

СИНТЕЗ ЦИКЛОКАРБОНАТІВ ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ АКРИЛАТУ

Бусько Наталля Анатоліївна,

к.х.н, ст.н.с.

Інститут високомолекулярних сполук

м. Київ, Україна

Жалніна Галина Геннадіївна,

к.х.н, доцент

Таксе Михайло Олександрович,

студент

Національний університет

«Києво-Могилянська академія»

Коляда Юрій Олександрович,

студент

Національний університет

Києво-Могилянська академія

Вступ. Поліуретани (ПУ) - універсальні полімерні матеріали, які сьогодні широко використовуються в різних галузях виробництва. ПУ відрізняються високою міцністю, довговічністю та великою універсальністю з точки зору індивідуальних формул. Серед сучасних наукових джерел описано різні методи синтезу поліуретанів без використання ізоціанатів, проте найбільш поширений метод базується на взаємодії моно-, ди- або поліциклокарбонатів з аліфатичними амінами. Аліфатичні аміни є легко доступними речовинами, тоді як циклокарбонати (ЦК) є менш відомими складовими для отримання поліуретанів, що привертає значний інтерес дослідників. Незважаючи на те, що в літературі описано велику кількість методів їх синтезу, роботи в цьому напрямку продовжуються.

Мета роботи. Одержання епоксидциклокарбонатів на основі акрилат-стиренових кополімерів для подальшого синтезу уретанепоксидів та проведення досліджень для виявлення їх фізико-хімічних характеристик.

Матеріали та методи. Для синтезу акрилат-вінілових кополімерів використовували стирен (Ст), гліцидилметакрилат (ГМА) та

азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН) як ініціатор радикальної полімеризації. Кількість епоксидних груп у зразках кополімерів визначали за результатами потенціометричного титрування. Методом ІЧ-спектроскопії проводили контроль перебігу реакцій. Методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та термогравіметрії (ТГА) досліджено фізико-хімічних характеристик кополімерів.

Результати та обговорення. Отримано акрилат-стиренові кополімери (КП) як прекурсори для створення уретанепоксидів. Схема цієї реакції кополімеризації представлено на рис. 1.

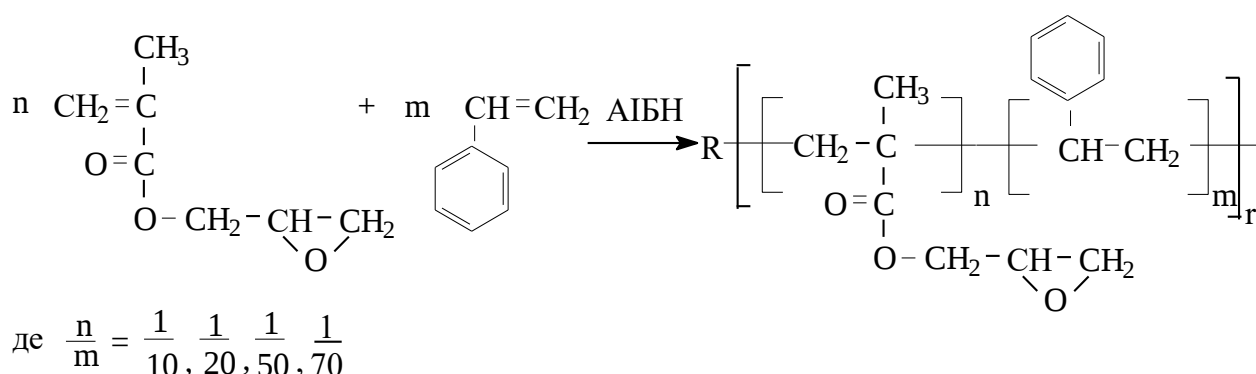


Рис. 1. Схема кополімеризації стирену (Ст) та гліцидилметакрилату (ГМА) у вказаних мольних співвідношеннях

За результатами потенціометричного титрування відібрано два зразки кополімерів 1/50(КП) та 1/70(КП), у яких виявлено менша кількість епоксидних груп. На основі цих зразків були одержані епоксидциклокарбонати (ЕЦК) шляхом карбонізації оксиранового кільця акрилат-вінілових кополімерів (рис .2).

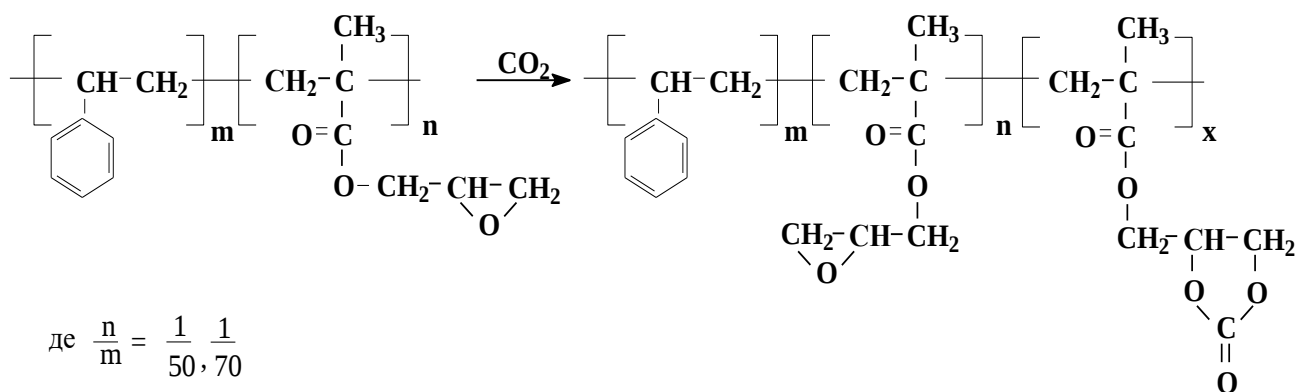


Рис. 2. Схема карбонізації кополімерів (КП-ГМА/Ст) для створення епоксидциклокарбонати (ЕЦК)

Синтез епоксидциклокарбонатів (ЕЦК) проводили в присутності каталізатора тетрабутиламоній бромиду в автоклаві за температури 120 С і тиску (4-5) атм шляхом пропускання CO₂ через реакційну суміш. Контроль за перебігом реакції здійснювався за ІЧ-спектрами відібраних проб з реакційної суміші (за зменшенням смуги поглинання епоксидних груп при 843 см⁻¹ та утворенню смуги поглинання циклокарбонатних груп при 1803 см⁻¹).

Результати визначення епоксидних груп для всіх зразків кополімерів (КП) та епоксидциклокарбонатів (ЕЦК) представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати визначення епоксидних груп у зразках кополімерів (КП) та епоксидциклокарбонатів (ЕЦК)

№ Зразка	Епоксидні Групи	Циклокарбонатні групи
	%	%
1/10(КП)	8,96	0
1/20(КП)	4,42	0
1/50(КП)	4,32	0
1/70(КП)	2,9	0
1/50(ЦК)	0,2	4,12
1/70(ЦК)	0,14	2,76

Проведено дослідження теплофізичних характеристик синтезованих кополімерів (КП-ГМА/Ст) та епоксидциклокарбонатів методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). При вивченні релаксаційних переходів кополімерів (КП-ГМА/Ст) та синтезованого епоксидциклокарбонату (ЕЦК ГМА/Ст=1/50) було встановлено, що загальним для кривих теплоємності є наявність одного аморфного релаксаційного переходу, тобто вони всі є однофазними аморфними полімерами. Результати визначення теплофізичних характеристик вказаних полімерів представлено в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристики переходів у кополімерах ГМА/Ст та ЕЦК за даними диференціальної скануючої калориметрії

№ п/п	Зразок полімера	Температура склування , T _{cl} , °С	Теплоємність , Δ С _p , Дж/г·°С
1	Кополімер ГМА/Ст=1/10	101	0,1947
2	Кополімер ГМА/Ст=1/20	99	0,2453

3	Кополімер ГМА/Ст=1/50	104	0,2178
4	Епоксциклокарбонат ЕЦК ГМА/Ст=1/50	51	0,2499

Методом термогравіметрії (ТГА) досліджено термостабільність синтезованих кополімерів ГМА/Ст та епоксциклокарбонату ЕЦК ГМА/Ст=1/50 для визначення більш термостійкого зразка та встановлено залежність зміни маси зразків в залежності від температури. Результати аналізу цих залежностей представлено у табл. 3.

Таблиця 3

Експериментальні параметри кривих ТГА синтезованих КП та ЕЦК

Зразки	$T_{\max1}$ швидкості втрати маси, $^{\circ}\text{C}$	Втрата маси при $T_{\max1}$, %	$T_{\max2}$ швидкості втрати маси, $^{\circ}\text{C}$	Втрата маси при $T_{\max2}$, %	$T_{\max3}$ швидкості втрати маси, $^{\circ}\text{C}$	Втрата маси при $T_{\max3}$, %	Втрата маси за 600°C , %
КП ГМА/Ст=1/10	152 (98-191)	0,01	374 (252-443)	54,45	558 (512-599)	98,51	98,97
КП ГМА/Ст=1/20	144 (93-201)	2,15	384 (238-432)	68,99	521 (495-574)	99,07	99,27
КП ГМА/Ст=1/50	148 (99-203)	1,71	373 (243-432)	58,17	554 (498-582)	99,4	99,69
ЦК ГМА/Ст=1/50	142 (92-166)	2,0	396 (269-441)	71,37	542 (486-574)	99,01	99,34
Примітка: в дужках вказані температурні інтервали змін мас.							

Всі речовини характеризуються трьома стадіями втрати маси. Для всіх кополімерів ГМА/Ст та для ЕЦК початок втрати мас, тобто початковий розклад молекул, і максимальне значення першої стадії приблизно однакові.

Для другої стадії, при якій втрачається найбільша кількість маси, найбільша $T_{\max2}$ для ЕЦК, тобто він починає розкладатися при вищій температурі ніж кополімери. Всі значення максимальної втрати маси вищі ніж 350°C , що важливо для подальшого використання цих речовин.

Висновки. В результаті проведеної роботи розроблено методи синтезу акрилат-вінілових кополімерів на основі гліцидилметакрилату і стирену та епоксциклокарбонатів. Будову КП та ЕЦК підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Вивчення релаксаційних переходів в акрилат-стиренових кополімерах ГМА/Ст та епоксциклокарбонатах на їх основі методом ДСК показало, що всі зразки є аморфними однофазними полімерами. Після зміни

передісторії надмірна ентальпія яка спостерігається при першому прогріві зникає, а температура склування зсувається в бік більших температур, що свідчить про утворення більш щільної та термодінамічно рівноважної структури. Дослідження термостабільності синтезованих кополімерів ГМА/Ст та епоксциклокарбонаів методом термогравіметрії показало, що всі речовини, що були досліджені, характеризуються однією стадією втрати ваги та є термостійкими, оскільки втрата ваги починається при температурі вище 240°C. В подальшому одержані епоксциклокарбонати будуть використані для синтезу поліуретанів неізоціанатним методом.