

О.Г. Будішевська, І.А. Миськова, С.А. Воронов, О.О. Кудіна
Національний Університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ЕМУЛЬГАТОР-ІНІЦІАТОР ОКТЕН-КО-МАЛЕЇНОВИЙ АНГІДРИД-КО-*трет*-БУТИЛПЕРОКСИМЕТИЛМАЛЕЇНАТ ДЛЯ ЕМУЛЬСІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРОЛУ

© Будішевська О.Г., Миськова І.А., Воронов С.А., Кудіна О.О., 2006

В присутності поверхнево-активного пероксидовмісного кополімеру октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнат (О-МА-ПМ), одержаного на основі альтернантного бінарного кополімеру октен-ко-малеїновий ангідриду як емульгатора-ініціатора емульсійної полімеризації стиролу, одержано агрегативно стійкі латекси в інтервалі температур 333–353 К. Визначено порядок по О-МА-ПМ_с та енергія активації реакції.

The stabile polystyrene latexes was obtained within the temperature interval of reaction from 333K to 353K in presence of surface – active copolymer octen – co-maleic anhydride-co-tert-butylperoxy-methylmaleinate (O-MA-PM) as emulgator – initiator, sythezised on the basis of alternating binary copolymer octen – co-maleic anhydride and containing peroxide groups. The order of reaction with respect to O-MA-PM and the free activation energy was determined.

Постановка проблеми. Модифікація міжфазної поверхні є одним з сучасних високотехнологічних методів створення нових полімерних матеріалів. Перспективним шляхом застосування цього методу є використання поверхнево-активних гетерофункціональних поліпероксидів для активації і модифікації міжфазної поверхні дисперсних систем. Наприклад, полістирольні латекси з хімічно прищепленими на поверхні дитретинними пероксидними групами використані для синтезу латексних полімерів морфології “ядро-оболонка” [1].

Гетерофункціональні поліпероксиди з термічно стабільними дитретинними пероксидними групами використані для компатибілізації полімерних сумішей [2], модифікації поверхні поліолефінів [3] з метою надання їм гемосумісності і антибактеріальних властивостей. Актуальною проблемою є синтез та застосування поліпероксидів, які містять у своєму складі первинно-третинні пероксидні фрагменти.

Мета роботи – дослідження емульсійної полімеризації стиролу в присутності солей гетерофункціонального поліпероксиду октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-*трет*-бутилпероксиметилмалеїнату (О-МА-ПМ) і одержання агрегативно стійких латексів, частинки яких містять на поверхні первинно-третинні пероксидні групи. Пероксидована поверхня надалі може бути модифікована вінільними мономерами або іншими функціоналізованими сполуками шляхом прищепленої полімеризації.

Експериментальна частина. Кополімер О-МА-ПМ був синтезований ацилюванням *трет*-бутилпероксиметанолу бінарним кополімером октен-ко-малеїновий ангідрид в присутності триетиламіну в розчині 1,4-діоксану. Склад кополімеру О-МА-ПМ визначали зворотним потенціометричним титруванням карбоксилатних груп та хроматографічним визначенням продуктів повного розкладу пероксидного фрагменту ланки *трет*-бутилпероксиметилмалеїнату, якими є пропанон і 2-метил-2-пропанол [4]. Емульсійну полімеризацію проводили за співвідношення водної та мономерної фаз, як 9:1, в температурному інтервалі 333–353 К в присутності натрієвої солі О-МА-ПМ (О-МА-ПМ_с) за її концентрації у водному середовищі 1–3 %. Швидкість емульсійної полімеризації визначали гравіметрично. Розмір латексних частинок визначали за світлорозсіюванням розведених латексів [5]. Стійкість латексів оцінювали за величиною порога швидкої коагуляції під дією електроліту кальцій хлориду [5]. Молекулярну масу латексного полістиролу визначали віскозиметрично за допомогою віскозиметра Бішофа. Виділення латексного полістиролу здійснювали шляхом

руйнування латексів виморожуванням з подальшим відцентрифугуванням полімеру і промиванням дистильованою водою для відмивання неприщепленого О-МА-ПМ_С. Очищення полістиролу проводили висадженням з розчину в бензолі метанолом.

Кінетичні криві емульсійної полімеризації стиролу, яку проводили за різних концентрацій О-МА-ПМ_С в інтервалі рН 7,5–8,0, показано на рис. 1. З цього рисунка зрозуміло, що полімеризація відбувається з високими швидкостями до глибоких конверсій, а за зростання концентрації О-МА-ПМ_С швидкість полімеризації збільшується.

Очевидно, що у цих умовах макромолекули О-МА-ПМ_С, які відіграють роль одночасно емульгатора та ініціатора, забезпечують формування ПМЧ та адсорбційних шарів на їхній поверхні. При цьому утворення ініціюючих радикалів відбувається в адсорбційних шарах ПМЧ внаслідок терморозкладу первинно-третинних пероксидних фрагментів у складі О-МА-ПМ_С. Крім того, ймовірно захоплення адсорбційними шарами низькомолекулярних *трет*-бутоксильних радикалів, які утворюються у водній фазі. На підставі експериментальних даних було визначено порядок реакції полімеризації стиролу по О-МА-ПМ_С, який є близьким до 1. Такі особливості дають змогу характеризувати цей процес емульсійної полімеризації у рамках теорії Медведєва [6].

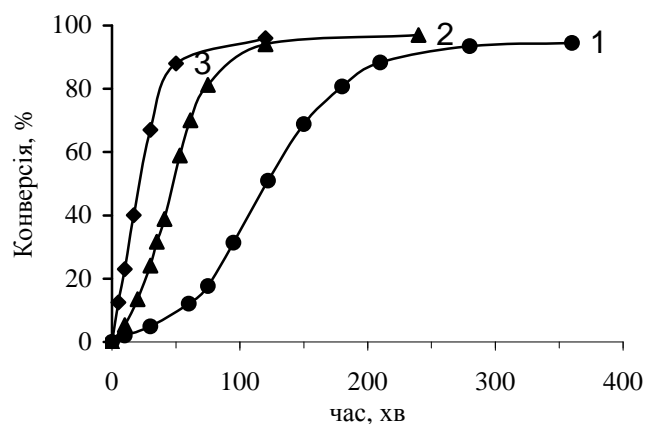


Рис. 1. Кінетичні криві емульсійної полімеризації стиролу за температури 343 К, об'ємного співвідношення олео- і водної фаз, як 1:9, в присутності кополімеру О-МА-ПМ_С залежно від його концентрації у водній фазі: 1 – 1 %; 2 – 2 %; 3 – 3 %

Тоді рівняння швидкості емульсійної полімеризації стиролу можна подати рівнянням

$$W \sim k [I]^n [E]^m [M]^l,$$

де n , m і l – порядки відповідно за ініціатором I , емульгатором E та мономером M . У нашому випадку $W \sim k [O-MA-PM_C]^{n+m} [стирол]$, де $n+m=1$.

При цьому середньов'язкісна молекулярна маса латексного полістиролу змінюється антибатно до концентрації емульгатора-ініціатора О-МА-ПМ_С (рис. 2), що не узгоджується з аналогічними залежностями в рамках теорії Сміта – Юарта – Юрженко [7]. Очевидно, що в умовах, коли О-МА-ПМ_С локалізований на міжфазній границі водна фаза - ПМЧ, а згодом в результаті реакцій рекомбінації макрорадикалів О-МА-ПМ_С і полістиролу, хімічно прищеплюється до поверхні частинки, ініціюючі первинні радикали утворюються в адсорбційних шарах ПМЧ. У цьому випадку кількість радикалів в одній частинці перевищує 1 і зростає симбатно до концентрації О-МА-ПМ_С на поверхні ПМЧ, що сприяє реакції обриву та зниженню молекулярної маси полістиролу.

Розмір ПМЧ рівномірно зростає протягом процесу полімеризації до конверсії 70–80 %, що, очевидно, пов'язано з постійною дифузєю стиролу в ПМЧ з крапель мономера до їх вичерпання (рис. 3).

Показано, що середньов'язкісна молекулярна маса полістиролу залишається постійною протягом періоду полімеризації від 20 до 85 % конверсії. Очевидно, така постійність молекулярної маси і незалежність її від розміру ПМЧ пов'язана з тим, що реакція полімеризації відбувається

переважно в поверхневих шарах частинки, де забезпечується постійна швидкість ініціювання, обриву і концентрації мономера.

Досліджено емульсійну полімеризацію стиролу за різних температур в інтервалі від 333 до 353 К.

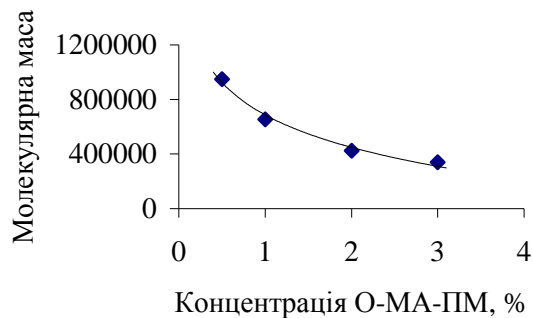


Рис. 2. Залежність середньов'язкісної молекулярної маси емульсійного полістиролу, одержаного за 343 К, співвідношення водна фаза-олеофаза, як 9:1, від концентрації емульгатора-ініціатора О-МА-ПМ_С

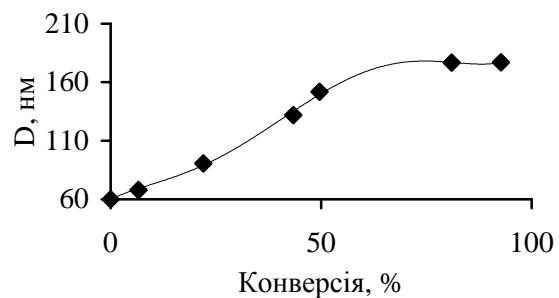


Рис. 3. Залежність розміру ПМЧ латексу від конверсії під час емульсійної полімеризації стиролу за 343 К, співвідношення водна фаза-олеофаза, як 9:1, концентрації О-МА-ПМ_С – 1 %

За залежністю Ареніуса розраховано енергію активації процесу в 1 % розчині О-МА-ПМ_С, яка дорівнює 51 кДж/моль. Слід зазначити, що енергія активації емульсійної полімеризації стиролу E_a в присутності поверхнево-активного поліпероксиду з дитретинними пероксидними фрагментами дорівнює 70 кДж/моль [7]. Таке порівняно низьке значення E_a в присутності О-МА-ПМ_С зумовлене нижчим значенням константи швидкості термолізу первинно-третинної пероксидної групи у складі О-МА-ПМ_С порівняно з дитретинною.

У таблиці наведені характеристики отриманих полістирольних латексів. Спостерігається закономірне зменшення діаметра частинок і зростання агрегативної стійкості латексів (зростання порогової швидкої коагуляції ПШК) за зростання концентрації емульгатора-ініціатора О-МА-ПМ_С.

Характеристика полістирольних латексів, одержаних в присутності О-МА-ПМ_С

[О-МА-М _С], %	T, К	Час, год	Конверсія, %	D _{част.} , нм	ПШК, моль/л
3	343	2	95	136	0,075
2	343	4	96	143	0,052
1	343	6	93	175	0,035
1	353	2	98	168	0,033
1	333	8	95	187	0,036

Висновок. Отже, показано, що поверхнево-активний пероксидовмісний кополімер О-МА-ПМ_С, одержаний на основі альтернантного бінарного октен-ко-малеїновий ангідрид, використаний як емульгатор-ініціатор емульсійної полімеризації стиролу, дає змогу одержати агрегативно стійкі латекси в інтервалі температур 333–353 К. Перебіг емульсійної полімеризації стиролу в присутності О-МА-ПМ_С можна розглядати в рамках теорії емульсійної полімеризації Медведєва.

1. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V., Seredyuk V., Bednarska O., Oduola K., Adler H., Puschke C., Pich A., Wagenknecht U. Polyperoxidic surfactants for interface modification and compatibilization of polymer colloidal systems. II. Design of compatibilizing layers// J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – Vol.76, №8. – P.1228–1239. 2. Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Ройтер Ю.В. Створення міжфазно-активних пероксидовмісних графт-кополімерів для компатибілізації сумішей поліолефінів: Доповіді НАН України. – 2001.– №5.– С. 132–135. 3. Самарик В.Я., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Стецишин Ю.Б., Варваренко С.М., Воронов С.А. Активація полімерної поверхні пероксидами: конструювання наночарів “прищепленням від” або “прищепленням до”: Доповіді НАН України. – 2004. – №4. – С. 136–141.

4. Будішевська О.Г., Миськова І.А., Воронов С.А., Васильєв В.П. Кінетика та особливості термічного розпаду поліпероксидів на основі кополімеру октену і малеїнового ангідриду // *Вопросы химии и химической технологии*. – Дніпропетровськ. – 2000. – № 5. – С. 91–96. 5. Нейман Р.Э., Варезников В.Н., Кирдеева А.П. и др. *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ*. – М., 1972. 6. Аскарів М.А., Рашидова С.Ш., Джалилов А.Т., Трубицька С.Н. Регулювання процесу радикальної полімеризації // *Изд. “ФАН” Узб. ССР. – Ташкент. – 1975*. 7. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдель Г.И. *Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки* // *Изд. “Химия”*. – 1975. – 287 с.

УДК 528.21

С.Є. Троценко, О.Р. Беднарська, В.С. Токарєв
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра органічної хімії

ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНОЇ ПОВЕРХНІ НА ТЕРМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ ПЕРОКСИДНИХ ГРУП ІММОБІЛІЗОВАНИХ ОЛІГОМЕРІВ

© Троценко С.Є., Беднарська О.Р., Токарєв В.С., 2006

Методом комплексного термічного аналізу досліджено термічну стабільність пероксидних груп поліфункціональних олігомерів у масі та іммобілізованих на мінеральній поверхні. Встановлено, що в результаті іммобілізації олігомерів на мінеральній поверхні відбувається диференціація пероксидних груп за термічною стабільністю, зумовленою їх різною віддаленістю від поверхні.

Thermal stability of the peroxide groups of multifunctional oligomers in bulk and those immobilized at the mineral surfaces has been investigated with the aid of complex thermal analysis. It has been established that immobilization of oligomers at the surface brings about differentiation of peroxide groups with respect to their thermal stability caused by differences in their distance from the surface.

Постановка проблеми. Як відомо, поверхнева модифікація мінеральних наповнювачів поліфункціональними високомолекулярними сполуками є ефективним інструментом впливу на фізико-хімічні характеристики твердої поверхні. При цьому також досягається локалізація на дисперсній поверхні реакційних груп, що уможливорює проводити прищеплювальну полімеризацію, ініційовану з поверхні, або прищеплювати до поверхні макромолекули готових полімерів. Залежно від природи поверхні та модифікатора іммобілізація поліфункціональних олігомерів досягається в результаті як лєнґмюрівської взаємодії, так і хемосорбції. Це, своєю чергою, може істотно змінювати реакційну здатність функціональних груп, іммобілізованих на поверхні, і в такий спосіб впливати на умови проведення реакцій.

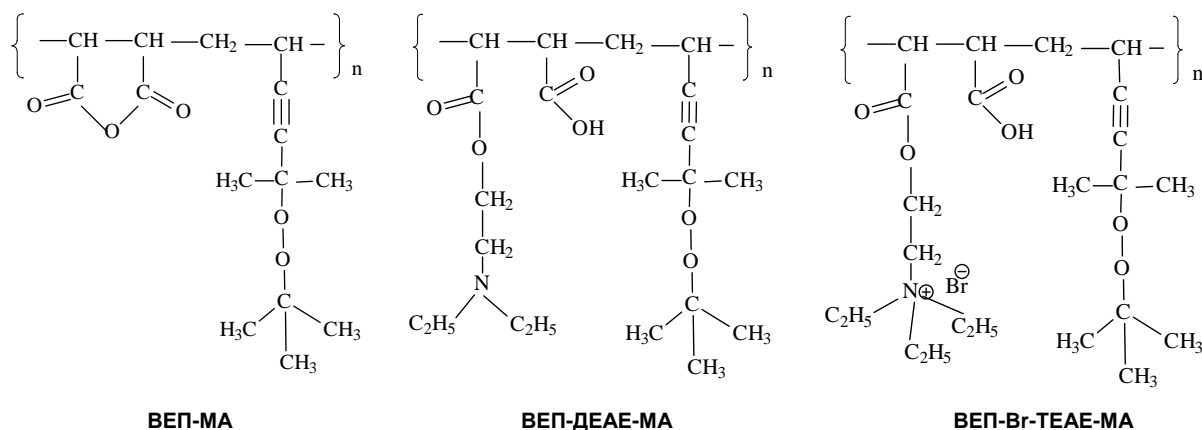


Рис. 1. Структура поліфункціональних олігомерів