

А.К. Ковалева<sup>1</sup>, М.Ж. Буркеев<sup>1</sup>, Э.-С.М. Негим<sup>2</sup>, Е.М. Тажбаев<sup>1</sup>,  
Т.С. Жумагалиева<sup>1</sup>, Г.К. Буркеева<sup>1</sup>, Ж.А. Толенди<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова;

<sup>2</sup>Университет Вулверхэмптон, Великобритания

(E-mail: cherry-girl1899@mail.ru)

## Исследование реакции радикальной сополимеризации полипропиленгликольмалеинатфталата с метакриловой кислотой

В статье впервые реакцией радикальной сополимеризации получены сополимеры полипропиленгликольмалеинатфталата с метакриловой кислотой в растворе при различных мольных соотношениях исходной полимер-мономерной смеси. Интегральным методом установлены константы и некоторые параметры радикальной сополимеризации. Показано, что исходный полипропиленгликольмалеинатфталат проявляет меньшую реакционную способность в сравнении с ненасыщенной карбоновой кислотой. Определено, что степень ненасыщенности синтезированных сополимеров находится в прямой зависимости от содержания ненасыщенного полиэфира в составе исходной реакционной смеси.

*Ключевые слова:* ненасыщенная полиэфирная смола, ненасыщенный полиэфир, полипропиленгликольмалеинат, радикальная сополимеризация, кинетика и параметры сополимеризации.

### Введение

Интенсивное развитие производства декоративных отделочных и конструкционных материалов, изоляционных, электро- и радиотехнических элементов, а также изделий общего и специального назначения требует постоянного поиска новых перспективных материалов для их изготовления. Удобство использования ненасыщенных полиэфиров в производстве обусловлено как физико-химическими характеристиками, так и экономическими показателями в сравнении с эпоксидными смолами. Так, ненасыщенные полиэферы обладают меньшей вязкостью, легким нанесением, меньшей чувствительностью к точности дозировки используемого отвердителя, при этом их отверждение при обычных условиях происходит быстрее. Немаловажным является и хорошая совместимость ненасыщенных полиэфиров с различными сопутствующими материалами: пластификаторами, пигментами, красителями, сыпучими наполнителями. Благодаря относительно хорошим литьевым свойствам ненасыщенных полиэфирных смол на их основе можно изготавливать изделия методом заливки в формы, при этом их стоимость практически в 2 раза ниже в сравнении с эпоксидными. Следует отметить, что наличие ненасыщенной двойной связи в строении ненасыщенных полиэфиров — полигликольмалеинатов и полигликольфумаратов — обуславливает возможность их отверждения виниловыми мономерами, при этом синтезированные сополимеры обладают различными физико-химическими свойствами [1, 2]. Впервые Бениг назвал процесс отверждения ненасыщенных полиэфиров стиролом реакцией сополимеризации [3].

Ранее, согласно литературным данным, была осуществлена сополимеризация ненасыщенных полиэфирных смол с рядом виниловых мономеров [4–7], однако сведения о подобных реакциях с ионогенными сомономерами отсутствуют. Ввиду сказанного выше нам представлялось интересным осуществить сополимеризацию полипропиленгликольмалеинатфталата с метакриловой кислотой и определить некоторые параметры реакции.

### Экспериментальная часть

Исходный полипропиленгликольмалеинатфталат (п-ПГМФ) получен реакцией поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов в соотношении 0,7:0,3 моль с пропиленгликолем по стандартной методике [8], но в присутствии катализаторов — хлоридов металлов переходного периода. Температура реакции варьировалась в пределах 423–433 К.

Ход реакции контролировался посредством определения кислотного числа и объема выделившейся в процессе поликонденсации воды. Полученный ненасыщенный полиэфир — п-ПГМФ — представляет собой медоподобное легкоплавкое вещество светло-желтого цвета, хорошо растворимое в хлороформе и диоксане. Определение молекулярной массы п-ПГМФ, которая составила 2530 а.е.м.,

производили нефелометрическим методом в растворе обеспыленного хлороформа на приборе марки 2100 AN фирмы NACH [9].

Радикальную сополимеризацию п-ПГМФ с метакриловой кислотой (МАК) осуществляли в растворе диоксана в соотношении 1:1 (по массе) полимер-мономерной смеси к растворителю при различных исходных мольных соотношениях ненасыщенного полиэфира и винилового мономера в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора при температуре 333 К.

Кинетика радикальной сополимеризации изучалась dilatометрическим методом [10]. Растворы различных мольных соотношений полимер-мономерной смеси в диоксане помещали в dilatометры объемом ~ 10 см<sup>3</sup> с диаметром капилляра ~ 0,15 см и освобождали от растворенного воздуха продувкой инертным газом — азотом.

После осуществления сополимеризации с целью очистки синтезированных сополимеров п-ПГМФ с МАК, имеющих пространственно-сшитое строение, от оставшихся реагентов их промывали диоксаном. Образовавшийся маточный раствор был проанализирован методом газовой хроматографии на газовом хроматографе Agilent 7890А с масс-селективным детектором Agilent 5298 [9]. После математической обработки полученных результатов газохроматографического анализа, показывающего количественный остаток непрореагировавших компонентов, интегральным методом Майо-Льюиса рассчитали константы сополимеризации. Бромид-броматным методом определяли степень ненасыщенности сополимеров.

Гравиметрическим методом определяли равновесную степень набухания синтезированных сополимеров путем выдерживания образцов полимеров в дистиллированной воде (рН 7) при нормальных условиях в течение 2–3 суток до установления равновесия. Степень набухания сополимера  $\alpha$  (%) определяли как отношение абсолютной массы набухшей навески гидрогеля в точке равновесного набухания к ее исходной массе в сухом состоянии:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \%$$

#### Результаты и обсуждение

Синтез исходного полипропиленгликольмалеинатфталата (п-ПГМФ) осуществлялся по следующей схеме (рис. 1):

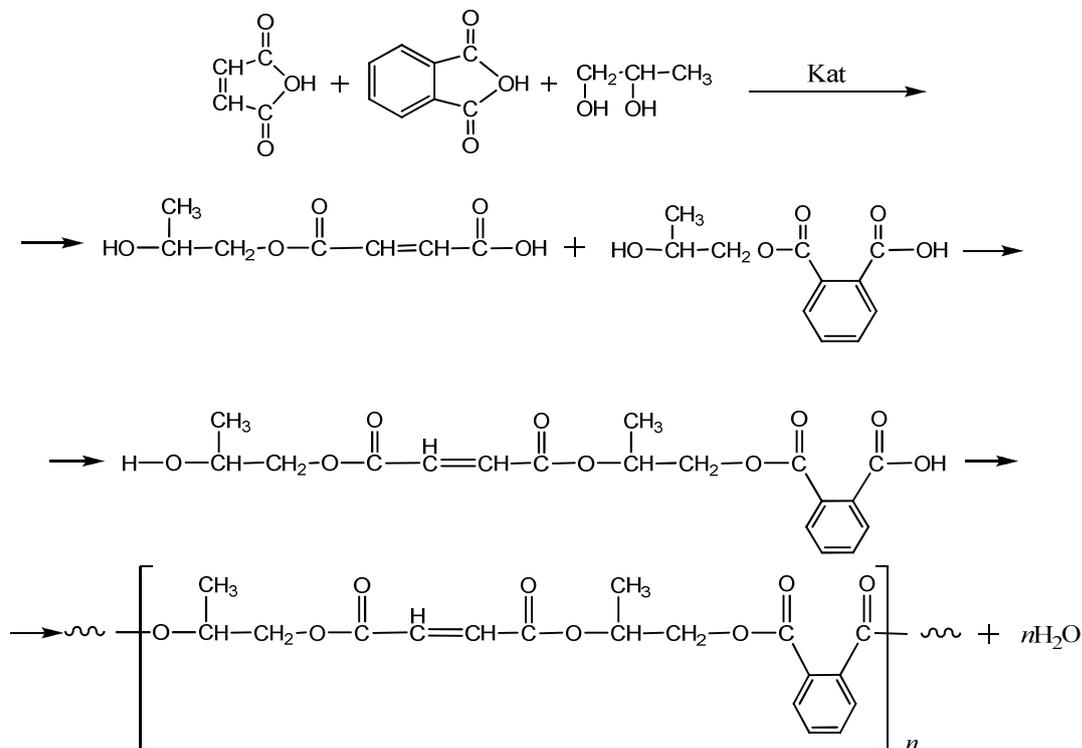


Рисунок 1. Синтез полипропиленгликольмалеинатфталата

Учитывая, что п-ПГМФ содержит в своем составе ненасыщенные малеинатные группы, можно предположить возможность использования последних в качестве матриц с целью получения пространственно-сшитых сополимеров, в структуре которых присутствуют различные ионогенные функциональные группы.

В связи с этим нами осуществлена реакция радикальной сополимеризации п-ПГМФ с метакриловой кислотой (МАК) при различных мольных соотношениях полимер-мономерной смеси по следующей схеме (рис. 2):

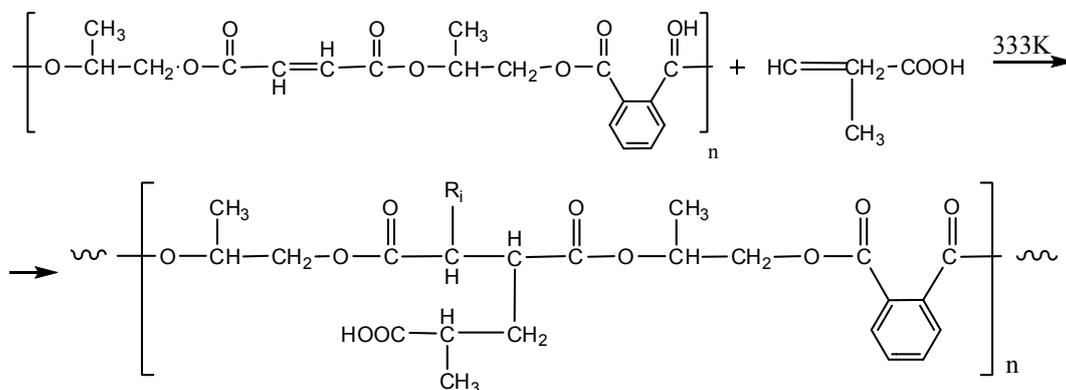
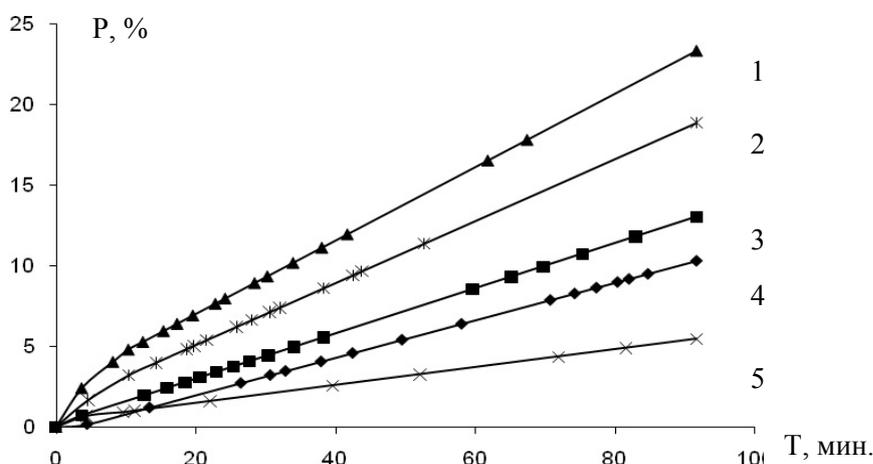


Рисунок 2. Синтез сополимеров полипропиленгликольмалеинатфталата с метакриловой кислотой

На рисунке 3 представлены данные дилатометрического исследования кинетики радикальной сополимеризации п-ПГМФ с МАК, указывающие на возрастание скорости процесса с увеличением содержания карбоновой кислоты в исходной полимер-мономерной смеси.



п-ПГМФ–МАК: 1 — 8,79:91,21; 2 — 22,02:77,98; 3 — 46,90:53,10; 4 — 72,74:27,26; 5 — 87,99:12,01, мол. %

Рисунок 3. Кинетическая кривая зависимости сополимеризации п-ПГМФ–МАК

Учитывая неспособность малеинатных групп к реакциям гомополимеризации, уменьшение мольной концентрации карбоновой кислоты приводит к снижению вероятности протекания реакции разветвления и сшивки, соответственно, при этом возрастает степень ненасыщенности сополимера. Следует отметить, что вследствие увеличения п-ПГМФ в исходной полимер-мономерной смеси ее вязкость возрастает, в результате чего протекание указанных выше реакций затруднено.

В таблице 1 представлены зависимость состава сополимеров от состава исходной полимер-мономерной смеси, а также некоторые другие параметры.

Т а б л и ц а 1

**Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при сополимеризации  
п-ПГМФ ( $M_1$ ) с МАК ( $M_2$ ) [ $ПБ$ ] = 8 моль/м<sup>3</sup>,  $T = 333$  К**

Исходное соотношение полимер-мономерной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %		$\alpha, \%$	Выход, %	Степень ненасыщенности
$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$			
9,91	90,09	8,79	91,21	211,72	91,8	10,82
24,77	75,23	22,02	77,98	208,79	91,1	19,23
49,99	50,01	46,90	53,10	200,68	89,9	27,75
74,94	25,06	72,74	27,26	168,37	88,7	36,58
89,86	10,14	87,99	12,01	140,83	88,3	42,03

Как и следовало ожидать, состав сополимеров несколько обогащен звеньями карбоновой кислоты. При этом выход сополимера антибатен степени его ненасыщенности. Данное обстоятельство, по всей видимости, может быть объяснено недостаточностью концентрации МАК, вступающей в реакции разветвления и сшивки, и, соответственно, возрастает количество непрореагировавших малеиновых групп, обусловленных преобладающим наличием звеньев ненасыщенного полиэфира.

Более наглядно зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси представлена на диаграмме состава (рис. 4). Кривая состава сополимера лежит ниже линии азеотропа, что указывает на более низкую реакционную способность п-ПГМФ в сравнении с МАК.

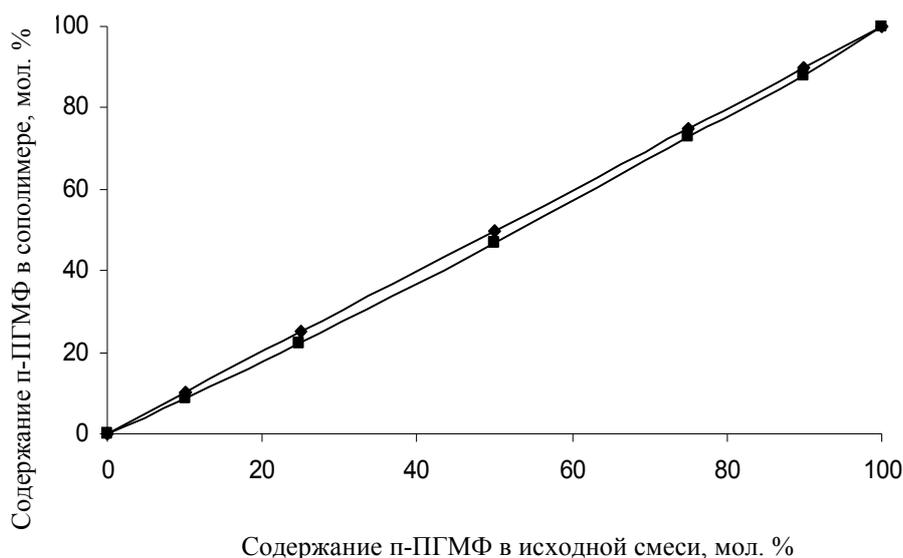


Рисунок 4. Диаграмма состава сополимеров п-ПГМФ–МАК в зависимости от состава исходной полимер-мономерной смеси

Интегральным методом Майо-Льюиса рассчитаны константы сополимеризации п-ПГМФ с МАК. Полученные данные представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Константы и параметры радикальной сополимеризации**

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
п-ПГМФ	МАК	0,8983	1,1467	1,0301	1,1132	0,8721

Значение константы сополимеризации  $r_2$  превышает единицу, что свидетельствует о преимущественном протекании реакций присоединения к радикалу МАК «собственного» мономера. Относительная активность радикала п-ПГМФ ниже единицы, что указывает на вероятность предпочтитель-

ного присоединения «чужого» мономера. Следует отметить, что малеинатные группы, в отличие от виниловых, не способны к гомополимеризации, в результате чего предположительно константа  $r_1$  должна стремиться к нулю, однако она приближается к единице. По всей видимости, данное обстоятельство объясняется участием малеинатных групп в реакциях обрыва цепи.

#### Заключение

Впервые реакцией радикальной сополимеризации в растворе получены пространственно-сшитые сополимеры полипропиленгликольмалеинатфталата с метакриловой кислотой. Исследована кинетика процесса. Найдена зависимость состава полученных сополимеров от состава исходной полимер-мономерной смеси.

Интегральным методом Майо-Льюиса определены относительные активности сомономеров. Установлено, что относительная активность радикала п-ПГМФ ниже соответствующей активности радикала МАК.

#### Список литературы

- 1 Анисимов Ю.Н., Вонсович Н.А., Грехова О.Б. Привитая сополимеризация винилацетата с ненасыщенной олигоэфирной смолой и характеристики отвержденных композиций // Ж. прикл. химии. — 1996. — Т. 69, № 2. — С. 312–316.
- 2 Студенцов В.Н., Черемухина И.В., Левкин А.Н. Композиционный материал на основе ненасыщенной полиэфирной смолы: Информ. листок. — Саратов: ЦНТИ, 2003. — № 5.
- 3 Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэферы: строение и свойства / Пер. с англ.; под ред. к.х.н. Л.Н. Седова. — М.: Химия, 1968. — 253 с.
- 4 Седов Л.Н., Авдеева Г.М., Зильберман Е.Г., Пугачевская Н.Ф., Савичева О.И. Модифицирование химической структуры полималеинатов и полифумаратов для регулирования свойств сополимеров на их основе // Вестн. техн. и экон. инф. — 1970. — № 2. — С. 16.
- 5 Пат. 2531275 США / Ellis С.; Оpubл. 1941.
- 6 Helmreich R.F. // Mod. Plast. — 1958. — No. 35. — P. 1929.
- 7 Пат. 2526223 США / Talet P.A.; Оpubл. 1955.
- 8 Торопцева А.В., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1972. — С. 231–233.
- 9 Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Физико-химические методы анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. — М.: Высш. шк., 2000. — 356 с.
- 10 Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. — М.: Химия, 1985. — 224 с.

А.К. Ковалева, М.Ж. Буркеев, Э.-С.М. Негим, Е.М. Тажбаев,  
Т.С. Жумагалиева, Г.К. Буркеева, Ж.А. Төлөнді

### Полипропиленгликольмалеинатфталат пен метакрил қышқылының радикалды сополимеризациясын зерттеу

Мақалада алғаш рет радикалды сополимерлену реакциясы арқылы полипропиленгликольмалеинатфталаттың метакрил қышқылымен сополимерлері ерітіндіде бастапқы полимер-мономер қоспасының әр түрлі мольдік қатынастарында алынды. Интегралды әдіспен радикалды сополимерленудің константалары мен кейбір параметрлері анықталды. Бастапқы полипропиленгликольмалеинатфталаттың қанықпаған карбон қышқылына қарағанда реакцияға төмен қабілеттілігі байқалды. Синтезделген сополимерлердің қанықпағандық дәрежесі бастапқы реакциялық қоспаның құрамындағы қанықпаған полиэфирдің мөлшеріне тура тәуелді екені дәлелденді.

A.K. Kovaleva, M.Zh. Burkeev, E.-S.M. Negim, Ye.M. Tazhbaev,  
T.S. Zhumagalieva, G.K. Burkeeva, Zh.A. Tolendi

### Research of the radical copolymerization of polyethelene glycol maleate phthalate with methacrylic acid

Copolymers of polypropylene glycol maleate phthalate with methacrylic acid were obtained using a radical copolymerization reaction in solution at different molar ratios of the initial polymer-monomer mixture. Con-

stants and some parameters of the radical copolymerization were set by integral methods. It is found that the initial polypropylene glycol maleate phthalate is less reactive in comparison with an unsaturated carboxylic acid. It was determined that the degree of unsaturation of the synthesized copolymers directly depends on the content of the unsaturated polyester in the compound of the initial reaction mixture.

### References

- 1 Anisimov Yu.N., Vonsovich N.A., Grekhova O.B. *J. Appl. Chem.*, 1966, 69, 2, p. 312–316.
- 2 Studentsov V.N., Cheremukhina I.V., Levkin A.N. *A composite material based on an unsaturated polyester resin*. Information flyer, Saratov, TsNTI, 2003, 5.
- 3 Benig G. *Unsaturated polyester resins: structure and properties*, Transl. from English, Ed. L.N. Sedov, Moscow: Khimiya, 1968, 253 p.
- 4 Sedov L.N., Avdeeva G.M., Zil'berman E.G., Pugachevskaya N.F., Savicheva O.I. *Bull. of techn. and econ. inform.*, 1970, 2, p. 16.
- 5 Pat. 2531275 USA / Ellis C., publ. 1941.
- 6 Helmreich R.F. *Mod. Plast.*, 1958, 35, p. 1929.
- 7 Pat. 2526223 USA / Talet P.A., publ. 1955.
- 8 Toroptseva A.V., Belogrodskaya K.V., Bondarenko V.M. *Laboratory workshop on Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds*, Moscow: Khimiya, 1972, p. 231–233.
- 9 Zolotov Yu.A., Dorokhova E.N., Fadeeva V.I. *Physical and chemical analysis methods*, Ed. Yu.A. Zolotov, Moscow: Vysshaya shkola, 2000, 356 p.
- 10 *Workshop on macromolecular compounds*, Ed. V.A. Kabanov, Moscow: Khimiya, 1985, 224 p.