

# ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 678: 541.64

В.О. Сердюк, Л.В. Долинська, В.С. Токарев  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра органічної хімії

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ЧЕТВЕРТИННИХ КОПОЛІМЕРІВ АКРИЛОНІТРИЛУ, БУТИЛМЕТАКРИЛАТУ, СТИРОЛУ І МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ

© Сердюк В.О., Долинська Л.В., Токарев В.С., 2008

**Проведено синтез четвертинних кополімерів за різних співвідношень вихідних мономерів акрилонітрилу, бутилметакрилату, стиролу і малеїнового ангідриду. Вивчено фізичні та фізико-хімічні властивості отриманих кополімерів.**

**The synthesis of quaternary copolymers at different ratio of monomers taken namely: acrylonitrile, butyl methacrylate, styrene and maleic anhydride has been performed. Physical and physico-chemical properties of the obtained copolymers have been studied.**

**Постановка проблеми.** Сьогодні в розвитку нових матеріалів широко розповсюджені матеріали, створені з нано- і мікроструктурних одиниць, і перевага все більше віддається полімерним матеріалам. Особливий інтерес становлять мікроструктурні одиниці, що мають сферичну форму і складну будову, оболонка яких створена з полімерного матеріалу, а в середині цих частинок присутнє ядро різної природи. Такі частинки знаходять застосування в різноманітних сферах людської діяльності. Застосовуючи при створенні частинок кополімери з різною будовою, можна "налаштувати" властивості оболонки і відповідно поведінку капсульованих продуктів для певного застосування.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Як матеріал оболонки традиційно використовують [1]: природні полімери (желатин, полісахариди) або продукти їх хімічної модифікації; набувають поширення синтетичні полімери, здебільшого гомополімери (полістирол, поліетилен) і поліконденсаційні смоли (меламін-формальдегідні, епоксидні, уретанові). Але під час їх застосування не завжди вдається досягнути необхідного ефекту. Щоб досягти цього, необхідно для формування оболонок використовувати полімери з певними фізичними, хімічними і механічними властивостями. Відомо, що багатокомпонентною кополімеризацією можна синтезувати полімерні матеріали із заданими властивостями, що і стало завданням цього дослідження.

**Мета роботи** – синтез четвертинних карбонанцієвих гетерофункціональних кополімерів і вивчення їх фізичних і фізико-хімічних властивостей.

**Експериментальна частина.** Синтез кополімерів здійснювали радикальною кополімеризацією відповідних мономерів: акрилонітрилу (АН), бутилметакрилату (БМА), стиролу (СТ) і малеїнового ангідриду (МА), за їх різних співвідношень. Вибір комономерів обумовлений тим, що полімери АН є стійкими до дії вуглеводнів, змінюючи співвідношення СТ і БМА, можна регулювати температуру розм'якшення кополімерів, а ланки МА гідрофілізують макромолекули і можуть забезпечити їх зшивання. Процес проводили в розчині етилацетату (ЕАц), з використанням як ініціатора  $\alpha,\alpha'$ -азоізобутиронітрилу (ДАК) за температури 60 °С. Синтез проводили як в

дилатометрах, так і в тришийковому реакторі. Конверсію окремих компонентів (АН, БМА і СТ) визначали аналізом мономерної суміші газо-рідинною хроматографією з внутрішнім стандартом – толуолом. Типову хроматограму показано на рис. 1. Загальну конверсію контролювали гравіметричним методом [2]. Після синтезу кополімери тричі переосаджували в гексані.

Отримані тетраполімери аналізували на вміст Нітрогену, Карбону, Гідрогену. Якісний аналіз на наявність функціональних груп проведений за допомогою ІЧ-спектроскопії. Було також визначено характеристичну в'язкість ( $[\eta]$ ) [2], температуру розм'якшення ( $T_{розм.}$ ), а також крайові кути змочування кополімерів ( $\theta$ ) водою і диіодометаном.

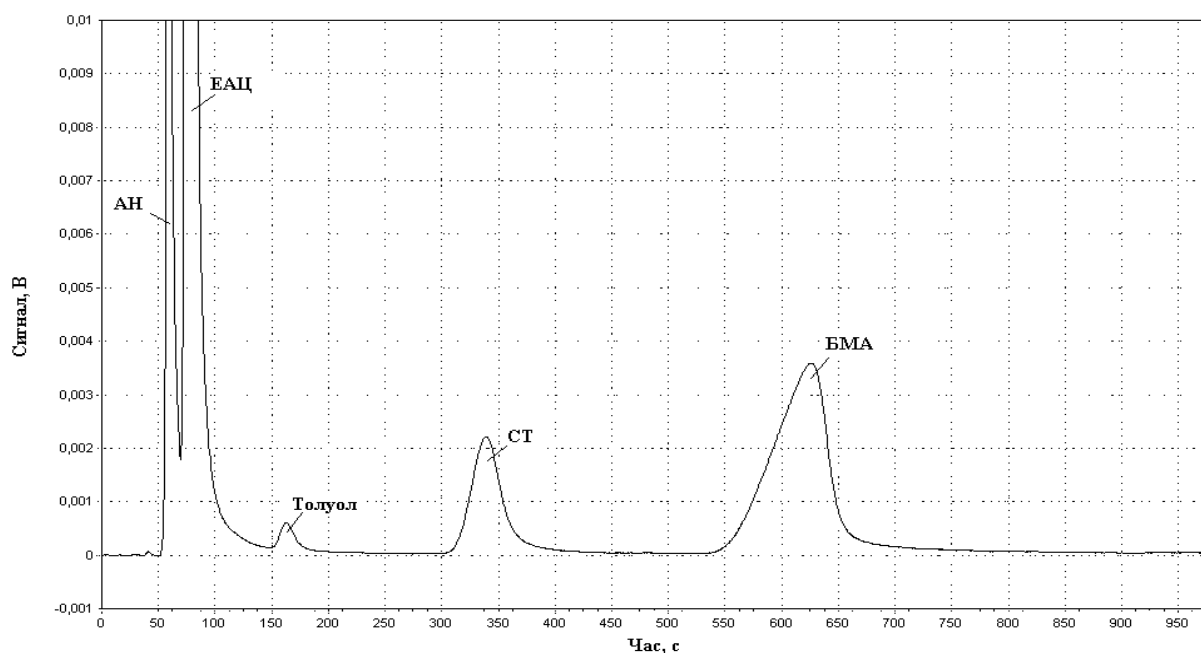


Рис. 1. Типова хроматограма мономерної суміші

**Результати й обговорення.** Конверсія мономерів за методом газорідинної хроматографії і за сухим залишком та елементний склад синтезованих тетраполімерів наведені в табл. 1 і 2. Дані табл. 1 свідчать про те, що конверсія за СТ і БМА зростає за збільшення кількості МА в мономерній суміші, а конверсія за АН при цьому зменшується. Це узгоджується з літературними даними. Збільшення кількості МА викликає зменшення загальної конверсії мономерів.

Таблиця 1

**Загальна конверсія і конверсія окремих мономерів, визначена газо-рідинною хроматографією**

Тетраполімер	Конверсія за акрилонітрилом, мас.%	Конверсія за бутілметакрилатом, мас.%	Конверсія за стиролом, мас.%	Конверсія за сухим залишком, мас.%
1. АН-БМА-СТ-МА (30:50:10:10) мол.%	76,77	43,49	86,01	62,5
2. АН-БМА-СТ-МА (30:40:10:20) мол.%	61,12	53,96	74,39	55,7
3. АН-БМА-СТ-МА (30:30:10:30) мол.%	37,68	62,8	97,6	48,9
4. АН-БМА-СТ-МА (50:30:10:10) мол.%	55,93	69	93,67	77,5

Результати елементного аналізу (табл. 2) також свідчать про зростання кількості ланок СТ і БМА в кополімері із збільшенням кількості МА в мономерній суміші. Вміст Вуглецю і Гідрогену в тетраполімерах завищений порівняно з їх теоретичним вмістом в мономерній суміші.

Отримані дані характеристичної в'язкості свідчать про однаковий порядок молекулярної маси отриманих кополімерів, але присутня залежність, яка свідчить, що за збільшення кількості МА характеристична в'язкість зменшується, тобто зі збільшенням кількості МА і зменшенням кількості БМА молекулярна маса дещо зменшується.

Таблиця 2

**Результати елементного аналізу і характеристичної в'язкості  $[\eta]$  синтезованих кополімерів**

Тетраполімер	[N], мас.%		[C], мас.%		[H], мас.%		$[\eta]$ в ацетоні, дл·г <sup>-1</sup>
	теор. в моном. суміші	експ. в кополімері	теор. в моном. суміші	експ. в кополімері	теор. в моном. суміші	експ. в кополімері	
1. АН-БМА-СТ-МА (30:50:10:10) мол.%	3,86	3,51	68,73	68,93	8,3	8,91	0,381
2. АН-БМА-СТ-МА (30:40:10:20) мол.%	4,09	3,36	66,64	67,62	7,5	7,99	0,338
3. АН-БМА-СТ-МА (30:30:10:30) мол.%	4,44	3,91	65,07	68,68	6,62	8,25	0,291
4. АН-БМА-СТ-МА (50:30:10:10) мол.%	7,98	5,6	69,1	68,86	7,48	7,58	0,351

На рис. 2 показано ІЧ-спектри отриманих тетраполімерів. Наявність функціональних груп засвідчують відповідно частоти смуг поглинання: частота 2240 см<sup>-1</sup> функціональної групи С=N, 1856 і 1780 см<sup>-1</sup> відповідно С=О ангідридної групи, а 1724 см<sup>-1</sup> відповідно С=О в естері, 3030, 1600, 1580, 1460, 760, 700 см<sup>-1</sup> – однозаміщена бензольна група [3, 4]. За даними спектрів можна констатувати присутність відповідних мономерів в складі тетраполімерів (присутність у спектрах характеристичних смуг поглинання відповідних функціональних груп).

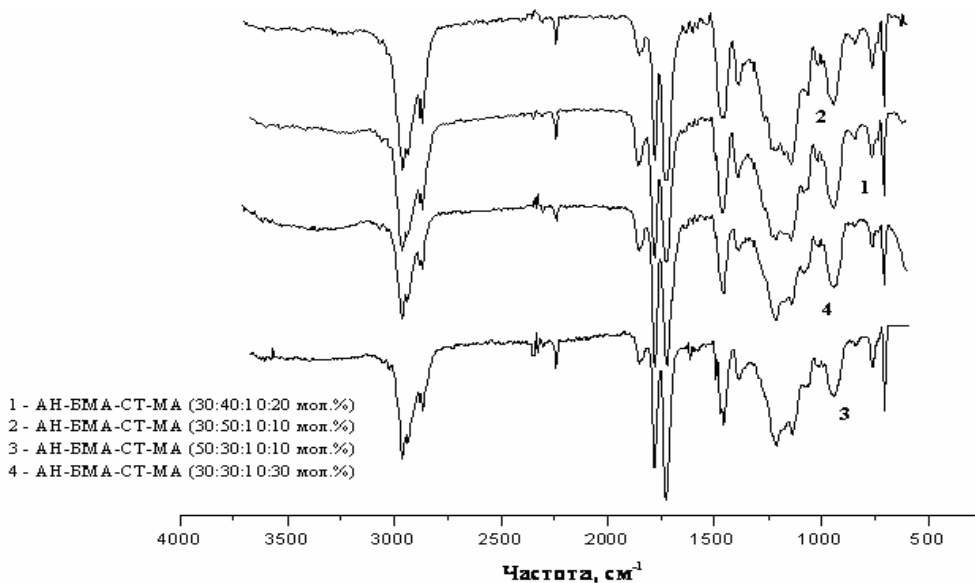


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих тетраполімерів

У табл. 3 наведено фізичні (температура розм'якшення) і фізико-хімічні (розчинність, крайові кути змочування) властивості кополімерів. Температура розм'якшення, як і очікувалось, зростає зі збільшенням вмісту МА і зі зменшенням БМА в тетраполімері. У разі збільшення кількості ланок МА у складі тетраполімеру зменшується крайовий кут змочування його поверхні водою, що свідчить про підвищення його гідрофільності.

Оцінку складових поверхневої енергії тетраполімерів проводили за методом двох рідин, використовуючи відоме рівняння (1), яке проілюстроване в [5]:

$$1 + \cos \theta = 2 \left[ \frac{(\gamma_s^d)^{0,5} \cdot (\gamma_l^d)^{0,5}}{\gamma_l} + \frac{(\gamma_s^h)^{0,5} \cdot (\gamma_l^h)^{0,5}}{\gamma_l} \right], \quad (1)$$

де  $\gamma$  – поверхневий натяг, мН/м; нижні індекси  $s$ ,  $l$  належать до поверхневих натягів твердого тіла та рідини відповідно; верхні індекси  $d$ ,  $h$  позначають складові дисперсійного (Лондонівського) та водневого зв'язування відповідно;  $\theta$  – крайовий кут змочування.

Таблиця 3

### Деякі властивості кополімерів

Тетраполімер	T <sub>розм.</sub> , °C	Розчинність у			θ, град.	
		воді	ЕАц	гексані	водою	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
1. АН-БМА-СТ-МА (30:50:10:10) мол.%	66,0	–	+	–	77,9	53,0
2. АН-БМА-СТ-МА (30:40:10:20) мол.%	77,3	–	+	–	73,5	49,6
3. АН-БМА-СТ-МА (30:30:10:30) мол.%	93,8	–	+	–	68,5	48,8
4. АН-БМА-СТ-МА (50:30:10:10) мол.%	79,9	–	+	–	77,1	51,4

Розв'язанням системи двох таких рівнянь (1) із використанням визначених кутів змочування підкладок двома рідинами, наведеними у табл. 3, та величин складових поверхневого натягу для цих рідин дало змогу визначити поверхневу енергію та її складові для синтезованих кополімерів. Для розрахунку використовували такі значення складових поверхневого натягу досліджуваних рідин: вода –  $\gamma_l = 72,8$  мН/м,  $\gamma_l^d = 21,8$  мН/м,  $\gamma_l^h = 51,0$  мН/м; диіодометан –  $\gamma_l = 50,8$  мН/м,  $\gamma_l^d = 48,5$  мН/м,  $\gamma_l^h = 2,3$  мН/м. Чисельний розв'язок системи рівнянь знаходили за допомогою математичної програми Maple 9.5. Розраховані складові поверхневої енергії відповідних тетраполімерів наведено у табл. 4.

Таблиця 4

### Складові поверхневої енергії досліджуваних кополімерів

Тетраполімер	$\gamma_s^d$ , мН/м	$\gamma_s^h$ , мН/м	$\gamma_s$ , мН/м
1. АН-БМА-СТ-МА (30:50:10:10) мол.%	27,4	7,5	34,9
2. АН-БМА-СТ-МА (30:40:10:20) мол.%	28,7	9,1	37,8
3. АН-БМА-СТ-МА (30:30:10:30) мол.%	27,9	12,4	40,3
4. АН-БМА-СТ-МА (50:30:10:10) мол.%	28,2	7,5	35,7

Як бачимо з отриманих даних (табл. 3), зі збільшенням кількості МА в складі кополімеру кут змочування водою зменшується, а складова поверхневої енергії, що відповідає за утворення водневих зв'язків, зростає. У той самий час за подібного кількісного вмісту МА відповідно і кут змочування водою, і складові поверхневої енергії є доволі близькими. За цими даними можна констатувати наявність МА в складі кополімеру, причому характерне збільшення поверхневої енергії, насамперед складової водневого зв'язування (табл. 4), свідчить про збільшення кількості МА в складі кополімеру.

**Висновки.** Отже, внаслідок проведених досліджень було синтезовано четвертинні кополімери з різним кількісним співвідношенням між вихідними мономерами. Визначено якісний склад одержаних кополімерів, а також вивчено його вплив на основні фізичні і фізико-хімічні властивості досліджених тетраполімерів, які в подальшому можуть бути використані для створення оболонок на мікрочастинках.

1. Venita S. *Microencapsulation: methods and industrial applications*. – N. Y.: Marcel Dekker Inc, 1996. – 682 p. 2. *Практикум по коллойдной химии латексов и поверхностно-активных веществ* / Р.Э. Нейман, В.Н. Вережников, А.П. Курдеева и др. – М.: Высш. шк., 1972. – 176 с. 3. Трутина Л.И., Поздняков Ф.О. *Спектральный анализ полимеров*. – Л.: Химия, 1986. – 248 с. 4. *Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ* / Г.С. Попова, Л.И. Тарутина, Л.Н. Пирожная, Г.П. Фреткина, Т.А. Сперанская, Ф.О. Позднякова, Т.В. Крейцер, А.Л. Гольденберг, Л.И. Зюзина; Под ред. В.М. Чулановского. – Л.: Химия, 1969. – 356 с. 5. Ван Кревелен Д.В. *Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ.* – М.: Химия, 1976. – 413 с.