

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИВИВКЕ СЕТОК В ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИЦИАНУРАТНЫХ ВПС

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

Для изучения возможного взаимодействия между винильными группами стирола и цианатными группами дицианового эфира бисфенола Е во время *in situ* формирования полистирол-полициануратных ВПС и химической прививки между компонентами использованы методы инфракрасной спектроскопии и определение содержания гель-фракции на модельных системах, содержащих лишь один сетчатый компонент. Обнаружено химическое встраивание линейного полистирола в структуру полициануратной сетки. Приведены схемы образования возможных продуктов реакции.

Введение

Недавно появились первые публикации [1–6] о модификации пен сетчатого полистирола (ПС), полученного методом эмульсионного темплетного синтеза из высококонцентрированных обратных эмульсий (HIPEs – high internal phase emulsions), сетчатым полициануратом (ПЦ). Целью такой модификации является повышение модуля упругости и температурных характеристик (температура стеклования, температура деструкции) полистирольных пен типа polyHIPEs . Для такой модификации применяли принцип взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) [7]. При получении последовательных ВПС сформированную пену сетчатого ПС пропитывают дицианатным мономером, содержащим катализатор полициклотримеризации последнего. При этом оказалось, что дицианатный мономер в первую очередь пропитывает полимерный каркас пены, а при большем содержании начинает заполнять и поры пены. Если не использовать избыточное количество дицианата, то на второй стадии происходит его полимеризация в теле ПС сетки (пены) и формируется ПЦ сетка и, соответственно, ПС/ПЦ ВПС. При синтезе *in situ* последовательных ВПС стирол, сшивающий агент, инициатор радикальной полимеризации, дицианатный мономер и катализатор полициклотримеризации смешиваются в исходную композицию, и полимеризация стирола проводится первой. В результате образуется ПС сетка, содержащая в себе дицианатный мономер и катализатор полициклотримеризации цианата. Затем, аналогично первому случаю, формируется ВПС за счет полимеризации дицианатного мономера в ПЦ внутри ПС каркаса пены при более высокой температуре. Проведенные эксперименты [1–6] показали, что использование даже незначительных количеств дицианата приводит к повышению температурных показателей сформированной гиб-

ридной пены. Возникает естественный вопрос: “Этот эффект достигается лишь за счет взаимопроникновения полимерных цепей ПС и ПЦ сеток, или имеет место химическая прививка сеток между собой?”

В литературе отсутствуют сведения о возможности химического взаимодействия между цианатными и винильными группами. Однако ранее [8, 9] были исследованы реакции в системе органический изоцианат–виниловый мономер и структура образующихся полимеров. При применении диизоцианата был синтезирован полимер, который содержал в своей структуре изоциануратные фрагменты и сополимерные звенья изоцианата и винилового мономера (стирола, метилметакрилата) [9]. Органические цианаты и изоцианаты являются изомерами. Например, химические формулы фенилцианата и фенилизоцианата выглядят, соответственно, следующим образом:



Они содержат активные C–N ненасыщенные группы: $\text{C}\equiv\text{N}$ (для цианата) и $\text{C}=\text{N}$ (для изоцианата). При высокой температуре и специфичном катализе эти группы раскрываются и способны участвовать в реакции циклотримеризации с образованием шестичленного триазинового цикла (цианураного – для цианата и изоциануратного – для изоцианата) и формированием (для бифункциональных мономеров) трехмерной полимерной структуры [10] или в линейной полимеризации или сополимеризации [11].

Для изучения возможности химической прививки сеток в ПС/ПЦ ВПС были сформированы и исследованы две модельные системы, содержащие только один сетчатый компонент: сетчатый полистирол/дициановый мономер и сетчатый полицианурат/линейный полистирол.

Экспериментальная часть

Мономеры

Стирол (Ст) и триэтиленгликольдиметакрилат (ТЭГДМА) были получены из Sigma Aldrich (Gillingham, UK). Ст очищали от ингибитора 5%-ым раствором гидроксида натрия (NaOH, Merck) и деонизированной водой с последующей перегонкой под вакуумом. Дициановый эфир бисфенола Е – 1,1'-бис-(4-цианатофенил)-этан (ДЦБЕ, марки ArоСу®L-10) был получен от «LONZA» (USA). Как инициатор радикальной полимеризации Ст и ТЭГДМА был использован 2,2'-азобис-(-2-метилпропионитрил) (АИБН, Merck). Как катализатор полициклотримеризации ДЦБЕ применяли комплекс ацетилацетонат Со(II)/нонилфенол.

Синтез

Полимеризацию системы (стирол/ТЭГДМА=2:1 мол. %)/ДЦБЕ=75/25 мас. % проводили 24 ч при 75°. Полимеризацию системы ДЦБЕ/стирол=55/45 мас. % проводили при прогреве системы от комнатной температуры до 250°С со скоростью 0,5°С/мин.

Методы исследования

ИК-спектры пленок регистрировали при помощи ИК-спектрометра с Фурье преобразованием «TENSOR 37» в области поглощения 400–4000 м⁻¹. Содержание гель-фракции в образцах полимеров определяли экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета в течение 28 ч с последующей сушкой при 50°С до постоянной массы.

Результаты и их обсуждение

В первой модели синтезировали полистирольную сетку, используя в качестве сшивающего агента ТЭГДМА и инициатор радикальной полимеризации АИБН, in situ в присутствии ДЦБЕ, но без катализатора полициклотримеризации последнего. После формирования Ст/ТЭГДМА сетки ДЦБЕ вымывали из нее экстракцией ацетоном. Понятно, что полное вымывание дицианата из системы должно было подтвердить отсутствие какой-либо химической прививки последнего к ПС сетке в усло-

виях ее синтеза, а частичное вымывание или отсутствие такового вообще указывает на химическую прививку.

На рис. 1,а представлены ФТИК спектры полученного материала, частоты колебаний атомов различных групп сведены в табл. 1.

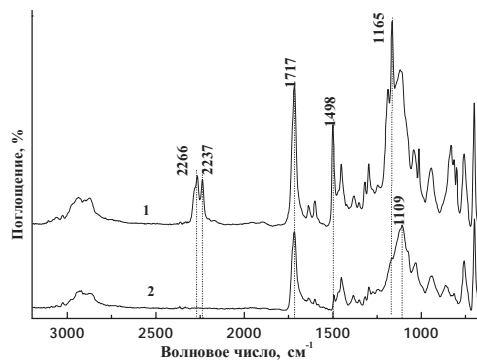


Рис. 1. ФТИК спектры системы (Ст/ТЭГДМА=2:1 мол. %)/ДЦБЕ=75/25 мас. %, отвержденной при 75°С в течение 24 ч: 1 – до экстракции ацетоном; 2 – после экстракции ацетоном

О завершенности реакции сополимеризации Ст и ТЭГДМА свидетельствует (рис. 1) отсутствие полос средней интенсивности валентных (ν) колебаний С=C винильной связи стирола (1645 см⁻¹) и ТЭГДМА (1655 см⁻¹), а также отсутствие валентных колебаний С–Н связи в –СН=СН₂ (3040–3010 и 3095–3075). О наличии в образце стирольных звеньев говорит присутствие плоскостных колебаний скелета С=C при 1602 и 1499 см⁻¹, звеньев ТЭГДМА – присутствие сильного сигнала – полосы валентных колебаний С=О карбонильной группы при 1716 см⁻¹. К ДЦБЕ относится дуплет полос средней интенсивности валентных колебаний О–Са≡N группы при 2266–2237 см⁻¹, а также две полосы валентных колебаний Ar–O–C ароматического эфира при 1165 и 1119 см⁻¹. Можно предположить, что

Таблица 1

Характеристические частоты колебаний в ИК-области некоторых структурных элементов для системы Ст/ТЭГДМА/ДЦБЕ до и после экстракции

Группа	Колебание атомов	До экстракции, частота, см ⁻¹	После экстракции, частота, см ⁻¹
СН, СН ₂ , СН ₃	ν С–Н	2935–2876, сл.	2931–2877, сл.
О–С?N	ν О–С?N	2266, 2237, сл.	–
–СОО– (сл. эфир)	ν С=О	1716, с.	1716, с.
ароматическое кольцо	С=C	1601, сл., 1499, ср.	1601, сл., 1452, ср.
СН, СН ₂ , СН ₃	δ С–Н	1452, ср., 1379, сл.	1385, сл.
–СОО– (сл. эфир)	ν С–О–С	1296, ср.	1296, ср.
ароматический эфир	ν Ar–O–C	1164, оч. с., 1043, ср.	–
простой алифатический эфир	ν С–O–C	перекрывается с полосой колебаний ароматического эфира	1109, оч. с.
дизамещенный 1,4-бензол	δ С–Н	831, ср., 816, ср.	862, ср., 816, ср.
монозамещенный бензол	δ С–Н	758, ср., 702, с.	758, ср., 700, оч. с.

в сополимере Ст/ТЭГДМА мономер ДЦБЕ остался без изменений. Полосы при 2937 и 2876 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям групп CH и CH_2 , а 1452 и 1379 см^{-1} деформационным (δ) колебаниям групп CH_2 и CH_3 , соответственно [12]. Вероятно, в отсутствие специфического катализатора (комплекс ацетилацетонат Co(II) /нонилфенол) и при температурах ниже 120 $^{\circ}\text{C}$ [13] раскрытие $\text{Ca}\equiv\text{N}$ связи цианата не происходит и цианат не полимеризуется.

Экстракция образца синтезированного полимера ацетоном позволила определить содержание золь фракции в образце. Оказалось, что образец теряет при экстракции около 32% массы. Сама сетка поли(стирол/ТЭГДМА)=2:1 мол.%, синтезированная отдельно, потеряла при экстракции всего 10% массы. Тогда в системе (стирол/ТЭГДМА=2:1 мол.%) / ДЦБЕ=75/25 мас.% потеря массы при экстракции должна составить 7,5% из сетки поли(стирол/ТЭГДМА)+25% ДЦБЕ=32,5 мас.%, что соответствует полученному экспериментальному результату.

Как видно из данных ФТИК спектроскопии, в образце после экстракции отсутствует мономер ДЦБЕ. Об этом свидетельствует отсутствие дуплета полос в области 2266–2237 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям группы $\text{O}-\text{Ca}\equiv\text{N}$.

Присутствие звеньев стирола и ТЭГДМА в полимере после экстракции растворимой части подтверждается наличием следующих полос: при 1716 см^{-1} – валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ сложного эфира в звеньях ТЭГДМА; 1296 см^{-1} – валентные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ сложноэфирной группы ТЭГДМА; широкая полоса при 1109 см^{-1} – асимметричные валентные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ простого эфира ТЭГДМА; полосы 1600, 1493 и 1452 см^{-1} – плоскостные колебания $\text{C}=\text{C}$ связи скелета ароматического кольца.

Наличие двух сильных полос поглощения при 758 и 700 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям $=\text{C}-\text{H}$ монозамещенного бензольного кольца, а полосы в области 862 и 816 см^{-1} – внеплоскостным деформационным колебаниям $=\text{C}-\text{H}$ 1,4-дизамещенного бензола. Полосы в области 2935–2877 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям групп CH_2 и CH_3 , а 1385 см^{-1} – деформационным колебаниям CH_3 . Все вышеизложенное свидетельствует о том, что в условиях формирования ПС/ТЭГДМА сетки ДЦБЕ в реакции не участвует и практически полностью вымывается при экстракции из сформированной ПС сетки.

Во второй модели синтезировали ПЦ сетку из ДЦБЕ (катализатор полициклотримеризации комплекс ацетилацетонат Co(II) /нонилфенол [1,13]) в присутствии стирола (ДЦБЕ/стирол=55/45 мас.%) при прогреве системы от комнат-

ной температуры до 250 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 0,5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Понятно, что в условиях синтеза ПЦ сетки стирол будет полимеризоваться термически [14] с образованием линейного полистирола. Поскольку оба, и стирол и полистирол растворяются в ацетоне [14], то полная экстракция стирольного компонента будет указывать на отсутствие его прививки к ПЦ сетке, а неполная экстракция свидетельствует о факте химической прививки.

В спектре отвержденной системы ПЦ/полистирол=55/45 мас.% (рис. 2 и табл. 2) отсутствуют полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ винильной связи стирола (1645 см^{-1}) и валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ винильной связи $-\text{CH}=\text{CH}_2$ стирола в областях 3040–3010 и 3095–3075 см^{-1} , можно сделать вывод, что винильная связь раскрылась под действием высокой температуры и прошла полимеризация стирола. О присутствии стирольного компонента можно судить по наличию полос при 1601 и 1493 см^{-1} , соответствующих плоскостным колебаниям скелета ароматического кольца $\text{C}=\text{C}$. Эти полосы также могут соответствовать и бензольным кольцам в сетке ПЦ. Наличие двух сильных полос поглощения при 750 и 694 см^{-1} соответствующих деформационным колебаниям $=\text{C}-\text{H}$ монозамещенного бензольного кольца и полосы в области 831–810 см^{-1} внеплоскостных деформационных колебаний $=\text{C}-\text{H}$ 1,4-дизамещенного бензола свидетельствует о наличии стирольных звеньев и бисфенольных фрагментов в полимерном образце, соответственно.

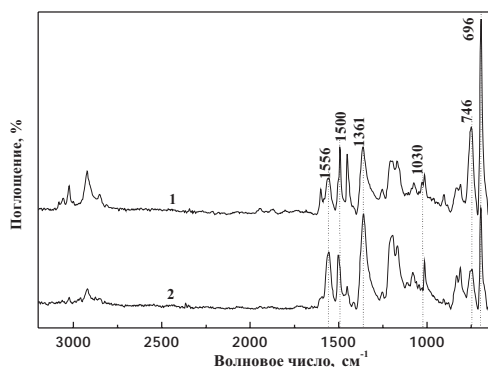


Рис. 2. ФТИК-спектры системы ПЦ-сетка/линейный полистирол=55/45 мас.%, отвержденной при прогреве системы от комнатной температуры до 250 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 0,5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$: 1 – до экстракции ацетоном; 2 – после экстракции ацетоном

Об отсутствию в образце непрореагировавшего мономера ДЦБЕ говорит отсутствие полос средней интенсивности валентных колебаний $\text{O}-\text{Ca}\equiv\text{N}$ при 2266–2237 см^{-1} , однако присутствуют полосы валентных колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ароматического эфира ($\text{Ar}-\text{O}-\text{C}-$) при 1205, 1168 и 1074 см^{-1} . Наличие полос 1361 и 1557 см^{-1} свидетельствует об образовании триазинового кольца (валентные колебания связи $\text{C}-\text{N}=\text{}$ и связи

Характеристические частоты колебаний в ИК-области некоторых структурных элементов для системы ПЦ-сетка/линейный полистирол до и после экстракции

Группа	Колебание атомов	До экстракции, частота, см ⁻¹	После экстракции, частота, см ⁻¹
CH, CH ₂	ν C–H	2922–2850, сл.	2920, сл.
ароматическое кольцо	C=O	1601, сл., 1493, ср.	1502, ср.
фенил-О-триазин	ν C–O–C	1557, сл.	1557, ср.
CH ₂ , CH ₃	δ C–H	1450, ср., 1379, сл.	1452, ср., 1379, ср.
триазиновое кольцо	ν C _{аром} –N<	1362, ср.	1254, сл.
ароматический эфир	ν Ar–O–C	1253, 1205–1169, 1074, сл.	1194, с., 1082, ср.
алифатический третичный амин	ν C _{алиф} –N<	1028, сл.	1027, сл.
дизамещенный 1,4-бензол	δ =C–H	831, ср., 810, ср.	831, ср., 812, ср.
монозамещенный бензол	δ =C–H	750, ср., 694, оч. с.	746, ср., 696, оч. с.

фенил–О–триазин, соответственно) полицианурата. Полосы при 2922 и 2851 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям групп CH₂ и CH, а 1450 см⁻¹ – деформационным колебаниям групп CH₂ и CH₃.

Экстракция образца синтезированного полимера ацетоном в аппарате Сокслета показала содержание растворимой части в полимере всего 5 мас. % (что значительно меньше 45% стирола, которые должны вымываться в отсутствие химической прививки), в то время как образец стирола, запolyмеризованный отдельно в аналогичных условиях полностью растворяется в ацетоне.

Из рис. 2 видно, что проведение экстракции не привело к полному вымыванию полистирола, о чем свидетельствует наличие двух полос при 746 и 696 см⁻¹, соответственно средней и сильной интенсивности, соответствующих деформационным колебаниям монозамещенного бензола (стирольные звенья). Полосы в области 2960–2920 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям групп CH₂, а при 1452 и 1414 см⁻¹ – деформационным колебаниям групп CH₂ и CH₃. Наличие триазинового кольца полициануратной сетки соответствуют полосы средней и сильной интенсивности при 1556 и 1360 см⁻¹. Дуплет при 831–812 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям 1,4-дзамещенного бензола (звенья бисфенола). Полоса при 1502 см⁻¹ соответствует плоскостным колебаниям скелетов ароматических колец. Наличие слабой полосы при 1254 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи C_{аром}–N< или Ar–O–Ar, а дуплет при 1194–1168 см⁻¹ соответствует асимметричным валентным колебаниям ароматического эфира C–O–C, которые присутствуют и на спектре индивидуальной ПЦ сетки [13].

Можно заключить, что в более жестких условиях формирования ПЦ сетки реализуется химическая прививка компонентов.

Можно предположить, что при более высоких температурах формирования полимерной сетки во второй модельной системе Ca≡N связь дицианата раскрывается и имеет место сополимеризация

с образованием в системе связи –C=N–, соединяющей полистирольный и полициануратный компоненты (схему 1).

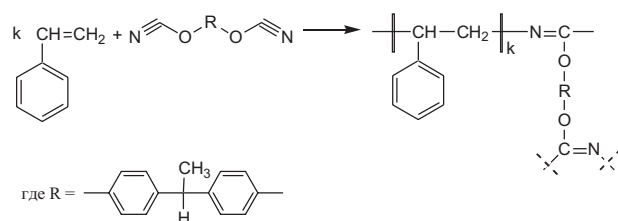


Схема 1

Как было отмечено выше, при высоких температурах и специфичном катализе изоцианаты способны вступать в реакцию циклотримеризации с раскрытием Ca>N группы и образованием шестичленного изоциануратного цикла [10]. Известно также формирование смешанных цианурат-изоциануратных циклов из смеси цианат-изоцианат [15,16]. Можно предположить, что во второй модельной системе при высоких температурах и наличие катализатора полициклотримеризации – C=N– связь линейного сополимера стирола и цианата будет участвовать в реакции полициклотримеризации с –O–Ca≡N группами формирующейся ПЦ сетки с образованием смешанных циклов, и схема 2 образование гибридного полимера.

Доказательством наличия связи третичного амина R–N< в смешанном триазиновом цикле (схема 2) может служить присутствие полосы при 1030 см⁻¹ валентных колебаний связи C_{алиф}–N< на ФТИК спектре образца ПЦС/полистирол. В алифатических трет-аминных должно проявляться две полосы валентных колебаний в области 1230–1030 см⁻¹, в нашем же случае четко видно только одну. Можно предположить, что вторая полоса, принадлежащая колебаниям C–O–C связи сильной интенсивности в области 1240–1082 см⁻¹.

Таким образом, на модельных системах показано, что в полистирол/полициануратных ВПС имеет место химическая прививка сеток, но только

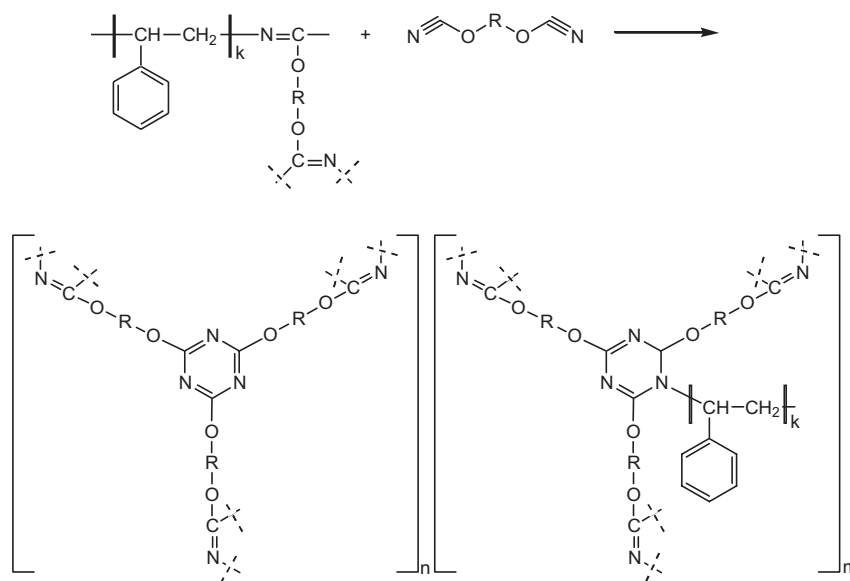


Схема 2

на этапе формирования сетчатого ПЦ в условиях более высоких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 63448 Украина, МПК С 08 G 101/00. Спосіб приготування модифікованої полістирольної піни // О.М. Файнлейб, О.П. Григорьева, К.Г. Гусакова, Л.В. Бардаш, О.Г. Пурикова, І.Ю. Даниленко (Україна), О. Бісмарк, А. Меннер (Великобританія). — № u201102858; Заявл. 11.03.2011; Опубл. 10.10.2011. — Бюл. № 19. — 4 с.
2. Novel thermostable poly(HIPEs) of polystyrene/polycyanurate in situ sequential IPNs / Fainleib A., Grigoryeva O., Purikova O., Menner A., Bismarck A. // 11th Annual UNESCO / IUPAC Workshop & Conference on Functional Polymeric Materials & Composites: Book of abstracts, — Stellenbosch, South Africa. — 2011. — Poster No 51.
3. Novel thermostable foams synthesized by polymerization of high internal phase emulsions / Fainleib A., Gusakova K., Bardash L., Purikova O., Menner A., Bismarck A. // XII Ukrainian Conference on Macromolecules: Book of abstracts. — Kyiv, Ukraine. — 2010. — P.128.
4. Thermostable porous polystyrene/polycyanurate IPNs via polymerization of high internal phase emulsions / Fainleib A., Grigoryeva O., Bardash L., Menner A., Bismarck A. // 10th European Symposium on Polymer Blends: Book of abstracts. — Dresden, Germany. — 2010. — P.40.
5. Thermostable porous polystyrene/polycyanurate IPNs via polymerization of high internal phase emulsions / A. Fainleib, O. Grigoryeva, A. Menner, A. Bismarck // 2nd International Symposium on Thermosets: Abstracts. — Antalya, Turkey. — 2009.
6. High Temperature/High Performance polyHIPEs Based on Polystyrene/Polycyanurate IPNs / A. Fainleib, O. Grigoryeva, A. Menner, A. Bismarck // 6th International Symposium on Polyimides and Other High Temperature / High Performance Polymers. Synthesis, Characterization, and Application: Abstracts. — Melbourne, FL, USA. — 2009.
7. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки / Ред. Ю.Ю. Керча — К.: Наук. думка, 1979. — 160 с.
8. Омельченко С.И., Матюшова В.Г. К вопросу об исследовании реакции стирол—изоцианат // Высокомолекуляр. соед. Сер. Б. — 1969. — Т.11. — № 1. — С.7.
9. Файнлейб А.М., Низельский Ю.Н. Реакции в системе изоцианат—виниловый мономер и структура образующихся полимеров // Укр. хим. журн. — 1987. — Т.53. — № 8. — С.877-881.
10. Политриазины / Г.М. Погосян, В.А. Панкратов, В.Н. Заплишний, С.Г. Мацюян; Ред. В.В. Коршак. — Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987. — 615 с.
11. Николаев В.Н., Ижеева М.М., Семчиков Ю.Д. Исследование совместной сополимеризации 2,4-толуиленидиизоцианата и виниловых мономеров в присутствии 1,4-диазобизцикло-2,2,2-октана // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. — 1980. — Т.22. — № 4. — С.857-861.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Пер. с англ. — М.: Мир. — 1965. — 219 с.
13. Fainleib A. Thermostable polycyanurates. Synthesis, modification, structure and properties. — NY: Nova Science Publishers, 2010. — 362 p.
14. Энциклопедия полимеров. — М.: Изд-во. Сов. Энциклопедия. — 1977. — Т.3. — С.533, 535.
15. А.с. 520375 СССР, МКИ С 08 G 18/06. Способ получения сополимеров / В.В. Коршак, С.В. Виноградова, В.А. Панкратов, Л.Ф. Ларина (СССР). — № 2115213/23-5; Заявл. 19.03.75; Опубл. открытия изобретения. — 1975. — № 25. — С.79.
16. А.с. № 1666467 СССР, МКИ 5С08G18/02. Способ получения сополимеров изоцианатного компонента с мономером / А.М. Файнлейб, Л.М. Сергеева, Т.Г. Грищенко, О.Е. Насакин, П.М. Лукин, Л.С. Шевницын (УССР). — № 4357377/05; Заявл. 04.01.88; Опубл. открытия изобретения 1991. — № 28. — С.84.

Поступила в редакцию 25.06.2012