

О.Г. Будішевська, В.В. Кочубей, С.А. Воронов, І.А. Миськова, В.П. Васильєв
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 Інститут хімії і хімічних технологій,

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ КОПОЛІМЕРУ ОКТЕН-КО-МАЛЕЇНОВИЙ АНГІДРИД-КО-*трет* – БУТИЛПЕРОКСИМЕТИЛМАЛЕЇНАТУ У КОНДЕНСОВАНІЙ ФАЗІ

© Будішевська О.Г., Кочубей В.В., Воронов С.А., Миськова І.А., Васильєв В.П., 2005

Досліджено термічний розклад пероксидвмісного кополімеру октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнату у конденсованій фазі. Проведено порівняльний аналіз кінетичних параметрів термолізу в інертній атмосфері у присутності кисню, а також у розчині.

We had researched thermolysis of copolymer octene-co-maleic anhydride-co-tert-butylperoxymethylmaleinate, which contains peroxide groups, in condensed phase. We compared the kinetic characteristics of thermolysis in atmosphere of inertness gas, with presence of oxygen, and also in solution.

Постановка проблеми і аналіз останніх досліджень. Властивості таких полімерних композиційних матеріалів, як наповнені полімери, полімерні дисперсії, а також полімерні суміші та латекси, які є системами з високорозвиненою міжфазною поверхнею, визначаються структурою міжфазних шарів. У багатьох роботах показано можливість модифікації міжфазної поверхні в означених системах з метою покращення техніко-експлуатаційних показників і створення нових матеріалів за допомогою пероксидвмісних полімерних модифікаторів [1–3].

Пероксидвмісні кополімери октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-*трет*-бутилпероксиметилмалеїнат (Окт-МА-ТБПММ) були використані для модифікації міжфазних полімерних і мінеральних поверхонь [4, 5]. Наявність у макромолекулі кополімеру Окт-МА-ТБПММ первинно-третинного пероксидного фрагменту забезпечує генерування вільних радикалів, яке зумовлює на міжфазній поверхні такі елементарні реакції, як передача ланцюга, рекомбінація, що призводять до прищеплення макроланцюгів пероксидвмісного кополімеру до полімерної поверхні. Пероксидація міжфазної поверхні дає можливість змінювати фізико-механічні характеристики полімерних матеріалів або у наступному проводити модифікацію поверхні прищепленням “від” мономерами або іншими речовинами.

Кополімер Окт-МА-ТБПММ (схема 1), синтезований шляхом полімераналогічних перетворень бінарного альтернатного кополімеру октен-ко-малеїновий ангідрид (Окт-МА), а саме ацілюванням ним *трет*-бутилпероксиметанолу.

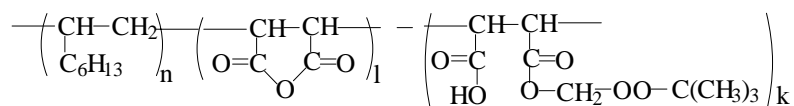


Схема 1

Використання Окт-МА-ТБПММ для модифікації поверхонь потребує дослідження термічної стійкості кополімеру.

Метою роботи є визначення особливостей термолізу пероксидного фрагменту в конденсованій фазі. З цією метою були проведені термогравіметричні та диференційно-термічні дослідження термічної стійкості сухого зразку Окт-МА-ТБПММ в атмосфері азоту та у присутності кисню. Дані досліджень порівнювали з аналогічними даними дослідження термолізу Окт-МА-ТБПММ у розчині 1,4-діоксану.

Експериментальна частина. Термічну стійкість пероксидвмісного кополімеру досліджували термогравіметричним та диференційно-термічним методом на дериватографі Q-1500 системи Паулік–Паулік–Ердей. Сухі зразки кополімеру аналізували у динамічному режимі в атмосфері азоту, а також в атмосфері кисню. Маса зразка становила 300 мг, швидкість нагрівання дорівнювала $0,6^\circ/\text{хв}$; чутливість за шкалою диференційно-термічного аналізу (ДТА) – 100 мкВ, за термогравіметричною шкалою (ТГ) – 100 мг, за диференційною термогравіметричною шкалою (ДТГ) – 250 мкВ. Еталонною речовиною служив діоксид алюмінію.

Кополімер Окт-МА-ТБПММ синтезували ацилюванням *трет*-бутилпероксиметанолу кополімером октен-ко-малеїновий ангідрид і очищали згідно з методикою [4, 5].

Вміст ланок малеїнового ангідриду у вихідному кополімері октен-ко-малеїновий ангідрид визначали зворотним рН-метричним титруванням [6] та аніліновим методом [6].

Вміст ланок *трет*-бутилпероксиметилмалеїнату у Окт-МА-ТБПММ визначали хроматографічним методом за кількістю продуктів повного термічного розпаду пероксидвмісного фрагменту *трет*-бутилпероксиметилмалеїнату (ацетону і *трет*-бутилового спирту) та підтверджували йодометричним методом [7].

Для дослідження термолізу у розчині зразок Окт-МА-ТБПММ розчиняли у 1,4-діоксані разом з 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (іонолом). Іонол вводили для запобігання реакції індукваного розкладу і створення умов перебігу реакції мономолекулярного гомолізу пероксидної групи. Кількість іонолу була еквівалентна кількості пероксидних груп у кополімері. Концентрація Окт-МА-ТБПММ у розчині 1,4-діоксану дорівнювала 8,9 %. Розчини поміщали в ампули, багаторазово дегазували продувкою аргоном, запаювали і термостатували за 383–423 К.

Низькомолекулярні продукти термолізу пероксидних груп кополімеру Окт-МА-ТБПММ у розчині 1,4-діоксану: формальдегід, ацетон та *трет*-бутиловий спирт ідентифікували хроматографічно за допомогою газорідинного хроматографа Селміхром-1 в ізотермічному режимі за температур: в термостаті – 299 К, в випарнику – 396 К, в детекторі – 391 К.

Кінетику термолізу пероксидних груп у розчині 1,4-діоксану контролювали за кількістю низькомолекулярних продуктів розпаду – пропанону та 2-метил-2-пропанолу, яку визначали хроматографічно за допомогою газорідинного хроматографа Селміхром-1.

Кількість діоксиду вуглецю визначали, використовуючи його поглинання сорбентом аскаритом за умов термолізу зразка Окт-МА-ТБПММ у кварцевій трубці за температури 373К, в тоці аргону зі швидкістю $0,4 \text{ см}^3/\text{с}$.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу (рис. 1) зразки починають втрачати масу за 315 К. Інтенсивна втрата маси зразка в атмосфері азоту діапазону області температур 359–411 К, а у присутності кисню – температурному інтервалу 371–423 К. Процес інтенсивного розкладу зразка в присутності кисню зміщений у діапазон вищих температур. За даними диференційного термогравіметричного аналізу максимальна швидкість інтенсивної втрати маси зразка в атмосфері азоту відповідає температурі 379 К, а в присутності кисню – вищій температурі, яка дорівнює 398К.

Термічний розклад зразків кополімеру Окт-МА-ТБПММ супроводжується яскраво вираженим екзотермічним ефектом на кривих диференційно-термічного аналізу ДТА.

Інтенсивна втрата маси у вказаних температурних інтервалах зумовлена термічним розпадом первинно-третинного пероксидного зв'язку у ланці *трет*-бутилпероксиметилмалеїнату, що супроводжується виділенням летких продуктів

Для підтвердження відповідності ділянки інтенсивної втрати маси на кривій ТГ (рис. 1, криві 1 і 2) і екзоэффекту саме реакціям термолізу пероксидної групи у дослідженому кополімері були проведені дериватографічні дослідження вихідного непероксидного бінарного кополімеру Окт-МА.

Зразок Окт-МА досліджували в аналогічних умовах. У температурному інтервалі 356–423К на кривій ТГ не спостерігається інтенсивної втрати маси, а на кривій ДТА відсутній екзотермічний ефект, характерний для розкладу пероксидних груп.

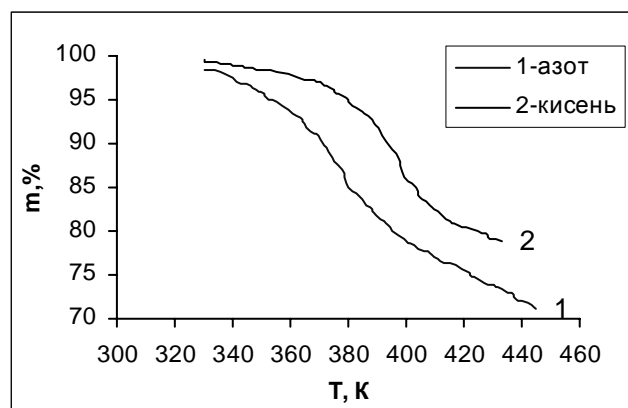


Рис. 1. Термогравіметричні криві (ТГ) зразків кополімеру Окт-МА-ТБПММ: 1 – в атмосфері азоту, 2 – в атмосфері повітря

Раніше проведені дослідження термолізу кополімеру Окт-МА-ТБПММ в розчині 1,4-діоксану показали наявність у газоподібних (за умов проведення хроматографічного аналізу) продуктах термолізу ацетону, *трет*-бутилового спирту, а також формальдегіду та діоксиду вуглецю. Це дозволило зробити висновок, що термічний розпад відбувається за схемою 2.

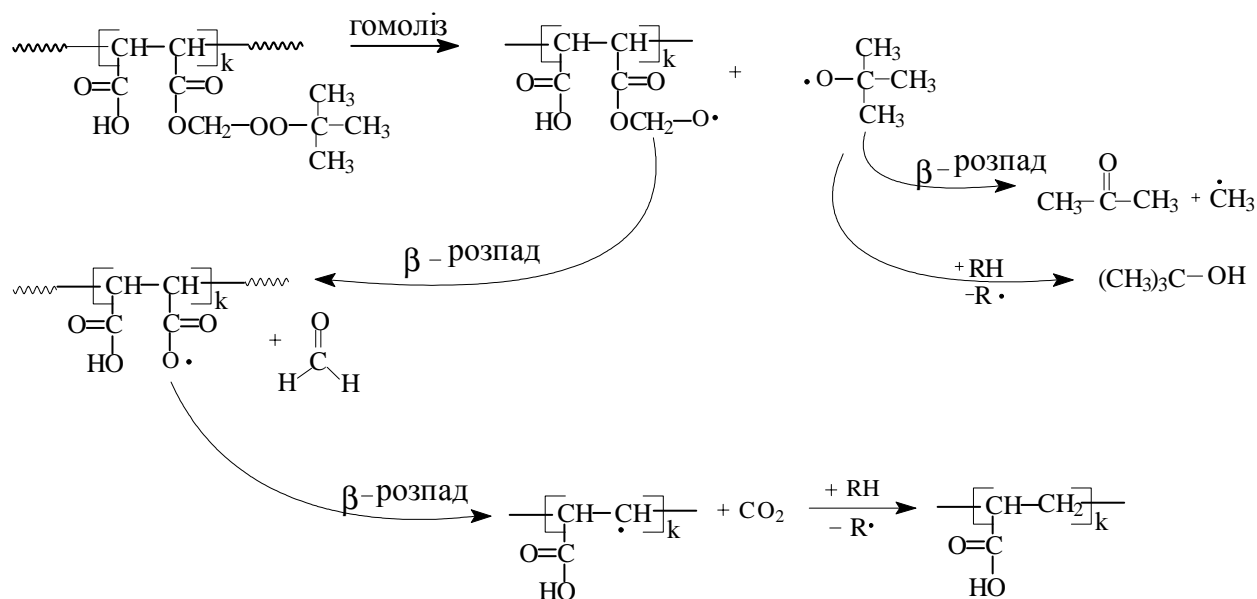


Схема 2. Термоліз кополімеру Окт-МА-ТБПММ у розчині 1,4-діоксану у присутності іонулу

Беручи до уваги наведену схему розпаду пероксидного фрагменту кополімеру Окт-МА-ТБПММ зроблено припущення, що основна втрата маси зразків під час термогравіметричних досліджень зумовлена виділенням летких, за умов виконання цих досліджень, продуктів: ацетону, *трет*-бутилового спирту, діоксиду вуглецю та формальдегіду. У табл. 1 наведено значення теоретичної втрати маси зразків, розраховані згідно з схемою 1, які задовільно збігаються із експериментальними значеннями. Це підтверджує коректність наведеної схеми термолізу Окт-МА-ТБПММ.

За даними термогравіметричного аналізу розраховані кінетичні параметри процесу термолізу Окт-МА-ТБПММ, які наведено у табл. 2. Розрахунок здійснювали за методикою [8, 9] із

застосуванням програмного пакету MathCAD-7,0 на базі модифікованого кінетичного рівняння в комплексі з методом найменших квадратів:

$$\left(\frac{dW}{W_k dt} \right) = \ln \frac{Z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln \left(1 - \frac{W}{W_k} \right), \quad (1)$$

де W – втрата маси зразка за температури T , визначена за кривою ТГ, мг; W_k – загальна втрата маси зразка на певній стадії, мг; T – абсолютна температура, К; E – енергія активації, кДж/моль; n – порядок реакції; Z – предекспоненційний множник, q – швидкість нагрівання зразка, град/с.

Таблиця 1

**Склад кополімеру Окт-МА-ТБПММ
та величина втрати маси зразків, знайдена термогравіметричними дослідженнями
за температур 359–423 К, зумовлена термолізом пероксидного фрагменту**

Склад кополімеру Окт-МА-ТБПММ			Теоретично розрахована втрата маси зразка Окт-МА-ТБПММ, мас. %	Втрата маси зразка Окт-МА-ТБПММ в атмосфері азоту, мас. %	Втрата маси зразка Окт-МА-ТБПММ в атмосфері повітря, мас. %
Вміст ланок октену, мас. %	Вміст ланок малеїнового ангідриду, мас. %	Вміст ланок <i>трет</i> -бутилпероксиметил малеїнату, мас. %			
48,9	32,8	18,3	15, 2	15,2	15,3

Ефективну константу швидкості розкладу розраховували за рівнянням Арреніуса:

$$K = Z e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Коректність визначення кінетичних параметрів підтверджували теоретичним розрахунком координат кривої ТГ за рівнянням:

$$W = W_k \left(1 - e^{-\frac{1}{1-n} \ln \left[1 - (1-n) \frac{ZRT^2 e^{\frac{E}{RT_s}}}{q(E+2RT)} \right]} \right) \quad (3)$$

Точність відтворення експериментальної кривої ТГ кривою, розрахованою за рівнянням (3), характеризувалась коефіцієнтом кореляції, який становив 0,999.

Таблиця 2

Кінетичні параметри термолізу пероксидного фрагменту Окт-МА-ТБПММ

Кінетичні параметри	У твердій фазі в атмосфері азоту	У твердій фазі в атмосфері повітря	У розчині 1,4-діоксану в атмосфері аргону
Температурний інтервал інтенсивної втрати маси, К	359–411 К	371–423 К	–
Температура макси-мальної швидкості втрати маси, К	379 К	398 К	–
Енергія активації E , кДж/моль	66	91	127
Предекспоненційний множник Z	$5,28 \cdot 10^5$	$2,75 \cdot 10^8$	$1,58 \cdot 10^{13}$
Порядок реакції n	1,19	1,02	1,00
Константа швидкості реакції при 383К	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	

З табл. 2 бачимо, що енергія активації термолізу у твердій фазі менша, ніж у розчині 1,4-діоксану. Це можна пояснити особливостями конформаційного стану кополімеру Окт-МА-ТБПММ у твердій фазі. За умов міжмолекулярної і внутрішньомолекулярної полярної і гідрофобно-гідрофобної взаємодії фрагментів полімерної молекули обмежується їх рухливість, що призводить до зниження ефективного значення енергії активації розпаду пероксидної групи. У таких умовах збільшується частка реакцій індукованого розпаду [10].

Експериментально визначено, що константа Хагінса для Окт-МА-ТБПММ у 1,4-діоксані дорівнює 0,42, а значення $a \approx 0,68$ [11]. Це дає підставу характеризувати 1,4-діоксан як “хороший” розчинник, а конформаційний стан макромолекул у розчині 1,4-діоксану як “розгорнутий”. Під час термолізу Окт-МА-ТБПММ у розчині “хорошого” розчинника 1,4-діоксану макромолекула знаходиться у “розгорнутому стані”, при цьому міжмолекулярна і внутрішньомолекулярна взаємодія майже не відбувається. Крім того, термоліз Окт-МА-ТБПММ у розчині 1,4-діоксану проводили у присутності іонулу, що у сукупності умов дало підставу стверджувати, що часткою бімолекулярного розпаду пероксидного фрагменту можна знехтувати. У зв'язку з цим було використано кінетичне рівняння першого порядку, а напівлогарифмічні анармофози розпаду пероксидної групи мали лінійний характер. Визначене значення константи швидкості реакції розпаду пероксидного фрагменту першого порядку у розчині 1,4-діоксану у присутності іонулу за температури 383 К – $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (табл. 2).

Порядок реакції n у твердій фазі має дробове значення більше від одиниці (табл. 2). Це свідчить про те, що кінетичні характеристики розкладу є ефективними величинами, які не належать до елементарних реакцій. Відхилення ефективного значення порядку реакції від одиниці можна пояснити ускладненням термолізу пероксидного кополімеру Окт-МА-ТБПММ у твердій фазі процесами індукованого розкладу.

Зміщення інтенсивної втрати маси зразка у діапазоні вищих температур у присутності кисню (табл. 2) та зменшення ефективного константи швидкості розкладу порівняно з результатами досліджень в атмосфері азоту можна пояснити інгібуючою дією кисню [12].

Висновки. Ефективні кінетичні параметри термолізу кополімеру Окт-МА-ТБПММ, одержані на основі термогравіметричних досліджень, свідчать про зниження енергії активації процесу і прискорення розкладу у твердій фазі на відміну від термолізу у хорошому розчиннику 1,4-діоксані. Порядок реакцій термолізу у твердій фазі свідчить про ускладнення процесу у твердій фазі реакціями індукованого розкладу порівняно з термолізом у хорошому розчиннику в присутності іонулу.

Втрата маси зразків Окт-МА-ТБПММ у температурному інтервалі 356–423 К збігається з теоретично розрахованою за запропонованою схемою розпаду, що підтверджує коректність цієї схеми.

1. Voronov S., Tokarev V., Samaryk V., Adler H., Wagenknecht U., Pötschke P. Design of interfacial layers of polymer colloidal systems using surface-active peroxide macroinitiators // 1st International Symposium on “Reactive Polymers in Inhomogenous Systems, in Melts and at Interfaces”. – Dresden, Germany, 2000. – С. L24.
2. Roiter Yu., Samaryk V., Nosova N., Varvarenko S., Pötschke P., Voronov S. Radikal Processes for the Creation of Compatibilizing Layers in Polyolefin Blends // Macromoleculuar Symposia. – 2001. – № 164. – С. 377–387.
3. Самарик В.Я., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Стецишин Ю.Б., Варваренко С.М. Активация полимерной поверхности полипероксидами: конструювання наношарів “прищепленням від” або “прищепленням до” // Доп. Нац. акад. наук України. – 2004. – № 4. – С. 136–141.
4. Заявка на патент України 20040705496. Спосіб одержання полімерних дисперсій / С.А. Воронов, О.Г. Будішевська, І.А. Миськова. – Від 7.07.04.
5. Миськова І.А., Воронов А.С., Кочубей В.В., Васильев В.П., Шафранська О.Т., Воронов С.А. Пероксидні макроініціатори – похідні кополімерів октенко-малеїновий ангідрид // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ, 2005. – № 1. – С. 92–96.
6. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 415 с.
7. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М.: Химия, 1978. – 308 с.
8. Липскис А.Л., Квинкис А.В., Липскене А.М., Мачюлис А.Н. Расчет кинетических параметров термической деструкции полимеров // Высокомолекул. соединения технологии. – 1976. – Т. (А)XVIII. – № 2. – С. 426–431.
9. Семеншин Д.И., Кочубей В.В., Борова О.Я., Возняк З.Р. // Координационная химия. – 2003. – Т. 29. – № 3. – С. 209–212.
10. Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Ройтер Ю.В. Про вплив конформації молекул поліпероксида на термоліз пероксидних груп // Доп. Нац. академії наук України. – 2002. – № 6. – С. 147–150.
11. Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. – М.: Химия, 1985. – 222 с.
12. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974. – 614 с.