

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.

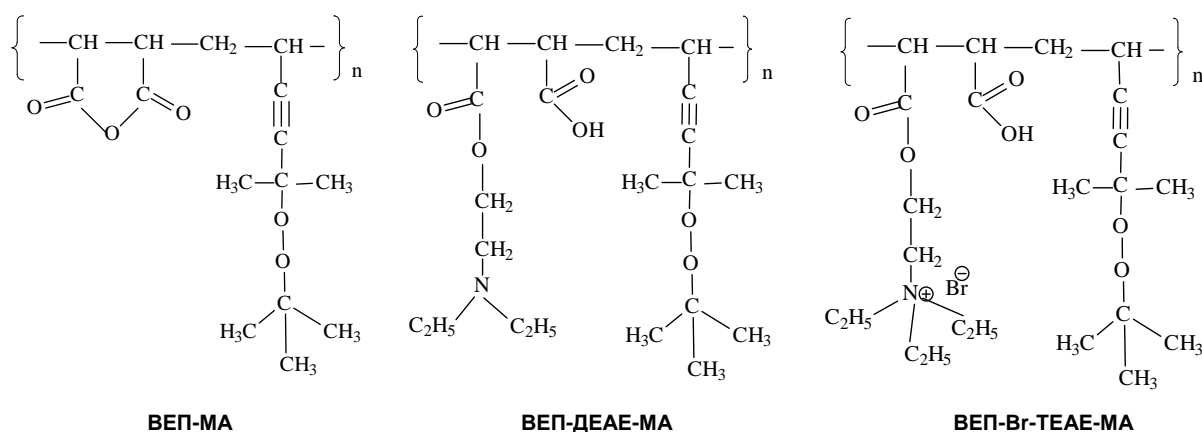


Рис. 1. Структура поліфункціональних олігомерів

Для дослідження цього ефекту використовували синтезовані нами реакційні олігомерні сполуки, які містять у своїй структурі ланки пероксидного мономеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП), малеїнового ангідриду (МА), 2-(N,N-діетиламін)етил моноmaleїнату (ДЕАЕ-МА) або бромистого 2-(N,N,N-триетиламоній)етил моноmaleїнату (BrTEAE-МА). Структури досліджуваних реакційних олігомерів показані на рис. 1, а їх характеристики наведено в табл. 1.

Як мінеральні наповнювачі були використані оксид цинку, оксид алюмінію, діоксид титану та діоксид силіцію з характеристиками, наведеними в табл. 2.

Таблиця 1

Характеристика поліфункціональних олігомерів

Олігомер	[η] ацетон	[η] хлороф.	[η] етанол	M _n	Елементний аналіз			[ВЕП], %	[МА], %
					%N	%C	%H		
ВЕП-МА	0.11	0.07		7200	-	63.17	7.04	52	48
ВЕП-ДЕАЕ-МА		0,04	0,15	10735	3.61	61.50	9.01	34,88	-
ВЕП-BrTEAE-МА		0,05	0,17	14550	3.53	60,10	9.00	25,73	-

Таблиця 2

Характеристика мінеральних дисперсних поверхонь

Зразок	pH водної суспензії	Питома поверхня, м ² /г	Масова частка вологи, %	Концентрація поверхневих гідроксильних груп, ммоль/г
A-90	4,8	82		0,176
A-175	5,6	133	2,13	0,8
A-300	4,0	249	2,08	0,88
ZnO	7.7	1.70	1,65	—*
TiO ₂	7.0	1.87	1,85	—*
Al ₂ O ₃	7.2	0.11	0,65	—*

* Цей параметр не визначався.

Порівняння термічної стійкості пероксидних груп поліфункціональних олігомерів проводили методом комплексного термічного аналізу на приладі "Derivatograph Q-1500 D". Спочатку досліджували термічний розклад зразка оліго-ВЕП в масі. Як показує аналіз кривих комплексного термічного аналізу, в досліджуваних зразках під час нагрівання спостерігається втрата маси, що супроводжується виділенням тепла. Цей процес трактується як розклад пероксидних груп, оскільки відомо [1], що розклад дитретинних пероксидних фрагментів ВЕП є екзотермічним процесом, який перебігає з виділенням ацетону та трет-бутилового спирту. В досліджуваних умовах саме утворення цих та інших газоподібних продуктів зумовлює втрату маси зразків олігомерів і модифікованих ними наповнювачів. Криві ДТА, зняті під час нагрівання в масі зразків олігомерів: оліго-ВЕП, ВЕП-МА, ВЕП-ДЕАЕ-МА та ВЕП-BrTEAE-МА (показано на рис. 2, а).

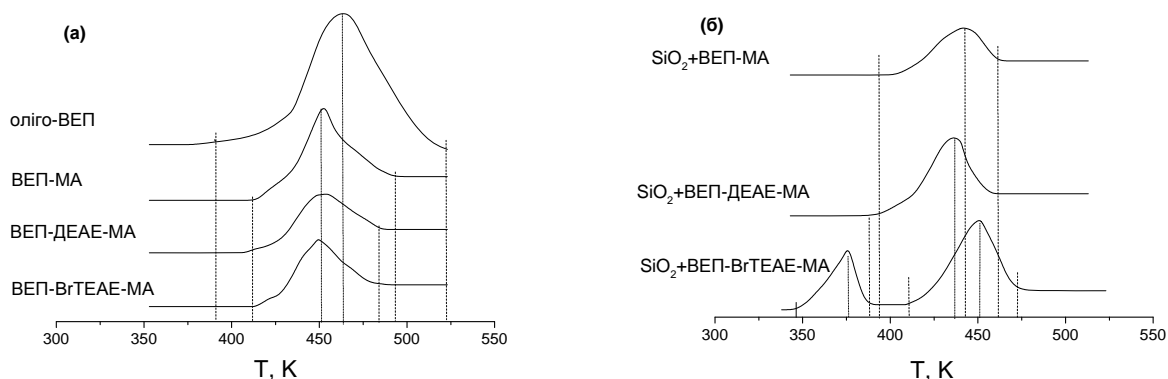


Рис. 2. Диференційні термічні криві (DTA) зразків поліфункціональних олігомерів в масі (а) та на поверхні аеросилу (б)

Як зрозуміло з одержаних кривих ДТА, розклад оліго-ВЕР перебігає в інтервалі температур 390–520 К з максимумом швидкості за температури 460 К. Ведення в полімерний ланцюг ланок МА приводить до зміни температурної області перебігу реакції розкладу, а саме: 415–490 К з максимумом за температури 450 К. Подальше введення у полімерний ланцюг фрагментів третинного (ВЕР-ДЕАЕ-МА) або четвертинного (ВЕР-ВrTEAE-МА) аміну не має істотного впливу на термічну стійкість пероксидних груп.

Модифікація мінеральної поверхні досліджуваними поліфункціональними олігомерами дає змогу локалізувати на ній реакційноздатні пероксидні фрагменти. У зв'язку з цим цікаво дослідити вплив поверхні на термічну стійкість пероксидних груп. Для цього були приготовлені зразки аеросилу (А-175) з локалізованими на поверхні досліджуваними поліфункціональними олігомерами. Криві ДТА цих зразків показано на рис. 2, б.

Як бачимо з рис. 2, б, під час локалізації олігомерів ВЕР-МА та ВЕР-ДЕАЕ-МА на поверхні аеросилу ефективний розклад пероксидних фрагментів відбувається в інтервалі температур 390–465 К та 385–465 К з максимумами за температур 440 та 435 К відповідно. У разі локалізації на поверхні аеросилу олігомеру ВЕР-ВrTEAE-МА мають місце два екзотермічні піки, що лежать в діапазоні температур 345–385 К та 410–475 К з максимумами відповідно за температур 375 та 450 К.

З метою вивчення впливу природи субстрату та розвиненої поверхні на термічну стійкість пероксидних груп іммобілізованих олігомерів вони були адсорбовані на поверхнях оксиду цинку, діоксиду титану, оксиду алюмінію, а також аеросилів з різною питомою поверхнею (А-90, А-175, А-300). Термічну стійкість іммобілізованих на поверхні дитретинних пероксидних фрагментів досліджено методом комплексного термічного аналізу. Одержані на основі кривих втрати маси зразків (TG), залежності швидкості цього процесу від температури показано на рис. 3.

Як бачимо з рис. 3, а, відчутна втрата маси зразків з локалізованими на поверхні А-175 ВЕР-МА та ВЕР-ДЕАЕ-МА відбувається в інтервалі температур 390–450 К з максимумом за 430 К. Аналогічна картина спостерігається при використанні аеросилу А-90 (рис. 3, б та 3, в) У випадку ж, коли на поверхні локалізована четвертинна сіль ВЕР-ДЕАЕ-МА, виявлено два піки втрати маси в інтервалах температур 350–410 К з максимумом за 380 К та 410–450 К – з максимумом за 430 К. Аналогічну картину можна також спостерігати під час локалізації ВЕР-МА на поверхні аеросилу А-300 (рис. 3, б). У випадку ж ВЕР-ДЕАЕ-МА на поверхні А-300 (рис. 3, в) має місце широкий пік швидкості втрати маси в інтервалі температур 370–450 К за максимуму 400 К.

Локалізація ВЕР-МА на поверхні оксиду цинку та діоксиду титану (рис. 3, б) та ВЕР-ДЕАЕ-МА на поверхні оксиду алюмінію (рис. 3, в) також приводить до утворення двох типів пероксидних фрагментів. Але якщо у випадку оксиду цинку та оксиду алюмінію істотних змін в температурному діапазоні перебігу реакції (порівняно з діоксидом силіцію) не спостерігається, то у випадку діоксиду титану має місце частковий зсув цих параметрів у бік зниження температур: 330–370 К та 370–410 К за максимумів при 350 та 390 К відповідно.

З огляду на хімічну будову пероксидних коолігомерів та природу адсорбентів і реакційну здатність функціональних груп на їх поверхні досліджені системи за типом зв'язків між адсорбатом і субстратом можна поділити на 3 групи. До першої відносяться ВЕР-МА на поверхні аеросилу та оксиду титану, для яких характерна адсорбційна взаємодія за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Для другої групи, куди відносяться ВЕР-ДЕАЕ-МА та ВЕР-ДЕАЕ-МА на тих самих адсорбентах, поряд із зазначеною взаємодією, можна очікувати ще й утворення донорно-акцепторних зв'язків. Зрештою, у випадку оксидів цинку й алюмінію, що мають лужні центри на поверхні, можлива хімічна взаємодія з ВЕР-МА з утворенням іонних зв'язків.

Визначені величини адсорбції олігомерів на вказаних адсорбентах свідчать про те, що сегменти їх макромолекул розташовані на поверхні у вигляді послідовностей “ешелонів”, “петель” і “хвостів”. Це зумовлює диференціацію пероксидних груп за їх віддаленістю від поверхні, а відтак за їх термічною стабільністю. Пероксидні групи, що знаходяться в “ешелонах”, розташовані у безпосередній близькості до поверхні і тому мають понижено термічну стабільність. Пероксидні групи, які знаходяться у “петлях” і “хвостах”, піддаються меншому впливу поверхні внаслідок більшої віддаленості, відповідно є стійкішими, ніж ті, що є в “ешелонах”.

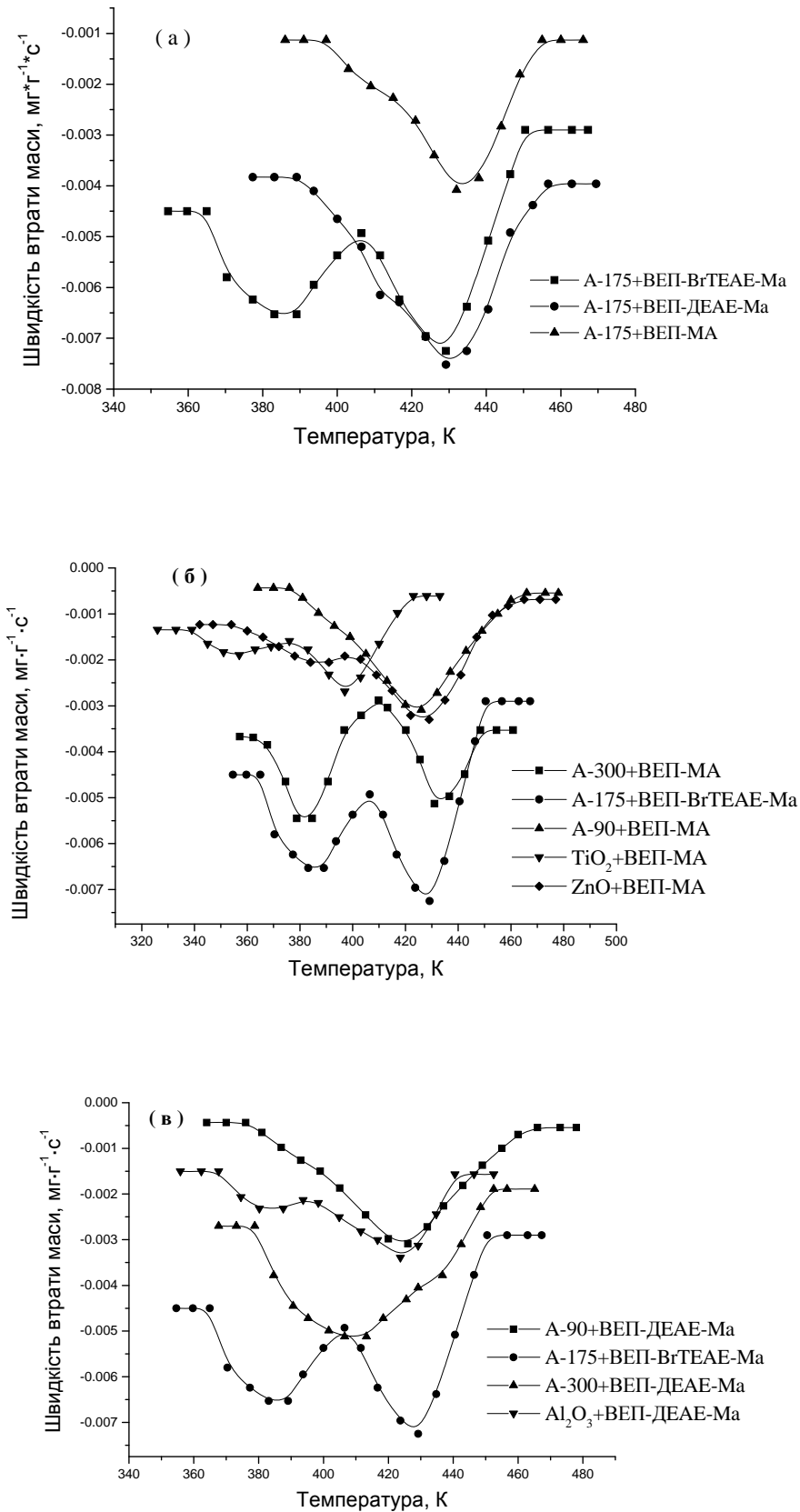


Рис. 3. Залежності швидкості втрати маси зразків від температури за термічного розкладу пероксидних коолігомерів:
 а – на аеросилі А-175; б – ВЕП-МА на аеросилі, оксидах цинку та титану;
 в – ВЕП-ДЕАЕ-МА на аеросилі та оксиді алюмінію

Наявність різних за стабільністю –О–О– груп виявляється, як поява двох піків або широкого невідрозрішеного піка на кривих швидкості втрати маси зразків адсорбентів з іммобілізованими пероксидними олігомерами. Співвідношення між цими групами визначається величиною адсорбції і силою взаємодії макромолекул олігомеру з субстратом. Чим менша величина питомої адсорбції і сильніша взаємодія олігомеру, тим більша частка сегментів макромолекул знаходиться в “ешелонах” і тим більший вплив на стійкість пероксидних груп виявляє поверхня, і навпаки.

Підсумовуючи проведені дослідження, можна зробити такі висновки. Порівняно з гомополімером ВЕП наявність ланок малеїнового ангідриду в коолімері ВЕП-МА призводить до пониження термічної стійкості пероксидних груп. Введення в структуру полімерного ланцюга фрагментів третинного або четвертинного аміну практично на стабільність –О–О– груп не впливає. Іммобілізація коолімерів на мінеральній поверхні викликає диференціацію пероксидних груп за термічною стабільністю, зумовлену їх різною віддаленістю від поверхні, що чітко спостерігається на кривих швидкості втрати маси, як поява двох або одного широкого піків, а також супроводжується зниженням температурного інтервалу їх ефективного розпаду.

Експериментальна частина. Коолімер ВЕП-МА одержували радикальною кополімеризацією малеїнового ангідриду і 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну в ацетоновому розчині за температури 333 К в присутності пероксиду бензоїлу як ініціатора полімеризації [2]. Олігомер висаджували гексаном і двічі переосаджували з ацетонового розчину гексаном. Характеристика олігомеру подана в табл. 1.

Коолімер ВЕП-ДЕЕА-МА одержаний шляхом полімераналогічних перетворень ВЕП-МА за його взаємодії з діетиламіноетанолом за температури 333 К в ацетоновому розчині протягом 6 годин. Олігомер висаджували толуолом, а потім двічі переосаджували з ацетонового розчину толуолом. Характеристика олігомеру подана в табл. 1.

Коолімер ВЕП-BrTEAE-Ма отримували взаємодією ВЕП-ДЕАЕ-Ма з брометаном у розчині етанолу протягом 1 години за температури 333 К. Олігомер висаджували толуолом, а потім двічі переосаджували толуолом із спиртового розчину. Характеристика олігомеру подана в табл. 1.

Аеросили А-90, А-175, А-300 і оксиди цинку, алюмінію та титану використовувалися промислові, і їх характеристики подано в табл. 2.

Адсорбцію поліфункціональних коолімерів на мінеральній поверхні проводили після попереднього роздиспергування адсорбенту у відповідному розчиннику на механічному диспергаторі протягом 10 хв при 10^3 об·хв⁻¹. Адсорбцію ВЕП-МА, ВЕП-ДЕАЕ-МА та ВЕП-BrTEAE-МА здійснювали з розчинів у діоксані та етанолі за кімнатної температури при співвідношенні твердої та рідкої фаз 1 : 10 та перемішуванні (400 об·хв⁻¹). Після завершення процесу адсорбції оксиди відділяли центрифугуванням, двічі промивали ацетоном і сушили до постійної маси.

Середньочисельну молекулярну масу синтезованих коолімерів визначали методом гелепроникної хроматографії.

Комплексний термічний аналіз проведено на приладі “Derivatograf Q-1500D” в інтервалі температур 293–523 °С за швидкості нагрівання 5 К·хв⁻¹ та швидкості реєструючої стрічки 5 мм·хв⁻¹.

1. Ван-Чин-Сян Ю.Я., Долбнева Т.Н., Васильев В.П. Термодинамические свойства диметилвинилэтинилкарбинола и его производных // Ж. физ. химии. – 1982. – Т. 56, № 11. – С. 2833–2834.
2. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // Высокомолекул. соед. Сер. А.– 1983.– Т. 25, № 5.– С. 997–1064.