

Шаповал П. Й., Маршалок Г. О.,  
Суберляк О. В., Ковальський Я. П.,  
Ятчишин Ю. Й.

## СИНТЕЗ ТА ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ

Розроблено теоретичні та практичні основи цілеспрямованого синтезу тетраметилен- та диоксиетиленгліколів шляхом етерифікації акрилової кислоти гліколями. Для синтезованих мономерів визначено кінетичні параметри їх фотоініційованої полімеризації методами інтерферометри та ІЧ-спектроскопії. Одержані результати свідчать про їхню високу полімеризаційну здатність.

Останнім часом у розвинутих країнах збільшується асортимент поліфункціональних акрилових мономерів, котрі є найефективнішими у складі фотополімерних композицій (ФПК) при виготовленні лакофарбових матеріалів, поліграфічних друкарських форм, захисних покриттів та інших виробів [1, 2].

Незважаючи на це, в літературі бракує даних про взаємозв'язок будови акрилових мономерів з їх реакційною здатністю. Тому, з метою пошуку найефективніших мономерів для ФПК об'єктами дослідження вибрано диакрилати гліколів різної будови загальної формули:  $[CH_2 = CH - C(O) - O - ]_2 R$ , де  $R$  — алкіленовий, ди-, три- чи поліоксиетиленовий радикал.

Для найдоступніших мономерів (тетраметилен- (ТМДА) та диоксиетиленглікольдиакрилатів (ДЕГДА)) розроблено теоретичні та практичні основи їх цілеспрямованого синтезу шляхом етерифікації акрилової кислоти (АК) тетраметилен- (ТМГ) та диоксиетиленгліколями (ДЕГ), відповідно, в середовищі азеотропоутворюючого розчинника і в присутності кислотного каталізатора. Проведено кількісну оцінку впливу основних факторів: співвідношення реагентів, температури, природи та кількості каталізаторів, інгібіторів полімеризації та розчинників на кінетику нагромадження кінцевих та проміжних продуктів, вихід та чистоту синтезованих мономерів. Досліджено кінетичні закономірності процесу їх фотополімеризації методом ІЧ-спектроскопії.

На рис. 1 показано вплив надлишку АК на вихід ( $Q$ ) кінцевого продукту при синтезі ТМДА. Максимальні виходи (94—95 %) досягаються

при надлишковій концентрації кислоти 10—20 %. Аналогічні дані отримано і при синтезі ДЕГДА.

При вивченні процесу синтезу ТМДА і ДЕГДА одержано кінетичні дані (рис. 2—4), які задовільно апроксимуються прямими в напівлогарифмічних координатах (рис. 2,4), що свідчить про те, що процес етерифікації гліколів АК задовільно описується рівнянням першого порядку.

Відомо [3—5], що суттєвий вплив на швидкість одержання ефірів має природа кислотного каталізатора, що використовується в реакції етерифікації. З метою визначення найефективнішого каталізатора для отримання ТМДА і ДЕГДА досліджено можливість використання ряду кислот (сірчана, фосфорна,  $p$ -ТСК) і сульфокатіонітів марок КУ-2/8М та МФ-4СК. На рис. 2 наведено напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих процесу отримання ТМДА при використанні різних каталізаторів. Як видно з рисунка 2, задовільна швидкість етерифікації спостерігається при використанні сірчаної кислоти,  $p$ -ТСК і фторованого сульфокатіоніту МФ-4СК як каталізатора (прямі 3—5).

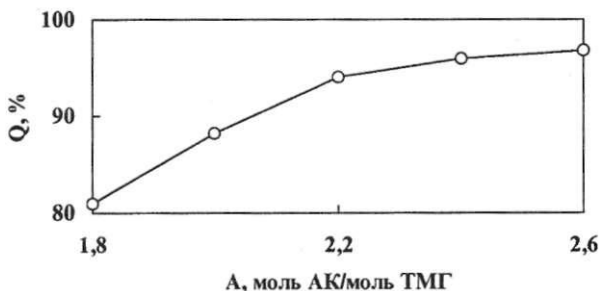


Рис. 1. Вплив надлишку акрилової кислоти (А, моль АК/моль ТМГ) на вихід ТМДА (Q, %)

Однак процес отримання ТМДА і ДЕГДА за наявності сірчаної кислоти значно утруднений через необхідність ретельної очистки кінцевого продукту, що вимагає використання значної кількості промивних вод та додаткової очистки мономеру на сорбентах для усунення забарвлених продуктів осмолення.

Застосування *n*-ТСК дає можливість отримати чистіший кінцевий продукт, що, ймовірно, пов'язано із зменшенням протікання побічних реакцій осмолення та одержання сульфоефірів. Крім того, є можливість легкого відділення *n*-ТСК після синтезу, використовуючи її властивість викристалізуватись з реакційної суміші

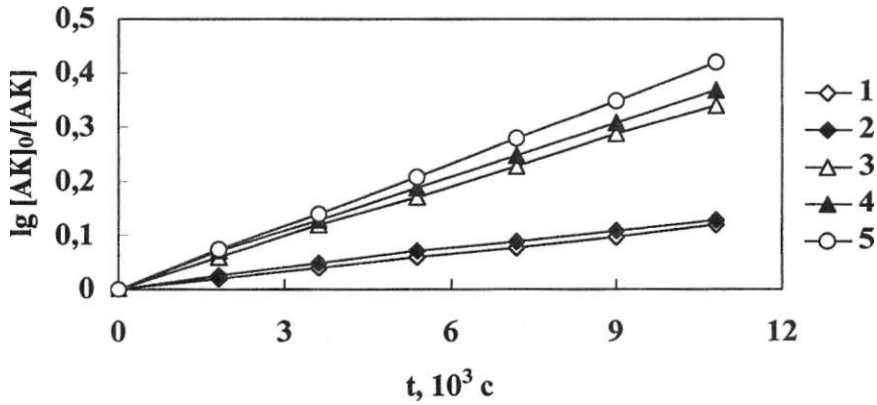


Рис. 2. Залежність  $\lg[AK]_0/[AK]$  від часу реакції етерифікації ТМДА для різних каталізаторів: 1 – КУ-2/8; 2 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 3 – МФ-4СК; 4 – *n*-ТСК; 5 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$

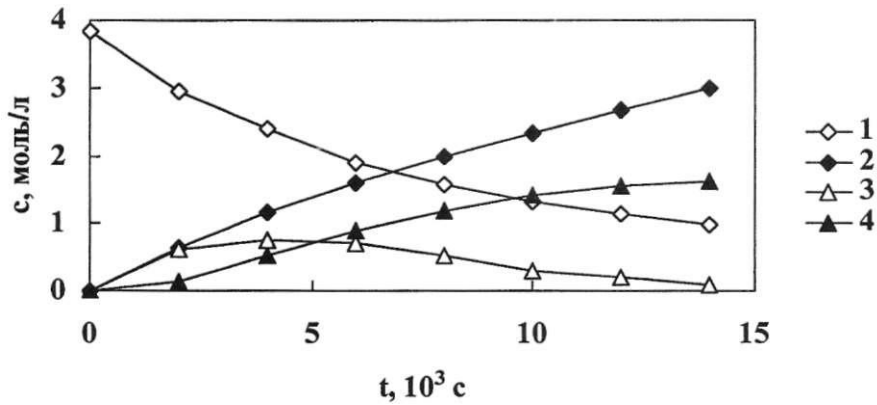


Рис. 3. Кінетичні криві витрати АК (1), нагромадження води (2), тетраметилена моноакрилату (3) та ТМДА (4). Умови синтезу наведені в табл. 1

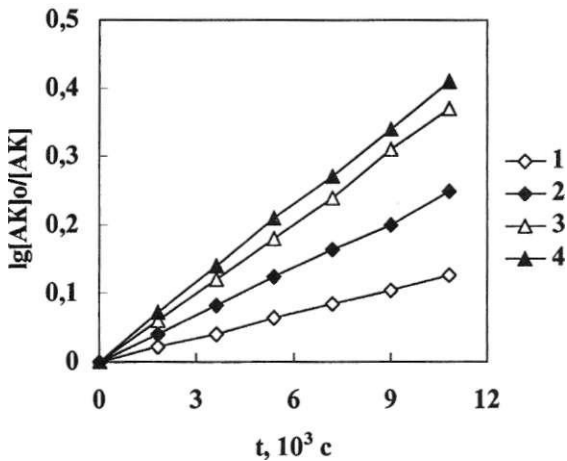


Рис. 4. Залежність  $\lg[AK]_0/[AK]$  від часу реакції етерифікації ТМГ при різних концентраціях *n*-ТСК (моль/л): 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,16; 4 – 0,21

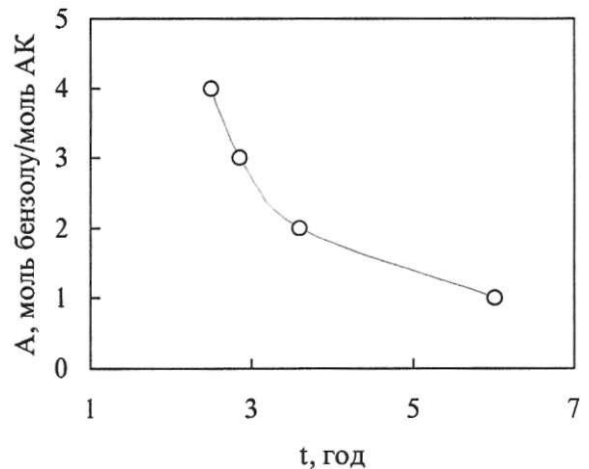


Рис. 5. Вплив співвідношення "бензол : АК" (А) на час синтезу ТМДА

при охолодженні. При цьому значно прискорюється процес нейтралізації та промивання реакційної суміші. Все це свідчить про переваги використання л-ТСК як каталізатора етерифікації в процесі одержання ТМДА і ДЕГДА.

Визначальний вплив на співвідношення швидкостей основної (етерифікація) та побічної (гідратація олефінового зв'язку АК) реакцій має концентрація кислотного каталізатора. При низьких концентраціях п-толуолсульфокислоти (л-ТСК) (рис. 4, прями 1, 2) збільшується тривалість нагрівання реакційної суміші і, відповідно, зростає вміст полімерних продуктів у кінцевому ефірі. При концентрації л-ТСК 0,16 моль/л досягається максимальний вихід ефіру — 95 % і задовільна швидкість реакції (рис. 4, пряма 3). Подальше збільшення концентрації л-ТСК не призводить до значного збільшення константи швидкості та виходу кінцевого продукту (рис. 4, пряма 4).

На процес етерифікації суттєвий вплив має також природа і кількість азеотропоутворюючого розчинника [3, 6], якими в даному випадку можуть бути використані лише апротонні розчинники: аліфатичні, ароматичні та хлоровані вуглеводні.

При використанні низькокиплячих розчинників (петролейний ефір, гексан, чотиріхлористий вуглець) зменшується ступінь протікання побічних реакцій термopolімеризації, що веде до покращання якості та збільшення виходу мономерів, але швидкість процесу дуже мала (тривалість синтезу складає понад 12 годин). Висококиплячі розчинники (толуол, л-ксилол, октан, нонан) дають можливість завершити реакцію за 1—1,5 години, проте за таких умов отримують-

ся сильно забарвлені продукти, що вимагають подальшої ретельної очистки.

Розчинником при синтезі диакрилатів було вибрано бензол, який добре розчиняє і вихідні реагенти, і продукти реакції; має помірну температуру кипіння. Тривалість синтезу в бензолі складає 3—3,5 години, при цьому отримуються мономери задовільної чистоти.

Відомо, що зменшення кількості розчинника веде до збільшення швидкості реакції. Але у нашому випадку при зменшенні молярного співвідношення "розчинник : АК" менше 2, швидкість реакції спадає через зменшення ефективності виділення реакційної води (рис. 5).

Виходячи з цього, вибрано оптимальне співвідношення "бензол : АК", що складає (2—3): 1, яке дає можливість використовувати досить високі початкові концентрації АК 3,5—4 моль/л, при яких швидкість процесу близька до максимально можливої.

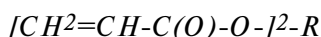
На основі наведених вище досліджень впливу основних факторів на процес етерифікації гліколів АК було визначено оптимальні співвідношення реагентів, каталізатора, розчинника та інгібіторів (таблиця 1). Фізико-хімічні характеристики синтезованих мономерів наведено в таблиці 2.

В науковій літературі немає кінетичних параметрів фотоініційованої полімеризації ТМДА і ДЕГДА в тонкому шарі (товщина шару не перевищує 0,05 мм). З метою максимального наближення умов проведення досліджень до умов використання фотополімерних композицій на основі цих мономерів для дослідження були вибрані методи інтерферометри та ІЧ-спектроскопії. Інтерферометричний метод дослідження кі-

Таблиця 1. Оптимальні умови синтезу ТМДА і ДЕГДА

Співвідношення, моль/моль		Каталізатор, моль/л	Інгібітор, $10^{-3}$ моль/л	
АКУгліколь	Бензол/АК	п-ТСК	іонол	$\text{Cu}^2\text{Cl}^2$
(2,2-2,4): 1	(2-3): 1	0,16	1,5	3

Таблиця 2. Фізико-хімічні характеристики синтезованих мономерів



R	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Молекулярна		Молекулярна	Чистота, % мас.	Вихід, %
			рефракція				
			експ	теор			
$-(\text{CH}_2)_4-$	1,4563	1,0642	50,7	50,7	198	98,7	95
$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	1,4602	1,1161	52,6	52,9	214	98,8	98

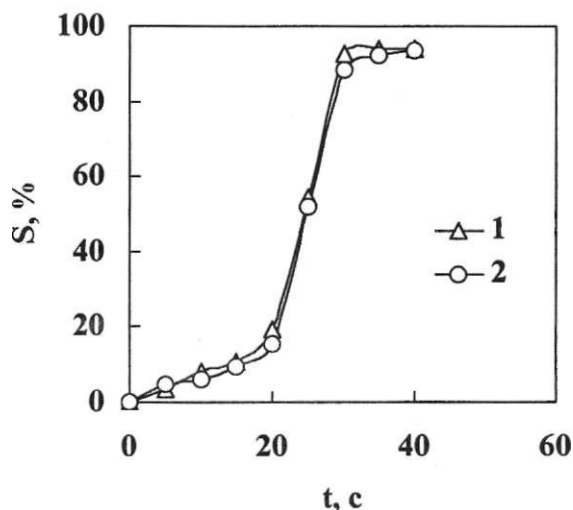


Рис. 6. Кінетичні криві полімеризації ТМДА, одержані методом інтерферометрії (1) та ІЧ-спектроскопії (2)

НІТИКИ полімеризації дозволяє чітко встановити індукційний період процесу, але не дозволяє, на відміну від ІЧ-спектроскопічного методу, пояснити ті хімічні зміни, що відбуваються в процесі переходу мономеру в полімер.

Як джерело УФ-випромінювання була використана ртутно-свинцева лампа ДРТИ-3000 потужністю 3000 Вт/м<sup>2</sup>; фотоініціатор — 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (ДМФАФ), концентрація — 0,05 М. Для запобігання ініціювання ФПМ "жорстким" ультрафіолетом його відфільтрували за допомогою пластинки з ПММА завтовшки 3 мм, яка пропускала УФ-світло з довжиною хвилі вище 300 нм. Всі дослідження проводились у термостатованих кюветах (товщина шару 0,02—0,03 мм) при температурі 25 °С.

При використанні інтерферометричного методу розрахунок кінетичних параметрів фотоіні-

цірованої полімеризації проводився за методикою [7]. Для ІЧ-спектроскопічних досліджень із застосуванням методу внутрішнього стандарту були вибрані смуги поглинання деформаційних площинних ( $\beta = 1408 \text{ см}^{-1}$ ) та деформаційних позаплощинних ( $\gamma = 812 \text{ см}^{-1}$ ) коливань групи (=СН<sub>2</sub>) на противагу валентним коливанням (С=С), які внаслідок спряження з карбонільною групою є нестабільними. Для запобігання похибок у кінетичних розрахунках, пов'язаних із зміною товщини шару досліджуваних мономерів, за рівнянням Бугера—Ламберта—Бера було визначено значення молярних коефіцієнтів екстинкції смуг поглинання валентних коливань групи (-СН), що використовувалась як внутрішній стандарт, і смуг коливань групи (=СН<sup>2</sup>), за зміною оптичної густини яких проводились дослідження.

Порівняння чисельних значень швидкостей полімеризації, одержаних методами інтерферометрії та ІЧ-спектроскопії і розрахованих за методиками [7, 8], показало, що вони збігаються (рис. 6). Як видно з рис. 6, наблизнення ступеня перетворення мономерів до 100 % за малий час експонування УФ-світлом свідчить про їхню високу полімеризаційну здатність.

В таблиці 3 наведено кінетичні параметри фотоініційованої полімеризації досліджуваних мономерів із вмістом для різних віддалей кювет від УФ-лампи.

Отже, на основі проведених кінетичних досліджень встановлено оптимальні умови цілеспрямованого синтезу диакрилатів гліколів з високим виходом. Для синтезованих мономерів визначено кінетичні параметри їх фотоініційованої полімеризації методами інтерферометрії та ІЧ-спектроскопії. Одержані результати свідчать про їхню високу полімеризаційну здатність.

Таблиця 3. Кінетичні параметри фотополімеризації

Мономер	h, м	t, с	$\Delta S/\Delta t, \%/c$	$V_t, \text{кмоль/м}^3 \cdot c$
ТМДА	0,4	10	4,65	0,25
	0,5	30	1,49	0,07
	0,6	60	0,79	0,04
ДЕГДА	0,4	10	4,47	0,24
	0,5	30	1,56	0,05
	0,6	60	0,82	0,024

1. Фотополимерные материалы для оптических дисков / Рот А. С., Калашник А. Н., Киркач Е. Ф. и др. — Радиотехника за рубежом. — Обзоры. 1988. Вып. 4/28. — С. 23—32.
2. "Радиотехника" / Состояние и тенденции развития / М. — НИИЭИР, 1985. — С. 60—70.
3. Получение алкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот методом этерификации и переэтерификации / Обзорная информация / М. — НИИТЭХИМ. — 1978. — С. 3.
4. Бреслер С. Е. Развитие синтеза и применения ионообменных и электрообменных смол // Успехи химии. — 1960. — Т. 29, № 8, с. 993—1010.
5. Весова В. С. Синтез бутилакрилата переэтерификацией метилакрилата бутанолом на катионите КУ-2/8 // Хим. промышленность. — 1974. — № 2, Т. 5, с. 97—99.
6. Трофименкова Т. К., Весова В. С., Решетова Л. Н. Синтез этилакрилата на катионите КУ-2/8 в присутствии инертного растворителя // Хим. промышленность. — 1977. — № 9, с. 709.
7. Жидкие фотополимеризующиеся композиции / Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. — Киев: Наук. думка, 1985. — 208 с.
8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / М.: Мир, 1982, 328 с.

*Shapoval P. Y, Marshalok G. O., Suberlyak O. V.,  
Koval's'kyi Ya. P., Yatchyshyn Yu. Y*

## **SYNTHESIS AND POLIMERIC ABILITY OF ACRIL MONOMERS**

The theoretical and practical principles of tetramethylen- and dioxyethylenglycoldiacrylates by acrylic acid esterefication by glycols have been developed. The kinetic parameters of photoinitiated polymerization for syntesised monomers were determined by interferometry and IR-spectroscopy. Obtained results shows their high polymerization ability.