

JAN ŁUKASZCZYK, ANNA CEBULSKA

Politechnika Śląska, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice

Homopolimeryzacja metakrylanu 3-chloro-2-hydroksypropylu i jego kopolimeryzacja z metakrylanem metylu

HOMOPOLYMERIZATION OF 3-CHLORO-2-HYDROXYPROPYL METHACRYLATE AND ITS COPOLYMERIZATION WITH METHYL METHACRYLATE

Summary — Conditions of preparation of soluble homopolymers of 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate (CHPMA) and copolymers of CHPMA with methyl methacrylate (MMA), obtained by radical polymerization in 1,4-dioxane solution, have been determined. Results of the investigations of the effects of initial CHPMA concentration and polymerization time on the reaction course show that to obtain soluble products, concentration of CHPMA should be ≤ 5 vol.%. Chemical structures of homopolymers and copolymers obtained have been determined using the following methods: IR (Fig. 1), Raman spectroscopy (Fig. 2), ^1H NMR (Fig. 3) and ^{13}C NMR (Fig. 4). Microstructures of these products have been also determined: molar fractions of syndiotactic, heterotactic and isotactic triads and meso and racemic diads (Table 1). The experimental results evidence that MMA is more reactive comonomer. The effect of copolymer composition on its density and glass transition temperature was investigated. M_n and M_w/M_n were determined by GPC method.

Key words: 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate, methyl methacrylate, homopolymers and copolymers, solubility, chemical structure, microstructure, reactivity ratios, physicochemical properties.

Polimery lub kopolimery metakrylanowe zawierające ugrupowania chlorohydrynowe w łańcuchach bocznych opisywano dotychczas stosunkowo rzadko. Otrzymywano je głównie w wyniku reakcji epichlorohydryny z solą sodową lub potasową poli(kwasu metakrylowego) w obecności czwartorzędowej soli amoniowej [1, 2] lub na drodze modyfikacji poli(metakrylanu glicydylu) (PGMA) kwasem solnym [3]. Jedną z metod syntezy poli(metakrylanu 3-chloro-2-hydroksypropylu) (PCHPMA) polegała również na polimeryzacji metakrylanu 3-chloro-2-hydroksypropylu (CHPMA) w obecności inicjatora nadtlenkowego oraz anionitów; tak otrzymywany polimer nie rozpuszczał się jednak w żadnym z organicznych rozpuszczalników [4].

Celem naszej pracy było otrzymanie rozpuszczalnego polimeru metakrylanu 3-chloro-2-hydroksypropylu, wyznaczenie współczynników reaktywności komonomerów w kopolimeryzacji CHPMA z metakrylanem metylu (MMA) oraz scharakteryzowanie wybranych właściwości fizykochemicznych otrzymanych produktów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce

Do syntezy polimerów zastosowano następujące substancje:

— metakrylan 3-chloro-2-hydroksypropylu (Aldrich), oczyszczany w wyniku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem [95–97°C/3 mm Hg (= 0,4 kPa)];

— metakrylan metylu (ZCh Oświęcim), oczyszczany na drodze wytrząsania z roztworem NaOH i NaCl i następnego odwodnienia nad bezwodnym CaCl_2 ;

— nadtlenek benzoilu cz. (Argon, Łódź), krystalizowany z metanolu;

— 1,4-dioksan cz.d.a. (POCH Gliwice).

Synteza polimerów

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego wpro-

wadzano roztwór monomeru lub mieszaniny monomerów w 1,4-dioksanie o stężeniu 5–10% obj. oraz nad-tlenek benzoilu (BPO) (1% mas. w stosunku do monomeru bądź sumy monomerów). Polimeryzację prowadzono w atmosferze azotu w temp. $70 \pm 1^\circ\text{C}$. Polymer wytrącano z roztworu eterem dietylowym, odsącza-no, przemywano i suszono do stałej masy.

Metody pomiarowe

Widma ^1H NMR oraz ^{13}C NMR rejestrowano za pomocą spektrometru typu „Varian Unity Inova-300”. Jako rozpuszczalnik stosowano deuterowany aceton, a wzorcem wewnętrznym był TMS.

Widma IR oraz Ramana uzyskiwano posługując się spektrofotometrem firmy Bio-Rad typ 175S. Substancje do badania przygotowywano w postaci pastylki KBr (IR) lub umieszczano w kapilarze (Raman).

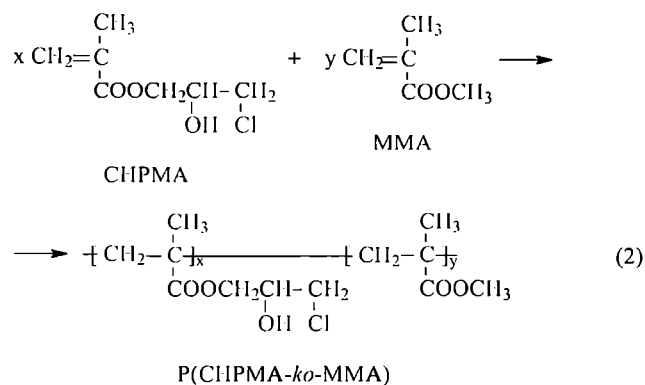
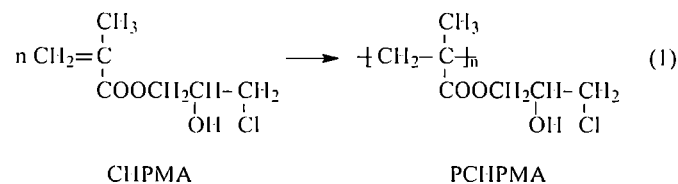
Wartości temperatury zeszklenia (T_g) wyznaczano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) za pomocą aparatu DSC 2010 firmy TA Instruments.

Ciężary cząsteczkowe i polidispersyjność oznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC) w tetrahydrofuranie (THF) stosując aparat „Knauer” z detektorem RI (detekcja na podstawie współczynnika załamania światła), wyposażony w kolumny wypełnione polistyrenem sieciowanym diwinylobenzenem („PL gel Mixed C”; Pl gel 100 — Å); aparat był wyskalowany na wzorcach polistyrenowych.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Przebieg polimeryzacji

Naszym celem było otrzymanie homo- i kopolimerów CHPMA według równań, odpowiednio, (1) i (2):



W trakcie polimeryzacji prowadzonej w roztworze o wyjściowym stężeniu monomeru 7,5–10% obj. zaobserwowano żelowanie mieszaniny reakcyjnej po czasie zależnym od jej składu i stężenia. Zwiększenie stężenia CHPMA skracało czas polimeryzacji do zżelowania mieszaniny, natomiast wprowadzenie komonomeru MMA przedłużało ten czas. Gdy stężenie CHPMA wynosiło 7,5%, żelowanie następowało po 8 h polimeryzacji, natomiast w warunkach stężenia 10% — już po 5 h. Mieszanina reakcyjna o stężeniu 7,5 lub 10% obj. i zawierająca równomolowe ilości CHPMA oraz MMA żelowała, odpowiednio, po 14 albo 10 h. Żelowanie było prawdopodobnie wynikiem nieoczekiwanego w tym przypadku i niewyjaśnionego dotychczas procesu sieciowania polimeru (podobnie jak obserwowane wcześniej tworzenie nierozpuszczalnych mikrosfer w wyniku polimeryzacji emulsyjnej i suspensyjnej CHPMA [5]).

Przeprowadzono analizę zol/żel nierozpuszczalnych produktów polimeryzacji powstających w roztworach monomeru (monomerów) o stężeniu 7,5% obj., po wcześniejszym usunięciu z nich rozpuszczalnika oraz nieprzereagowanych związków wyjściowych. Zawartość frakcji rozpuszczalnej (zolu) w badanych próbkach obliczano wg wzoru:

$$m_{\text{zol}}[\%] = 100 \cdot (m_1 - m_{\text{żel}})m_1 \quad (3)$$

gdzie: m_1 — początkowa masa próbki, $m_{\text{żel}}$ — masa frakcji nierozpuszczalnej w acetonie.

Zawartość frakcji rozpuszczalnej w zżelowanym homopolimerze była równa 23%, a w kopolimerze — 32%. Chłonność frakcji nierozpuszczalnej względem użytego do badań acetonu wynosiła odpowiednio 960% i 680%.

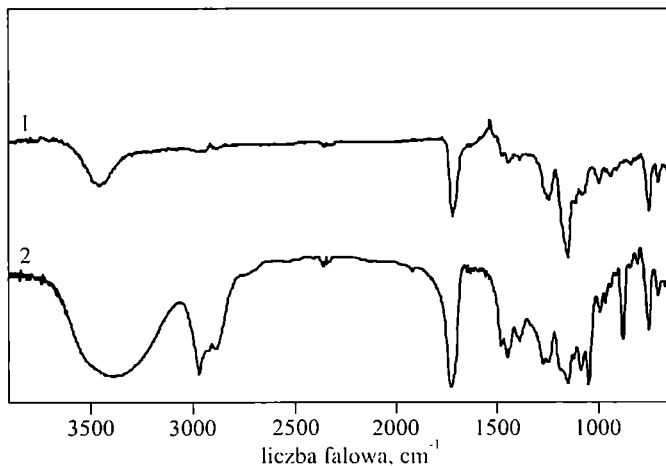
W celu uniknięcia żelowania roztworu i otrzymania polimeru rozpuszczalnego, kolejne reakcje polimeryzacji prowadzono w roztworach o mniejszym, wynoszącym 5% stężeniu monomeru (monomerów). W tych warunkach niezależnie od czasu polimeryzacji powstawał polimer rozpuszczalny w metanolu, etanolu, acetonie, 1,4-dioksanie; wydajność zarówno homopolimeru, jak i kopolimeru zwiększała się natomiast w funkcji czasu reakcji.

Budowa produktów

W celu potwierdzenia założonej budowy otrzymanych produktów polimeryzacji i kopolimeryzacji CHPMA zarejestrowano widma IR, Ramana, ^1H NMR, oraz ^{13}C NMR.

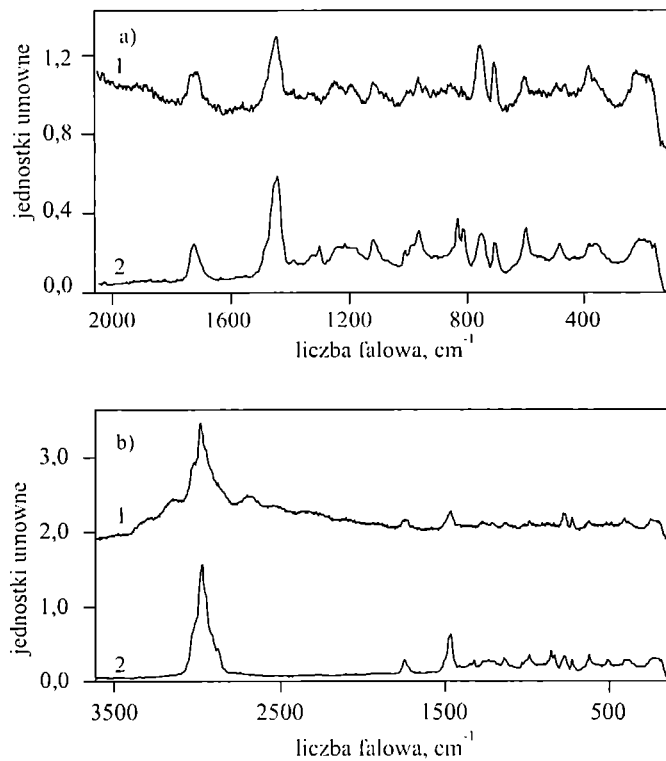
Na widmach IR (rys. 1) występuje m.in. charakterystyczne pasmo grupy karbonylowej przy 1748 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), szerokie pasmo grupy hydroksylowej przy 3460 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$) oraz pasmo drgań wiązań węgiel-chlor w położeniu 760 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-Cl}}$).

Na widmach Ramana (rys. 2) są widoczne m.in. nałożone pasma pochodzące od ugrupowań CH_3 , $-\text{CH}_2-$ w zakresie $2500\text{—}3200 \text{ cm}^{-1}$ [odpowiadające im pasma



Rys. 1. Widma IR: 1 — homopolimeru PCHMPA, 2 — kopolimeru P(CHPMA-ko-MMA)

Fig. 1. IR spectra of: 1 — PCHMPA homopolymer, 2 — P(CHPMA-co-MMA) copolymer

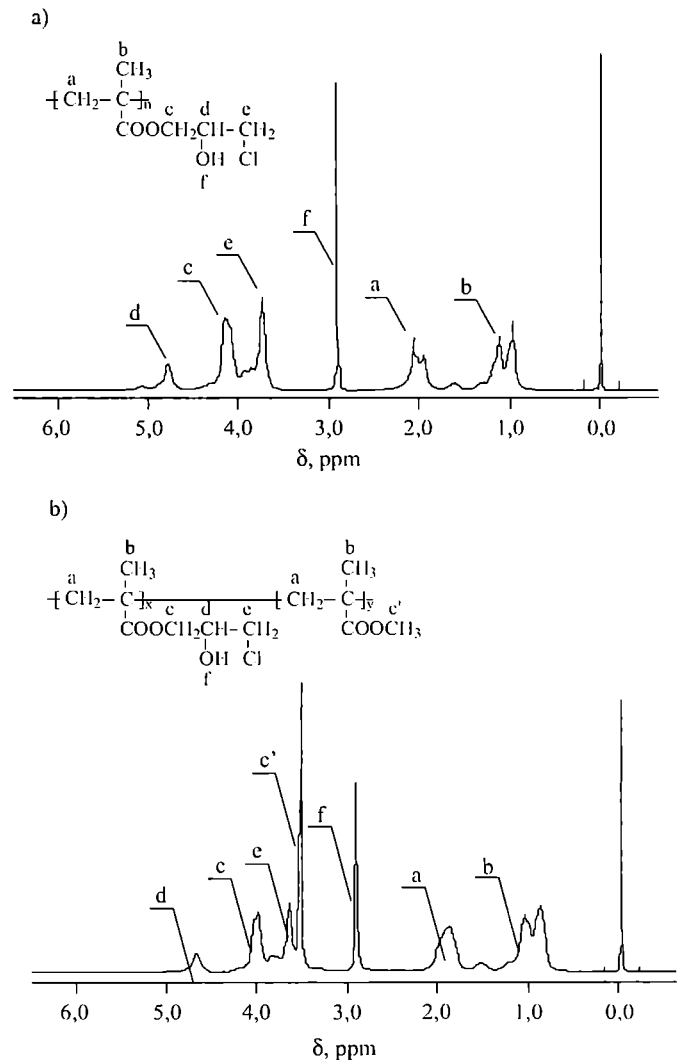


Rys. 2. Widma Ramana: 1 — homopolimeru PCHMPA, 2 — kopolimeru P(CHPMA-ko-MMA); a) liczba falowa 100—2000 cm⁻¹, b) liczba falowa 0—3500 cm⁻¹

Fig. 2. Raman spectra of: 1 — PCHMPA homopolymer, 2 — P(CHPMA-co-MMA) copolymer; a) wavenumber 100—2000 cm⁻¹, b) wavenumber 0—3500 cm⁻¹

na widmach IR znajdują się w położeniu 2960 cm⁻¹ (νC-H)].

Obecność grupy hydroksylowej potwierdza sygnał (f) o przesunięciu chemicznym 2,9 ppm w widmach ¹H NMR (rys. 3). Występowanie sygnałów protonów

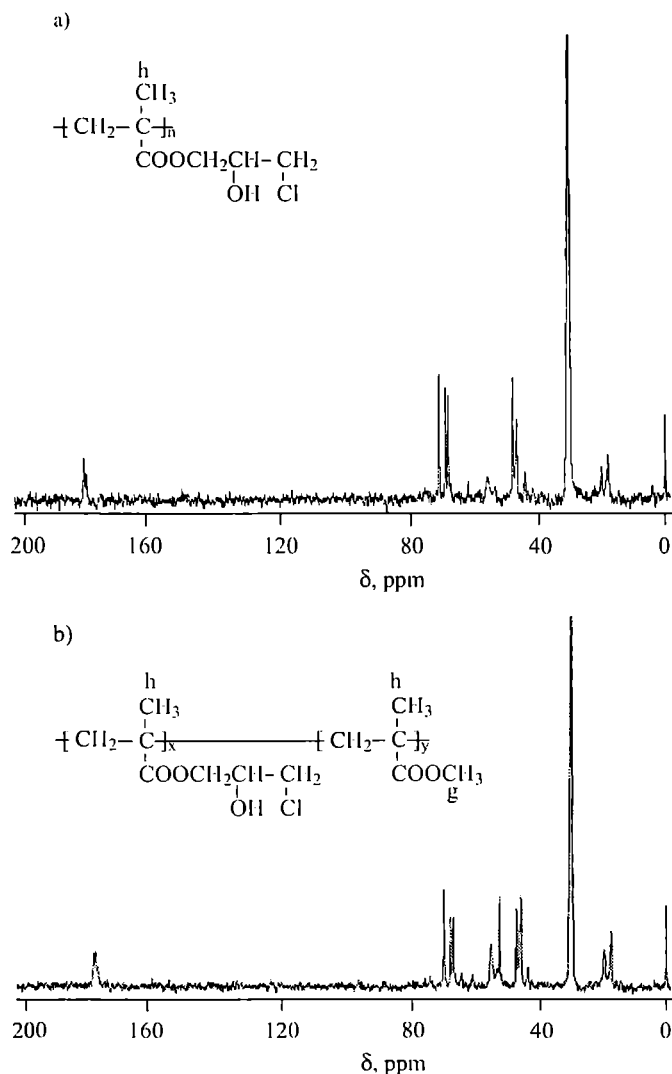


Rys. 3. Widma ¹H NMR: a) homopolimeru PCHMPA; b) kopolimeru P(CHPMA-ko-MMA)

Fig. 3. ¹H NMR spectra of: 1 — PCHMPA homopolymer, 2 — P(CHPMA-co-MMA) copolymer

metinowych (d) [$\delta_{\text{CH(OH)}} = 4,8 \text{ ppm}$] oraz grupy chlorometylowej (e) ($\delta = 3,7 \text{ ppm}$) świadczy o obecności ugrupowań chlorohydrynowych, a więc potwierdza zakładaną wcześniej budowę otrzymanych polimerów. W przypadku kopolimeru występują jeszcze dodatkowe sygnały w pozycjach (c) 3,6 ppm (¹H NMR) i 52 ppm (g) (¹³C NMR) (rys. 4), które można przypisać grupie metylowej -COOCH₃ pochodzącej od merów MMA.

Widma NMR wskazują, że polimeryzacja i kopolimeryzacja w badanych warunkach przebiegała poprzez metakrylanowe wiązania nienasycone C=C dając łańcuchy z bocznymi grupami chlorohydrynowymi. Szerokie sygnały w zakresie 1700—1750 cm⁻¹ (widma Ramana) oraz obecność więcej niż jednego pików grupy metylowej pochodzącej od ugrupowania metakrylanowego w widmach NMR świadczą o różnym otoczeniu chemicznym protonów tej grupy, co jest typowe dla widma ataktycznego PMMA. Sygnał rezonansowy grup α-CH₃ na wid-



Rys. 4. Widma ^{13}C NMR: a) homopolimeru PCHPMA; b) kopolimeru P(CHPMA-ko-MMA)

Fig. 4. ^{13}C NMR spectra of: 1 — PCHMPA homopolymer, 2 — P(CHPMA-co-MMA) copolymer

mach ^1H NMR ma postać trzech pików (b) o przesunięciach: 0,97; 1,13; 1,30 ppm (homopolimer). Można je przypisać, w sposób podobny jak sygnały grupy $\alpha\text{-CH}_3$ w widmie PGMA [6], odpowiednio triadom syndiotaktycznym (rr), heterotaktycznym ($mr+rm$) i izotaktycznym (mm). Udziały molowe poszczególnych triad, a także udziały molowe diad mezo (m) i racemo (r) przedstawiono w tabeli 1.

W kopolimerach statystycznych P(CHPMA-ko-MMA) można się spodziewać istnienia większej liczby rodzajów triad, podobnie jak w kopolimerze styren/metakrylan metylu [7]. W widmach ^1H NMR kopolimerów P(CHPMA-ko-MMA) widoczne są jednak tylko trzy sygnały $\alpha\text{-CH}_3$, co sugeruje istnienie zaledwie trzech rodzajów triad, analogicznie jak w homopolimerze. Prawdopodobnie sygnały grupy $\alpha\text{-CH}_3$ merów CHPMA i MMA mają podobne przesunięcia chemiczne, zatem nie było możliwe zaobserwowanie w widmie ^1H NMR innych

Tabela 1. Udziały molowe triad: syndiotaktycznej (rr), heterotaktycznej ($mr+rm$) i izotaktycznej (mm) oraz diad mezo (m) i racemo (r) (obliczone na podstawie udziałów molowych triad) w różniących się składem kopolimerach P(CHPMA-ko-MMA)

Tabela 2. Molar fractions of syndiotactic (rr), heterotactic ($mr+rm$) and isotactic (mm) triads and molar fractions of meso (m) and racemic (r) dyads (calculated from molar fractions of triads) of copolymers differing in composition P(CHPMA-co-MMA)

Stosunek molowy monomerów CHPMA/MMA	Triady			Diady	
	mm	$mr+rm$	rr	m	r
0,6/1	0,06	0,44	0,50	0,28	0,72
0,8/1	0,06	0,44	0,50	0,28	0,72
1/1	0,05	0,45	0,50	0,28	0,72
1,2/1	0,06	0,44	0,50	0,28	0,72
1,4/1	0,05	0,44	0,51	0,27	0,73
1,6/1	0,06	0,45	0,49	0,28	0,72
1/0	0,04	0,39	0,56	0,23	0,77

triad. Założono więc, że również w widmie kopolimerów sygnały przy 0,91; 1,10 i 1,29 ppm są sygnałami triad (rr), ($mr+rm$) i (mm), traktując dla uproszczenia mery MMA i CHPMA jako równocenne, gdyż są one nierozróżnialne na podstawie sygnałów grupy $\alpha\text{-CH}_3$.

Obecność triad grupy $\alpha\text{-CH}_3$ można zaobserwować również na widmach ^{13}C NMR (rys. 4). Odpowiednie sygnały dotyczące homopolimeru występują przy 17,6 ppm (rr), 19,6 ppm ($mr+rm$) i 21,8 ppm (mm), a odnoszące się do kopolimeru przy 17,2 ppm (rr), 19,6 ppm ($mr+rm$) i 21,6 ppm (mm).

Współczynniki reaktywności

Na podstawie widm ^1H NMR kopolimerów otrzymanych po stosunkowo krótkim czasie polimeryzacji (konwersja < 7–8%) obliczono stosunki molowe komonomerów w kopolimerach (por. tabela 2) korzystając z równania (4):

$$\text{CHPMA/MMA} = 3I_d / (I_b - 3I_d) \quad (4)$$

gdzie: I_b — intensywność sygnału protonów metylowych pochodzących od ugrupowania metakrylanowego zarówno w CHPMA, jak i w MMA; I_d — intensywność sygnału protonów metinowych w CHPMA

Wyznaczone metodą Fineman-Rossa [8] współczynniki reaktywności r_{CHPMA} i r_{MMA} wynoszą, odpowiednio, $0,37 \pm 0,03$ i $0,65 \pm 0,03$. Współczynniki reaktywności obliczone metodą Mayo—Lewisa [8] mają wartości zbliżone do obliczonych pierwszą z tych metod, lecz obarczone są większym błędem i wynoszą: $r_{\text{CHPMA}} = 0,4 \pm 0,1$; $r_{\text{MMA}} = 0,7 \pm 0,1$. Obliczone wartości współczynników reaktywności są zgodne z niewielkim wzbogaceniem kopolimeru w mery MMA, stwierdzonym na podstawie widm NMR oraz oznaczonych wartości liczby wodorotlenowej (LOH), te ostatnie są zbliżone do wartości obliczonych teoretycznie na podstawie zawartości komonomerów w kopolimerze (tabela 2).

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych homo- i kopolimerów^{*)}
Table 2. Physicochemical properties of homo- and copolymers obtained^{*)}

Stosunek molowy CHPMA/MMA		L _{OH} , mg KOH/1 g		M _n (GPC)	M _w /M _n	[η] ^{***)} 100 cm ³ /g	Gęstość ^{***)} g/cm ³	T _g , °C	Wydajność %
wyściowy	w polimerze	teor. ^{**)}	ozn. ^{***)}						
0/1	—	0	0	—	—	—	—	105	—
0,6/1	0,58/1	160	153	63 708	2,97	0,1035	1,23	78,46	11
0,8/1	0,73/1	178	164	56 745	3,23	0,1171	1,23	72,12	17
1/1	0,64/1	167	171	27 614	1,8	0,0969	1,28	72,04	11
1,2/1	0,70/1	174	168	62 693	3,56	0,1005	1,29	70,65	20
1,4/1	0,98/1	200	191	59 266	3,15	0,1067	1,31	70,80	12
1,6/1	1,18/1	213	215	52 378	3,34	0,1166	1,31	70,22	8
1/0	—	315	300	24 756	5,3	0,0824	1,35	66,51	45

^{*)} 5% obj. w 1,4-dioksanie, [BPO] = 1% mas. w stosunku do monomerów, temp. 70±1°C, 4 h.

^{**)} Wartość obliczona na podstawie stosunku molowego komonomerów w polimerze.

^{***)} Wartości L_{OH} oznaczano wg [9]; [η] badano w metanolu w temp. 25°C; gęstość określano metodą piknometryczną wg normy PN-92/C-04504.

Właściwości fizykochemiczne homo- i kopolimerów

Wyznaczono wartości granicznej liczby lepkościowej ($[\eta] \sim 0,1 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$) oraz ciężary cząsteczkowe ($M_n = 25\text{--}64 \text{ kDa}$) i polidispersyjność ($M_w/M_n = 1,8\text{--}5,3$) otrzymanych polimerów. Ich gęstość to 1,23—1,35 g/cm³; maleje ona ze wzrostem zawartości MMA w kopolimerze. Oznaczone metodą DSC wartości temperatury zeszklenia kopolimerów CHPMA/MMA mieszczą się w przedziale ograniczonym przez wartości T_g homopolimerów (odpowiednio 66,5 i 105°C [10]) i rosną ze wzrostem zawartości MMA (por. tabela 2).

WNIOSKI

W celu otrzymania metodą prowadzonej w 1,4-dioksanie polimeryzacji rodnikowej rozpuszczalnych homopolimerów metakrylanu 3-chloro-2-hydroksypropylu bądź jego kopolimerów z metakrylanem metylu należy ten proces prowadzić w warunkach stosunkowo małego stężenia roztworu ($\leq 5\%$ obj.). Zwiększenie stężenia prowadzi do powstania polimeru nierozpuszczalnego, prawdopodobnie wskutek ubocznej reakcji sieciowania. W toku kopolimeryzacji następuje niewielkie wzbogacenie polimeru w mery metakrylanu metylu; na tej podstawie ustaliliśmy, że monomer ten charakteryzuje się większą wartością współczynnika reaktywności. Wpro-

wadzenie MMA zmniejsza gęstość i podwyższa temperaturę zeszklenia kopolimerów w stosunku do homopolimeru metakrylanu 3-chloro-2-hydroksypropylu.

LITERATURA

1. Sandner B., Ziegler H. J., Bischof C.: *Angew. Makromol. Chem.* 1990, **181**, 171.
2. Sandner B.: *Makromol. Chem.* 1991, **192**, 767.
3. Iwakura Y., Toda F., Ito T., Aoshima K.: *Makromol. Chem.* 1967, **104**, 26.
4. Nonaka T., Egawa H.: *J. Polym. Sci., Part A* 1989, **27**, 3515.
5. Łukaszczyk J., Cebulska A.: *Macromol. Symp.* 2001, **164**, 71.
6. Espinosa M. H., del Toro P. J. O., Silva D. Z.: *Polymer* 2001, **42**, 3393.
7. Ito K., Yamashita Y.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1965, **3**, 625.
8. Rabek T.: „Chemia fizyczna polimerów”, O. W. Politechniki Wrocławskiej 1993.
9. Pietras S.: „Analiza polimerów syntetycznych”, WNT, Warszawa 1971.
10. Praca zbiorowa: „Chemia polimerów”, t.1 (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995, str. 83.

Otrzymano 8 V 2002 r.