

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 541.183; 648.746

Троценко С.Є., Шафранська О.Т., Воронов С.А.,
Беднарська О.Р., Токарев В.С.
ДУ "Львівська політехніка", кафедра ОХ

ВПЛИВ ПРИРОДИ СУБСТРАТУ НА ТЕРМІЧНУ СТІЙКОСТІ ПЕРОКСИДНИХ ГРУП СПІВПОЛІМЕРУ 5-ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ-5-МЕТИЛ-1-ГЕКСЕН-3-ІНУ І МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ

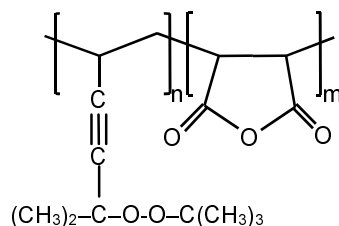
© Троценко С.Є., Шафранська О.Т., Воронов С.А., Беднарська О.Р., Токарев В.С., 2000

Методом комплексного термічного аналізу досліджено термічну стабільність пероксидних груп співполімеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну з малеїновим ангідридом, іммобілізованого на поверхні мінеральних наповнювачів, порівняно з термічною стійкістю цього співполімеру в масі. Встановлено, що полімерні субстрати практично не впливають на термічну стабільність пероксидних груп, окисли і карбонати металів дещо уповільнюють, а діоксид силіцію прискорює їх термічний розпад.

The peroxidic group thermal stability of copolymer of 5-tert-butylperoxy-5-methyl-1-hexene-3-yne immobilized at surfaces of mineral fillers has been investigated using the method of complex thermal analysis in comparison with that for this copolymer degraded in bulk. It was established that polymeric substrates do not practically affect the thermal stability of peroxidic groups, metal oxides and carbonates somewhat reduce a rate of their thermal decomposition while silica accelerates this.

Нами було встановлено [1], що пероксидна модифікація поверхні наповнювачів є ефективним інструментом для створення композиційних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями. Наявність на дисперсній поверхні груп, здатних до ініціювання радикальних процесів, дозволяє прищеплювати до поверхні дисперсних частинок макромолекул полімерну матрицю або формувати на поверхні частинок прищепленою полімеризацією мономерів компатибілізуючий полімерний шар безпосередньо під задану полімерну матрицю.

Пероксидна модифікація поверхні дисперсних частинок здійснюється іммобілізацією на ній поліфункціонального полімеру – співполімеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну і малеїнового ангідриду (ВЕР-МА), характеристика якого подана в табл. 1.



Таблиця 1

Характеристика співполімеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну і малеїнового ангідриду

Середньочисельна молекулярна маса	Характеристична в'язкість у ацетон, см ³ /г	Вміст активного кисню, %	Склад співполімеру	
			n	m
6900	0.08	4.3	49	51

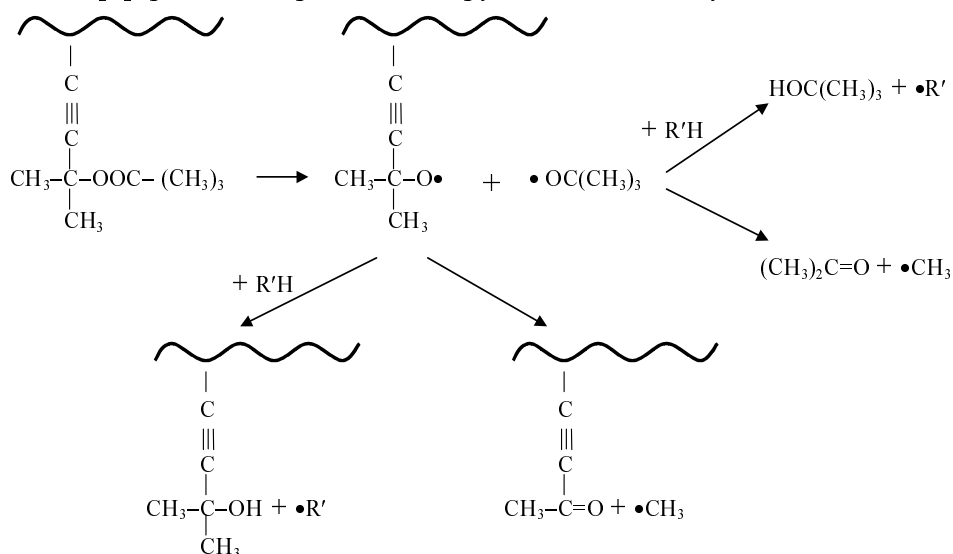
Залежно від природи поверхні іммобілізація на ній макромолекул ВЕП-МА досягається внаслідок Ленгмюровської взаємодії, а також можлива в результаті хемосорбції за рахунок іонобмінних реакцій або радикального прищеплення.

Адсорбційна взаємодія відбувається на частинках, які містять на своїй поверхні групи, інертні в хімічному сенсі до функціональних груп ВЕП-МА. Такі поверхні мають оксид кремнію, оксид титану та ін. Адсорбція ВЕП-МА на їх поверхні відбувається о основному завдяки Ленгмюровській взаємодії, можливе утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами поверхні та ангідридними групами макромолекули. Багатоцентрова взаємодія дозволяє макромолекулам співполімеру міцно утримуватися на поверхні.

Хемосорбція спостерігається на поверхнях з гідроксильними групами, здатними вступати у хімічну взаємодію з ангідридними групами ВЕП-МА. Такі гідроксильні групи з'являються на поверхні карбонату кальцію, оксиду алюмінію, оксиду цинку та ін. Іммобілізації ВЕП-МА на полімерних поверхнях, наприклад, латексних частинок досягається за рахунок перебігу процесів радикального прищеплення.

Для цілеспрямованого використання пероксидованих наповнювачів важливими є знання термічної стабільності пероксидних груп, локалізованих на поверхні, вплив природи поверхні на їх реакційну здатність.

Як відомо [2], розклад пероксидних груп ВЕП-МА відбувається за такою схемою:



При цьому трет-бутиловий спирт (ТБС) та ацетон утворюються тільки з трет-бутоксидного радикалу, тому їх загальна кількість еквімолярна кількості розкладених пероксидних груп. Це дозволяє розраховувати константи швидкості розкладу пероксидних груп за результатами термогравіметричних кривих зразків пероксидованих наповнювачів, одержаних комплексним термічним аналізом на прикладі “Derivatograph Q-1500 D”. Термічну стійкість зразків досліджували в інтервалі температур 293...523 К при швидкості нагрівання 5 град/хв та швидкості реєструючої стрічки 5 мм/хв.

Як показали дослідження, втрата маси для взірців спостерігається при температурі 393 і відбувається в інтервалі 393...493 К з виділенням теплоти і максимальною швидкістю при 453 К. Лише для модифікованого оксиду кремнію спостерігається початкова втрата маси при 373 К. Розклад відбувається в інтервалі температур 373...453 К з максимальною швидкістю при 423 К.

Таблиця 2

**Константи швидкості розкладу пероксидних груп ВЕП–МА в масі
та на поверхні за даними дериватографічного аналізу**

Природа поверхні	Температура, К	Константа швидкості розпаду $k \cdot 10^3, c^{-1}$
У масі	403	0,38
	413	0,96
	433	2,67
	443	5,44
ПВХ	425	0,98
	435	1,74
	445	2,91
	465	18,1
ПБА	421	0,99
	431	2,45
	442	3,12
	459	18,1
ПЕА	421	0,79
	442	1,79
	452	3,09
	462	5,43
SiO ₂	403	1,36
	413	2,88
	423	5,05
	443	7,99
CaCO ₃	458	2,31
	468	3,21
	478	5,21
	488	13,9
ZnO	409	0,079
	431	0,293
	442	1,09
	455	2,41
	465	6,43
Al ₂ O ₃	403	0,075
	413	0,110
	423	0,220
	433	0,740

З метою кількісної оцінки термічної стійкості пероксидних груп співполімеру ВЕП-МА проводили математичну обробку даних кривої (TG). В основу розрахунку закладено кінетичне рівняння першого порядку:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k\tau$$

де C_0 , C – вихідна і поточна концентрації пероксидних груп; τ – час розпаду; k – константа швидкості розпаду.

Розраховані за цим рівнянням константи швидкості розкладу пероксидних груп ВЕП-МА, іммобілізованого на різних поверхнях, порівняно з розкладом у масі, наведені у табл.2.

На основі одержаних результатів розраховані кінетичні характеристики гомолізу поліпероксида на різних поверхнях, які наведені у табл.3.

Таблиця 3

Кінетичні характеристики гомолізу ВЕП-МА при температурі 450 К

Природа поверхні	$k \cdot 10^3, \text{с}^{-1} *$	$E_a, \text{кДж/моль}$
У масі	7.86	94 ± 7
ПВХ	5.49	120 ± 14
ПБА	8.18	117 ± 19
CaCO_3	1.19	108 ± 21
ZnO	1.82	125 ± 10
Al_2O_3	1.82	109 ± 20
SiO_2	12.0	64 ± 12

* – значення констант розраховані за рівнянням Ареніуса.

Як видно з наведених результатів, у досліджуваному інтервалі температур досліджені субстрати за впливом на швидкість термічного розкладу пероксидних груп іммобілізованого ВЕП-МА можна умовно поділити на три групи:

- 1) полімерні субстрати практично не впливають на стабільність -O:O- групи;
- 2) оксиди і карбонати металів уповільнюють процес розкладу -O:O- групи;
- 3) оксид кремнію прискорює розклад -O:O- груп.

Енергії активації процесу розкладу -O:O- груп для двох перших груп знаходяться у межах (112 ± 11) кДж/моль і є значно меншими, ніж при розпаді поліпероксида у розчині $(150 \text{ кДж/моль})^2$. Зниження термічної стійкості -O:O- груп при іммобілізації пероксидного співполімеру ВЕП-МА на поверхні, може бути обумовлено обмеженою рухливістю іммобілізованих макромолекул або зниженням енергії -O:O- зв'язку за рахунок утворення хімічних зв'язків макромолекул пероксидного співполімеру з поверхневими групами наповнювача. Суттєве зниження енергії активації порівняно з розпадом у масі спостерігається тільки у випадку іммобілізації ВЕП-МА на поверхні SiO_2 .

1. Tokarev V., Voronov S., Seredyuk V., Kozar M., Bednarska O. // *Adsorbtion Sci. Technol.* 14 (4), 239, 1996. 2. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. *Heterofunctional Poliperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compounds.* Lviv: SU "LP". 1994. 85 p.