависимости от соотношения мономеров приведены в таблице 1.

Небольшая молекулярная масса сополимеров характерна для макрочастиц, образующихся при реакции сополимеризации в растворителе, а также, вероятно, связана с низкой реакционной способностью к сополимеризации каждого мономера.

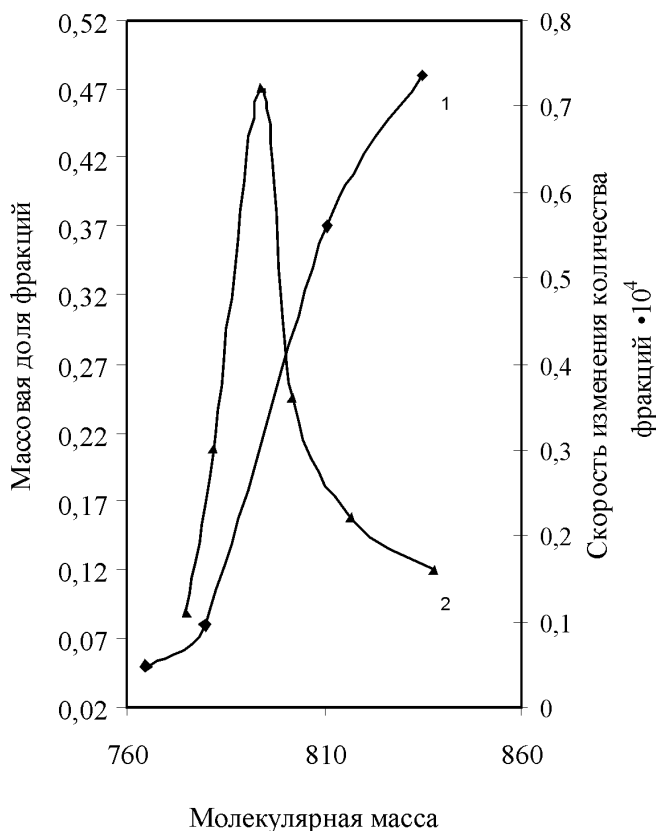


Рис. 3. Интегральная кривая распределения (1) и дифференциальная кривая распределения (2) сополимера ВЦГ с МА

Для соотношения ВЦГ : МА = 60 : 40 мол. % осуществляли фракционирование методом дробного растворения (вода) с последующим осаждением (гексан). Интегральная кривая распределения фракций приведена на рисунке 3 (1). Вид дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения олигомера данного состава, полученной графическим дифференцированием интегральной кривой, свидетельствует об относительной монодисперсности сополимера (рис. 3 (2)):

Рентгенофазный анализ по существованию на рентгенограмме аморфного гало показал, что сополимеры – аморфные олигомеры [3].

Температуры, при которых происходит выделение газообразных продуктов деструкции сополимера, сопровождающиеся эндотермическими эффектами, приведенные на термических кривых сополимера (кривая ДТГ рис. 4) указывают на то, что дан-

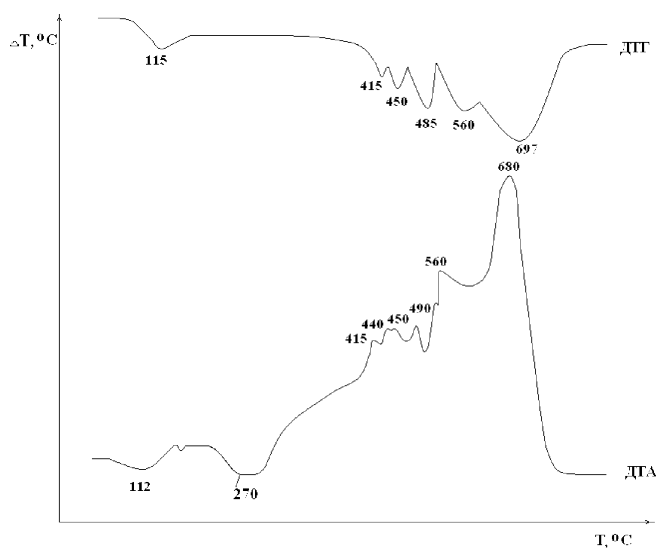
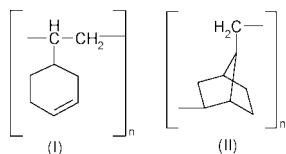


Рис. 4. Термические кривые сополимера ВЦГ с МА

ный полимер довольно теплостоек; в районе 115^oC происходит, по-видимому, выделение смеси растворителя, возможно не прореагировавшего ВЦГ, сорбируемой влаги; имеет высокую температуру стеклования (270^oC) [4]:

Константы диссоциации данного олигоэлектролита, образующегося при растворении олигомера в воде, составляют pK_{a1} = 2,6, pK_{a2} = 6,8, то есть это кислота по первой константе диссоциации средней силы.

Из литературных источников известно, что чистый ВЦГ может полимеризоваться с образованием маслообразной жидкости желтоватого цвета по двойной связи винильной группы, образуя структуру (I) или циклополимеризоваться, образуя структуру (II) [5]:



Сравнительный анализ ИК-спектров ВЦГ и поли-ВЦГ [6] и сополимера ВЦГ и МА (рис. 5) показал:

1. полимерный продукт не поли-ВЦГ;
2. в образце, растворенном в воде, были обнаружены следующие группировки: карбоксильная группа (валентные колебания C=O группы в кислотах – 1725, 1707 см⁻¹; группы C-O в кислотах – 1191 см⁻¹ и 1213 см⁻¹; колебания C-O-H группы – 1428 см⁻¹; карбоксильный анион COO⁻ – 1580 см⁻¹ и 1353 см⁻¹; валентные колебания O-H группы в кислоте – 3508 см⁻¹, деформационные колебания в области 922 см⁻¹), C=C связь (валентные колебания в области 1640 см⁻¹), CH₂ группа (ассим. валентные колебания в области 2938 см⁻¹, характеристические полосы и маятниковые колебания – 733 см⁻¹), C-H группа (валентное колебание – 2876 см⁻¹), валентные колебания углеродного скелета (1110 – 700 см⁻¹) (рис. 5 (1));
3. в образце сополимера, растворенном в спирте, были обнаружены следующие группировки: ангидридная группа (валентные колебания C=O группы в ангидридах – 1740 см⁻¹; колебание группы C-O-C, свойственной для ангидридов – 1112 см⁻¹; группы C-O в ангидридах – 1163 см⁻¹), C=C связь (валентные колебания в области 1679 см⁻¹), CH₂ группа (ассим. валентные колебания в области 2940 см⁻¹ и маятниковые колебания – 734 см⁻¹, а так же полоса в области 1433 см⁻¹), C-H группа (валентное колебание – 2876 см⁻¹), валентные колебания углеродного скелета (1110 – 700 см⁻¹) (рис. 5 (2)) [6]:

Таким образом, присутствие полос поглощения, характерных для двойных связей (что так же подтверждается качественным и количественным анализом на двойные связи) в данных спектрах дает предпо-

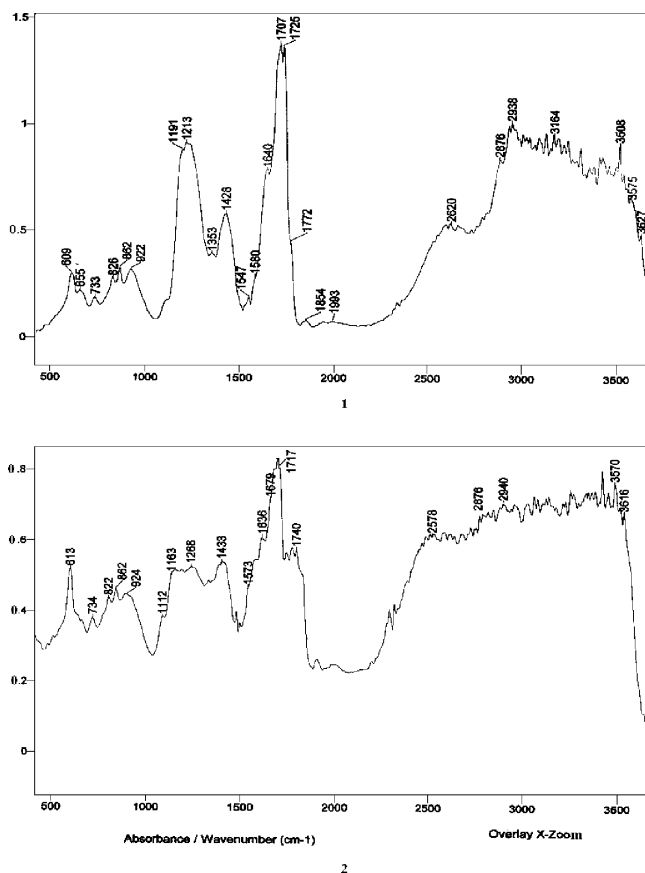
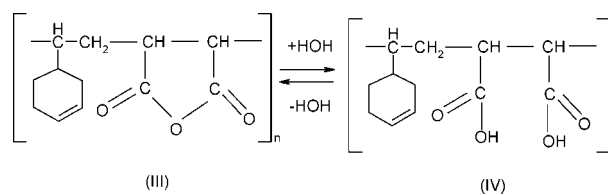


Рис. 5. ИК-спектры сополимера ВЦГ с МА: 1 – водный раствор; 2: – в изопропиловом спирте

жение, что образуется сополимер не бициклического, а линейного строения. Поэтому, предположительно, можно приписать сополимеру следующую структуру в ангидридном (III) или кислотном виде (IV):



Наличие двойных связей в сополимере представляет интерес с точки зрения его последующей модификации, кроме того, присутствие двойных связей увеличивает адгезионную способность и расширяет область его применения.

Подобные олигомеры (табл. 1), обладающие функциональными группами, способными взаимодействовать с компонентами древесины и с низкой молекулярной массой, могут проникать на клеточный уровень древесной матрицы и взаимодействовать с составляющими древесного вещества, в том числе с целлюлозой – главным элементом клеточной стенки. При этом возникает возможность повышения показателя водостойкости изделий из обработанной данными олигомерами древесины [1]. Образцы бе-

резы пропитывали раствором низкомолекулярного сополимера состава по МА 41 мол. %. После пропитки при содержании сополимера в древесине от $19,0 \pm 1,4 - 35,7 \pm 0,3\%$ плотность древесины увеличилась на 6 – 20%; водопоглощение за сутки уменьшилось на 3 – 71%; объемное набухание за сутки уменьшилось на 30 – 74%; предел прочности при сжатии древесины вдоль волокна увеличился на 7 – 25%; предел прочности при сжатии древесины поперек волокна увеличился на 10 – 60% [7]. Обращая внимание на изменение характеристик стабилизированной древесины, необходимо отметить, что увеличение содержания стабилизатора в древесине приводит к росту плотности композиционного материала и повышению показателей водостойкости. При относительно невысоких концентрациях стабилизатора в древесине достигается снижение величины показателя водопоглощения в 2 – 2,5 раза, а показателя объемного разбухания в 2 – 3 раза. Данным тенденциям (увеличение плотности и водостойкости) способствует, вероятно, введение стабилизатора с малой молекулярной массой, что определяется способностью небольших макромолекул к более плотной упаковке в пористой структуре древесины.

Предел прочности при разрыве модифицированной фильтровальной бумаги – модели целлюлозы увеличился на $60 \pm 5\%$. Повышение прочности модифицированных образцов березы и фильтровальной бумаги косвенно свидетельствует о возникновении химических связей между компонентами древесины и сополимером. Высокой прочностью характеризуются полимеры с высокими значениями температурных переходов: температуры плавления $T_{пл}$ (для кристаллических полимеров) и температуры стеклования T_c (для аморфных полимеров). Поэтому при модифицировании древесины – природного полимера с целью повышения её прочности необходимо увеличить температурные переходы компонентов древесного комплекса, для которых характерны T_c [8]. Высокие T_c характерны для полимеров с заместителями в боковой цепи, которые делают полимеры структурно асимметричными с повышенной жесткостью и поэтому могут обеспечивать более сильное межмолекулярное взаимодействие из-за более плотной упаковки цепей [3]. Следовательно, при химическом модифицировании древесины из-за возникновения ковалентных связей между древесным комплексом и соединениями-модификаторами и возникают в полимерах древесины дополнительные заместители, делающие невозможной сегментальную подвижность макромолекул веществ древесины. Происходит рост температуры стеклования аморфных компонентов, что является желаемым и способствует повышению упругости и прочности материала [8].

В целях доказательства модифицирующего влияния древесины сополимером ВЦГ и МА проводились дериватографические исследования целлюлозы, имеющей T_c в области 220 – 240°C в зависимости от происхождения и модифицированной целлюлозы с целью обнаружить повышение T_c последней, подтверждающей образование химической связи между сополимером и целлюлозой – одним из основных веществ древесины по механизму этерификации карбоксильных групп олигомера и гидроксильных групп целлюлозы. На рисунке 6 видно смещение T_c модифицированной целлюлозы с 220°C, характерных для чистой целлюлозы, до 270°C. Из-за перекрывания тепловых эффектов на термической кривой невозможно рассмотреть пики, характерные для эфиров, полученных взаимодействием гидроксильных групп целлюлозы и карбоксильных групп олигомера (рис. 6):

Таким образом повышение T_c модифицированной древесины дает предположение о произошедшем химическом взаимодействии между сополимером и целлюлозой и повышении прочностных показателей данных образцов, что подтверждается экспериментально.

При добавлении в КЛК сополимера в количестве 10% наблюдается повышение прочности клеевого шва склеенного березового шпона на 37%.

На основании невысокой степени полимеризации, наличия функциональных групп и способностью иметь структуру ПАВ, улучшающих смачивание адгезива склеиваемой поверхности, водный раствор олигомера может быть использован как модификатор и отвердитель карбаминоформальдегидных смол. Результаты модификации сополимера состава по МА 41 мол. % представлены в табл. 2:

При добавлении в КЛК сополимера в количестве 10% наблюдается повышение прочности клеевого шва склеенного березового шпона на 37%.

На основании невысокой степени полимеризации, наличия функциональных групп и способностью иметь структуру ПАВ, улучшающих смачивание адгезива склеиваемой поверхности, водный раствор олигомера может быть использован как модификатор и отвердитель карбаминоформальдегидных смол. Результаты модификации сополимера состава по МА 41 мол. % представлены в табл. 2:

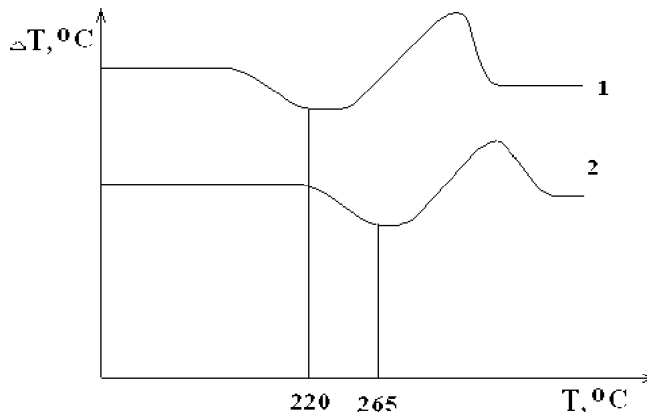


Рис. 6. Кривые ДТА: 1 – целлюлозы; 2 – модифицированной целлюлозы сополимером ВЦГ с МА

Физико-химические свойства контрольной и содержащий сополимер КФ-Ж

Свойства	Чистая смола	Модифицированная смола
Условная вязкость по ВЗ-4, с	45	53
Время желатинизации при $t = 100^{\circ}\text{C}$, с	60 – 80	72 (3)
Поверхностное натяжение на границе КФС – воздух, дин/см (1)	68,83	45
Краевой угол смачивания на поверхности, град., береза (2)	68	51
Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после вымачивания образцов в воде в течение 24 ч, МПа	1,7	3,3
<i>Примечание:</i> 1) показатель определялся по методу Дю Нуи; 2) показатель определялся методом жидкой капли; 3) согласно [8].		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность сополимеризации 4-винилциклогексена-1 с малеиновым ангидридом в присутствии радикального инициатора. Определены константы сополимеризации и структура низкомолекулярных сополимеров. Показан статистический характер стремящихся к чередованию распределения звеньев сомономеров, присоединяющихся преимущественно по винильной группе ВЦГ и винилиденовой МА. Изучены основные свойства функциональных олигомеров и предложена перспективная область применения синтезированных материалов в деревообрабатывающей промышленности для создания ряда композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазков, С. С. Соплимеризация 4-винилциклогексена со стиролом / С. С. Глазков // Высокомолек. соед., 1999. – Серия А. – Т. 41. – № 6. – С. 1040 – 1042.
2. Глазков, С. С. Кинетика взаимодействия 4-винилциклогексена с серой / С. С. Глазков, С. С. Никулин // Журн. прикл. химии., 1999. – Т. 72. – Вып. 3. – С. 387 – 391.

3. Оуокер Дж. Основы химии полимеров: учеб. изд. для хим. и хим.-тех. вузов / Дж. Оуокер. – М.: Мир, 1974. – 614 с.

4. Котова Д. Л. Термический анализ ионообменных материалов / Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев. – М.: Наука, 2002. – 156 с.

5. Marconi W., Gesca S. Crystalline poly-4-vinylcyclohexene-1 // J. Polymer Sci., 1964. – V. B2. – № 3. – P. 301 – 305.

6. Тарутина Л. И. Спектральный анализ полимеров / Л. И. Тарутина, Ф. О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.

7. Глазков С. С. подготовка специалистов высшего звена в области рекуперации вторичных материалов / Глазков С. С., Снычёва Е. В., Енютина М. В. // 2-я Международная конференция “Образование и устойчивое развитие”. Тезисы докладов. 16 – 18 ноября 2004 года Москва, Россия. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – С. 150.

8. Леонович А. А. Физико-химические основы образования древесных плит / А. А. Леонович. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. – 192 с.