

nanoparticles *J. Phys. Chem.* – 1999. – Vol. 103. – P. 4212–4217. 12. Mostafavi M., Keghouche N., Delcourt M.O., Belloni J. Ultra-slow aggregation process for silver clusters of a few atoms in solution // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. Vol. 167. – P. 193–197. 13. Gutierrez M., Henglein A. Formation of colloidal silver by "push-pull" reduction of silver(I+) // *J. Phys. Chem. B* 97 (1993) 11368–11370. 14. Thomas V., Murali Mohan Yallapub, Sreedharc B., Bajpai S.K. A versatile strategy to fabricate hydrogel–silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2007. – Vol. 315. – P. 389–395. 15. Mohan Y.M., Premkumar T., Lee K., Geckeler K.E. Fabrication of silver nanoparticles in hydrogel networks // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – Vol. 27. – P. 1346–1354.

УДК 678: 541.64

В.Я. Самарик

Національний університет „Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МОЛЕКУЛЯРНА МАСА ТА МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ КОПОЛІМЕРІВ N-[(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ)МЕТИЛ]АКРИЛАМІДУ З ВИЩИМИ ЕСТЕРАМИ (МЕТ)АКРИЛОВОГО РЯДУ

© Самарик В.Я., 2010

Наведено дослідження молекулярної маси та молекулярно-масового розподілу пероксидовмісних модифікаторів поверхні, що отримані при кополімеризації N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід з вищими естерами (мет)акрилового ряду.

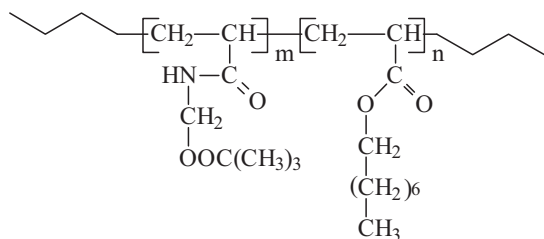
Molecular weight and molecular-weight distributing study of the peroxide-containing surface modifiers are described. These modifiers were obtained via polymerization of N-[(tert-butylperoxy)methyl]acrylamide with higher (met)acrylate esters.

Постановка проблеми. У деяких дослідженнях [1, 2] показано, що гетерофункційні поліперокси, які утворюються шляхом кополімеризації пероксидовмісних мономерів з мономерами акрилового та вінілового ряду, можуть бути ефективно використані для пероксидації полімерних поверхонь. Основна маса досліджень виконана з використанням кополімерів на основі 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін (ВЕП) та 2-гідроперокси-2-метил-5-гексен-3-ін (ВЕГ). Автори цих досліджень показали, що молекулярна маса (ММ) та молекулярно-масовий розподіл (ММР) модифікатора поверхні є важливим параметром, що визначає ефективність пероксидації поверхні. В останні роки було створено новий пероксидовмісний мономер [3] – N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід (ПА) та низку ефективних модифікаторів мінеральної та полімерної поверхні на його основі [4,5]. Питання оптимізації умов використання цих модифікаторів поверхні спричинили необхідність у дослідженні їхньої молекулярної маси та молекулярно-масових розподілів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У літературі [6, 7] неодноразово повідомляли, що кополімеризація пероксидовмісних мономерів алкеналкінного ряду (зокрема ВЕП та ВЕГ) перебігає в режимі слабого інгібування, що супроводжується першим порядком реакції полімеризації по пероксидовмісному мономеру та антибатною залежністю молекулярної маси кополімеру від вмісту в полімеризаті пероксидовмісного мономера. Разом з тим для N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід (ПА) в роботі [8] показано, що порядок реакції полімеризації попероксидовмісного мономера становить 0.71, який істотно відрізняється від одиниці. Це відхилення пов'язано з тим, що слабоінгібований механізм полімеризації для ПА реалізується значно меншою мірою, ніж для пероксидовмісних мономерів алкеналкінного ряду.

Мета роботи. Дослідження залежності ММ та ММР кополімерів N-[(*трет*-бутилперокси)-метил]акриламід у вищих естерах (мет)акрилового ряду від умов синтезу.

Експериментальна частина. Синтез кополімерів проводили в розчині циклогексанону, або 2-пропанону при температурі 60–80°C, в атмосфері аргону. В якості ініціатора використовували N,N'-азо-біс-ізобутиронітрил (ДАК) в концентраційних межах 0,004–0,025 моль/дм³, що забезпечувало перебіг реакції з сумарною конверсією мономерів 25–45 % за 2-3 год. Найявність ланок обох комономерів у складі кополімерів, підтверджували ПМР та ІЧ спектроскопією. Для досліджень використовували пероксидовмісний кополімер N-[(*трет*-бутилперокси)метил]акриламід з октил-метакрилатом (будова та характеристики якого наведені на схемі 1).



Де, $m=5-15$, $n=85-95$, $M.M.=10000-20000$ г/моль

Схема 1

Результати і обговорення. На рис. 1 наведені значення ступеня полімеризації кополімерів ПА-ко-ОМА порівняно з ступенями полімеризації кополімерів і гомополімерів на основі ВЕП та ВЕГ та їх структурними аналогами непероксидної природи. З наведених даних можна побачити, що пероксидовмісний мономер ПА під час гомополімеризації та кополімеризації з мономерами метакрилового ряду утворює полімерні молекули з значно вищим ступенем полімеризації (800–1000), ніж це характерно для кополімерів та гомополімерів пероксидовмісних мономерів алкеналкінного ряду (10–140). Також з даних рис. 1 можна судити про вплив концентрації мономера ПА на молекулярну масу кополімерів. Так ступінь гомополімеризації октилметакрилату (ОМА) в умовах, що досліджувались, становить 700–720. Відповідно кополімери ПА-ко-ОМА з вмістом ПА 14 та 25 мол. % мають ступінь полімеризації 970 та 815.

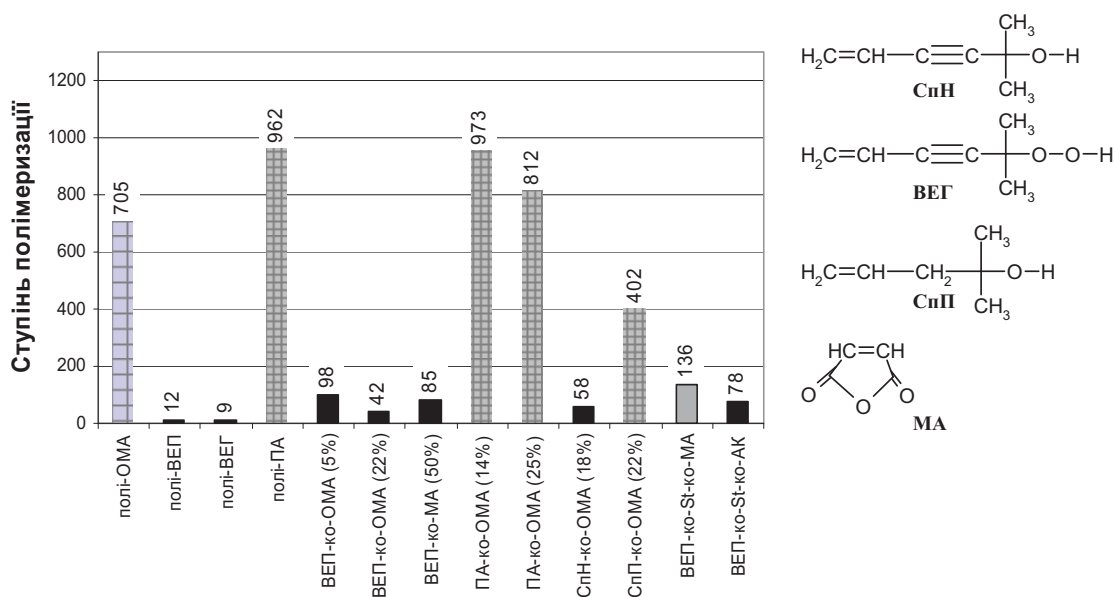


Рис. 1. Значення ступеня полімеризації для гомополімерів та кополімерів різної природи, що отримані під час кополімеризації в розчині в порівняльних умовах. Для кополімерів в дужках наведено мольний вміст неакрилатного комомера

Ці значення є навіть більшими за ступінь гомополімеризації ОМА і можуть бути пояснені тим, що гомополімеризація ПА в порівняльних умовах відбувається зі ступеня полімеризації, близькою до 1000. Отримані результати істотно відрізняються від результатів визначення ступеня полімеризації ВЕП з ОМА. Їхній ступінь полімеризації не перевищує 100 і є практично на порядок меншим за ступінь гомополімерів ОМА. Крім того, молекулярна маса кополімерів ВЕП-ко-ОМА строго антибатна вмісту залишків пероксидвмісного комономеру в реакційній суміші. Разом з тим, зменшення ступеня полімеризації зі збільшенням вмісту залишків комономеру ПА також спостерігається (порівнюючи ступінь полімеризації 812 при вмісті 25 моль. % та 973 при вмісті 14 моль. % але цей вплив не є визначальним і проявляється не у всьому діапазоні концентрацій ПА в полімеризаті.

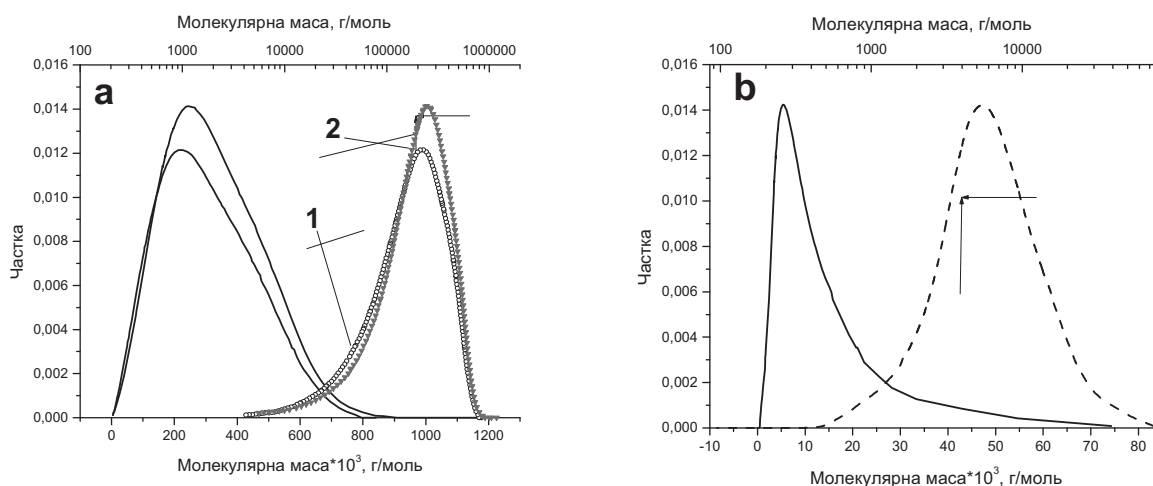


Рис. 2. Молекулярно-масовий розподіл в лінійних (основних) та логарифмічних (додаткових) координатах для кополімеру ПА (а) та ВЕП (б) з ОМА. Вміст залишків ПА в кополімері: 1 – 25 %, 2 – 14 моль. %. Вміст ВЕП в кополімері 19 моль. %. Зразки отримані в порівняльних умовах

Визначення впливу кількості ініціатора на молекулярну масу кополімерів ПА-ко-ОМА показало, що ця залежність має закономірний характер – збільшення кількості ініціатора приводить до незначного (не більше 10–15 %) зменшення молекулярної маси. Закономірний характер має і залежність ступеня полімеризації від концентрації мономерів в полімеризаті – в межах концентрації комономерів 0,5–2 моль/л їхнє збільшення приводить до практично пропорційного збільшення молекулярної маси кополімеру.

На рис. 2, а наведено молекулярно-масовий розподіл кополімерів ПА-ко-ОМА (з вмістом залишків ПА 25 моль. % та 14 моль. % порівняно з молекулярно-масовим розподілом кополімеру ВЕП-ко-ОМА з вмістом залишків ВЕП – 19 % (моль.) (рис. 2, б). Як раніше повідомлялось і підтверджується даними рис. 2, б молекулярно-масовий розподіл кополімерів алкенакінного ряду має характер, близький до експотенційного. Такий розподіл молекулярної маси зразків полімерів характерний для реакцій полімеризації з мономолекулярним механізмом обриву макрорадикала, що росте. Зокрема, для полімеризації, яка перебігає в умовах слабого інгібування. У випадку зразків кополімеру ПА-ко-ОМА (рис. 2, а) експотенційний характер молекулярно-масового розподілу значною мірою втрачається і істотно набирає ознак розподілу Гаусса. Отриманий результат по молекулярно-масовому розподілу добре узгоджується з порядком 0,71 по ПА, що описаний в роботі [8] для цієї кополімеризації. При квадратичному обриві ланцюга спостерігається порядок по мономеру 0,5 та гауссівський характер молекулярно-масового розподілу.

Висновки. Аналіз наведених експериментальних та літературних даних дозволяє зробити висновок, що під час кополімеризації ПА з вищими естерами (мет)акрилового ряду значною мірою

реалізується біквадратичний обрив кінетичного і матеріального ланцюгів. Це зумовлено тим, що пероксидовмісний мономер ПА істотно меншою мірою, порівняно з пероксидовмісними мономерами алкеналкінного ряду, має властивість слабого інгібітора. Це, крім зміни значення порядку полімеризації і характеру молекулярно-масового розподілу, приводить до істотного зростання молекулярної маси гетерофункціональних поліпероксидів, що отримуються з його використанням. Останній факт потрібно враховувати під час використання даних кополімерів в якості модифікаторів поверхні.

1. Самарик В.Я., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Стецишин Ю.Б., Варваренко С.М., Воронов С.А. Активация полимерной поверхности полипероксидами: конструирование нанослоев "прищеплением від" або "прищеплением до" // Доповіді НАН України. – 2004. – № 4. – С. 136–141. 2. Samaryk V., Varvarenko S., Tarnavchuk I., Nosova N., Puzko N., Voronov S. Formation of polymer nanolayers with special properties at Polymer surfaces // *Macromolecular Symposia*. – 2008. – № 267. – P 113–117. 3. Пат. 85990С2 України, МПК С 08 J 7/00. N-[(алкіл(аралкіл)перокси) -метил]акриламід як пероксидні мономери. / І.Т. Тарнавчик, В.Я. Самарик, А.С. Воронов, С.М. Варваренко, Н.Г. Носова, Н.В. Пузько., А.М. Козут, С.А. Воронов, (Україна); Національний університет "Львівська політехніка"; Заявл.08.08.2008; Опубл. 10.03.2009. – Бюл. № 5. – 5 с. 4. Тарнавчик І.Т., Самарик В.Я., Носова Н.Г., Варваренко С.М., Воронов С.А. Новий метод синтезу пористих гідрогелів // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2008. – № 609: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 338–341. 5. Тарнавчик І.Т., Самарик В.Я., Воронов А.С., Варваренко С. М., Носова Н.Г., Козут А.М., Воронов С.А. Формування гідрогелів прищеплених до полімерної поверхні для біомедичних застосувань // Доповіді НАН України. – 2008. – № 8. – С. 105–120. 6. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. Heterofunctional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compounds. – Lviv: State University "Lvivska Polytechnica", 1994. – 86 p. 7. Токарев В.С., Минько С.С., Заиченко А.С., Воронов С.А. и др. Об эффекте слабого ингибирования радикальной полимеризации пероксидами с сопряженными системами связей // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 292, № 6. – С. 1434–1436. 8. Samaryk V.Ya., Tarnavchuk I.T., Voronov A.S., Varvarenko S.M., Nosova N.G., Kohut A.M., Voronov S.A. A New Acrylamide-Based Peroxide Monomer: Synthesis and Copolymerization with Octyl Methacrylate // *Macromolecules*. – 2009. – № 42. – P. 6495–6500.