

Macromolecules. — 1997. — Vol. 30. — № 20. — P. 6034—6041. 4. Канищев О.С., Козум А.М., Гевусь О.І., Воронов С.А. // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. — 2002. — № 461. — С. 120—123. 5. Rosen M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. — New York: John Wiley & Sons, 1989. — P. 431. 6. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. *Сополимеризация*. — М.: ИЛ, 1953. — 266 с.

УДК 541.64

Н.Є. Мітіна, О.С. Заїченко, К.А. Раєвська
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ, ІНІЦІЙОВАНОЇ ОЛІГОПЕРОКСИДНИМИ МЕТАЛОКОМПЛЕКСАМИ

© Мітіна Н.Є., Заїченко О.С., Раєвська К.А., 2003

Досліджено процеси бінарної кополімеризації, ініційованої металокомплексами Купруму з лігандом на основі гетерофункціональних кополімерів *2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну*. У результаті координації мономера з катіоном металу макроініціатора, змінюється реакційна здатність мономера, що призводить до зміни констант кополімеризації. Показано, що використання таких ініціаторів дозволяє отримувати кополімери з регулярним чергуванням ланок у макромолекулярному ланцюгу.

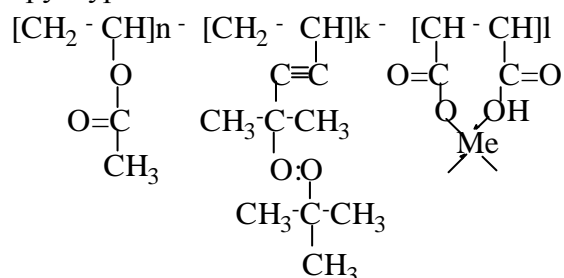
The processes of binary copolymerization initiated by copper metal bonded complexes with ligand on the basis of heterofunctional copolymers of *2-tert. butyl peroxy-2-methyl-5-hexene-3-ine* were investigated in this work. As a result of monomer coordination with metal cation the reactivity of monomer changes. That causes the changes of copolymerization constants. It was shown that the use of such initiators allows to obtain copolymers with regular alternation of links in macromolecular chain.

Постановка проблеми. Актуальною проблемою полімерної хімії є дослідження можливостей свідомого впливу на макро- і мікроструктуру та молекулярно-масові характеристики полімерів і кополімерів. Найбільш перспективним для досягнення цієї мети є спосіб, що дозволяє впливати на перебіг елементарних стадій процесу полімеризації. Це насамперед спосіб полімеризації в присутності сполук, здатних утворювати комплекси різної природи з мономерами та радикалами.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Використання металокомплексних ініціаторів дає можливість впливати на кінетичні та термодинамічні параметри елементарних стадій радикальної полімеризації [1—4]. У результаті такої контрольованої полімеризації отримані полімери із заданою молекулярною масою та з регулярним чергуванням функціональних ланок у кополімері. Використовуючи металокомплексні ініціатори, є можливість отримувати кополімери на основі мономерів, що відрізняються своєю активністю [3, 5, 6]. Описані в цих роботах процеси кополімеризації відбуваються в органічних розчинниках та при високих температурах (> 333 К).

Мета роботи. Дослідження особливостей процесу кополімеризації в розчині та в емульсії мономерів, що відрізняються своєю активністю (стирол та вінілацетат),

ініційованої олігопероксидними металокомплексами (ОМК) на основі кополімерів вінілацетату (ВА), малеїнового ангідриду (МАНГ) та 2-*трет.*бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) такої структури:



де $n = 20\%$, $k = 47\%$, $l = 33\%$

Кополімеризацію проводили у розчині або в емульсії. Кінетику полімеризації вивчали дилатометричним методом. З розчину кополімери висаджували гексаном, з емульсії — підкисленою НСІ водою ($\text{pH} = 3$). Полімеризацію проводили до 40 % конверсії. Від залишків мономера кополімери відмивали метиловим спиртом, отримані кополімери сушили до постійної ваги. Склад кополімерів розраховували за вмістом [С] та [Н], які визначали елементним аналізом [7]. Структуру кополімерів, що утворилася, підтверджували ІЧ-спектрами.

Була проведена кополімеризація вінілацетату (ВА) та стиролу (Ст) в розчині у присутності олігопероксидних металокомплексів. Для процесу полімеризація при $[\text{ВА}] = 50\%$ характерна наявність максимуму на кривій залежності швидкості кополімеризації від вихідної концентрації вінілацетату (рис. 1). Така залежність швидкості від складу мономерної суміші характерна для утворення комплексу між мономером та ініціатором (у нашому випадку, скоріш за все, це комплекс між вінілацетатом та ОМК). Відомо [1], що утворення комплексу вінілацетату з металвмісними сполуками підвищує його акцепторну здатність, що сприяє утворенню при кополімеризації кополімерів, де мономерні ланки чергуються між собою. На діаграмі складу кополімеру спостерігається досить рівномірне входження ланок ВА у кополімер при його збільшенні у мономерній суміші, хоча відомо [8], що при використанні ініціюючих систем, які нездатні утворювати комплекс з мономерами, при кополімеризації ВА зі Ст, отриманий кополімер “насичений” стиролом, незалежно від кількості ВА у мономерній суміші. Розраховані константи кополімеризації у органічному розчиннику становлять: $r_{\text{VA}} = 0,14$; $r_{\text{St}} = 8,5$. Літературні константи [8] кополімеризації стиролу з вінілацетатом, становлять $r_{\text{VA}} = 0,01$; $r_{\text{St}} = 55$ (а для кополімеризації цих мономерів у присутності комплексоутворювача: SnCl_4 — $r_{\text{VA}} = 0,015$; $r_{\text{St}} = 8,25$ [6], триацетилацетонату марганцю $r_{\text{VA}} = 0,01$; $r_{\text{St}} = 3,9$. [5]). У нашому випадку спостерігається збільшення константи кополімеризації для вінілацетату та зменшення — для стиролу.

Олігопероксидні металокомплекси є поверхнево-активними речовинами, здатними понижувати поверхневий натяг водних розчинів. Ці сполуки були використані для проведення емульсійної полімеризації вінілових мономерів [9]. Тому було доцільно вивчити процеси утворення кополімерів вінілацетату та стиролу під час вододисперсійної полімеризації. На рис. 2 показані кінетичні залежності процесу кополімеризації вінілацетату зі стиролом, де ініціатором є олігопероксидний металокомплекс міді та діаграма складу кополімеру. Видно, що закономірності процесу кополімеризації при вододисперсійній полімеризації аналогічні закономірностям розчинної кополімеризації, ініційованої ОМК. Константи емульсійної кополімеризації отримані за цими даними, становлять $r_{\text{VA}} = 0,09$; $r_{\text{St}} = 6,1$. Відмінність між константами для кополімеризації у розчині та емульсії можна

пояснити зміною топохімії процесу (або просто похибкою експерименту). На ІЧ-спектрах, отриманих кополімерів ВА-Ст спостерігається поява інтенсивної смуги у області 1736 cm^{-1} та 1665 cm^{-1} , характерної для валентних коливань карбонілу естерної ацетатної групи, інтенсивність цих смуг збільшується зі збільшенням вмісту ВА у кополімері.

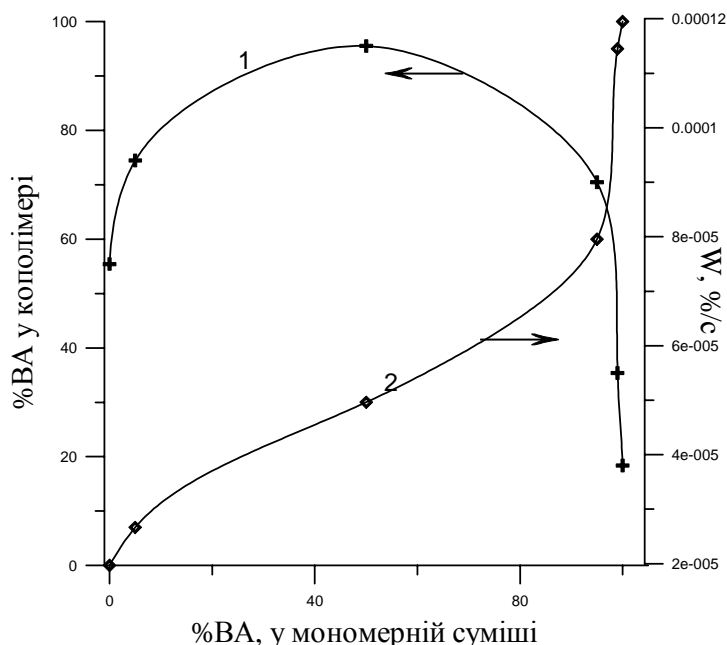


Рис. 1. Залежність швидкості кополімеризації у розчині вінілацетату + стиролу (1) та вмісту ланок вінілацетату у кополімері (2) від вихідної концентрації вінілацетату у мономерній суміші. ($T = 303\text{K}$, $[\text{мономерів}] = 2,4\text{ моль/л}$, розчинник — ацетон, $\text{ОМК з } [\text{Cu}^{2+}]_{\text{на ліганд}} = 0,85\%$; $[\text{ОМК}] = 3\%$ на мономери)

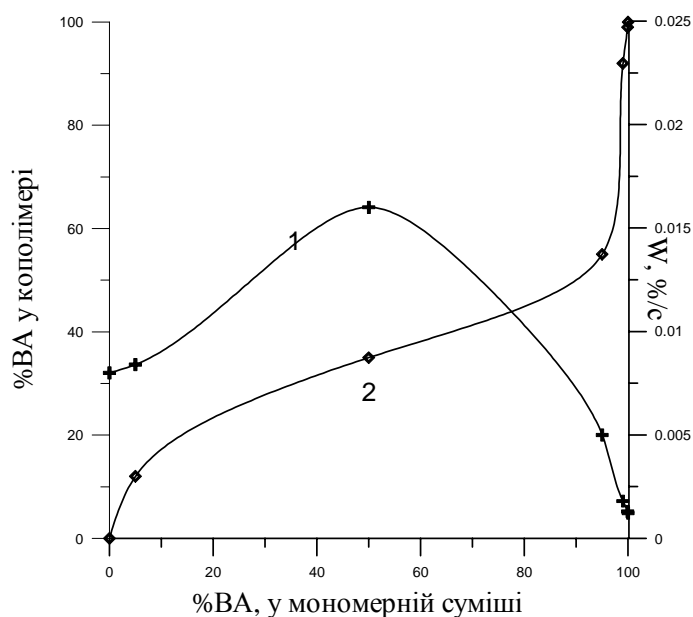


Рис. 2. Залежність швидкості кополімеризації у водні емульсії вінілацетату та стиролу (1) та вмісту ланок вінілацетату у готовому кополімері (2) від вихідної концентрації вінілацетату у мономерній суміші. ($T = 293\text{ K}$, $\text{ОМК з } [\text{Cu}^{2+}]_{\text{на ліганд}} = 0,85\%$; $[\text{ОМК}] = 3\%$ на мономери, співвідношення мономери: H_2O — фаза = 1:3)

**Характеристика процесу вододисперсійної кополімеризації ВА:Ст,
у присутності ОМК, вихідне співвідношення мономерів = 50 : 50 % мол.,
T_{пол} = 293 К, співвідношення мономеру : Н₂О — фаза = 1 : 3**

% ОМК на мономери	[Cu ²⁺] на ліганд, %	Вміст ланок у кополімері, %		Швидкість кополімеризації, %/с
		ВА	Ст	
0,75 %	0,85 %	20	80	$3,8 \times 10^{-3}$
1,5 %	0,85 %	28	72	$8,3 \times 10^{-3}$
3 %	0,85 %	35	65	$16,0 \times 10^{-3}$
3 %	0,15 %	22	78	$5,5 \times 10^{-3}$
3 %	0,06 %	16	84	$3,1 \times 10^{-3}$

Треба відзначити, що на швидкість кополімеризації ВА зі Ст в присутності ОМК та на склад кополімерів, що утворюються, впливає концентрація ОМК у системі та концентрація металу у ОМК (див. таблицю). Це також свідчить про утворення комплексу, в якому мономер координується з металом олігопероксидного металокомплексу.

Зміна констант кополімеризації, ініційованої олігопероксидними металокомплексами спостерігається і для іншої пари мономерів: метилметакрилат — стирол. Для процесу кополімеризації Ст з метилметакрилатом (ММА) так само, як і для кополімеризації вінілацетату зі стиролом є характерним екстремум на залежності швидкості кополімеризації від вмісту ММА. Склад отриманого кополімеру дуже близький до складу мономерної суміші. Розраховані константи кополімеризації становлять: $r_{MMA} = 1,09$; $r_{St} = 0,78$, а літературні константи [8] кополімеризації стиролу з метилметакрилатом становлять $r_{MMA} = 0,46$; $r_{St} = 0,52$. Можна сказати, що при таких константах кополімеризації процес наближається до ідеальної кополімеризації, коли склад мономеру залишається постійним аж до вичерпання мономерів з реакційної суміші.

Висновки. Показано, що олігопероксидний металокомплекс здатний створювати координаційні комплекси з мономерами, що призводить до зміни реакційної здатності останніх.

Роботу виконано за часткової фінансової підтримки Науково-технологічного центру в Україні, проект 1447.

1. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. — М.: Химия, 1987. — 256 с. 2. Громов В.Ф. Радикальная полимеризация акриламида и его производных в присутствии комплексообразующих солей // Успехи химии. — 1995. — Т. 64. — Вып. 1. — С. 93—104. 3. Yanborisov V.M., Talipov R.E., Movsumrade E.M., Egorov N.A., Kulieva R.V., Rejuta Sh.F. Complex Formation in the Polymerization of Acrylonitrile with Zinc Chlorid // Polymer Science. — Vol. A 42. — № 7. — 2000. — P. 765—773. 4. Smirnova L.A., Pastukhova N.V., Cherednik V.I., Ryabov A.V., Semchikov Yu.D. Dispersion Complex-Radical Copolymerization of Butyl Acrylate with Metacrylic Acid and Properties of the Resulting Copolymer // Polymer Science. — Vol. 42 (A. — № 6. — 2000. — P. 580—584. 5. Николаев Ф., Белогородская К, Дувакина Н. Механизм полимеризации и сополимеризации винильных мономеров в присутствии асасМе // Химическая технология, свойства и применения пластмасс: Сб. Ленингр. технол. ин-та. — 1979. — Вып. 2. — С. 11—25. 6. Заиченко А.С., Пучин В.А., Кучер Р.В. Возможность комплексно-радикальной сополимеризации винил-

ацетата с пероксидным мономером // Доклады Академии Наук Украинской ССР. — 1982. — № 8. — С. 34—37. 7. Горощева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1972. — С. 416. 8. Хем Д. Сополимеризация. — М.: Химия, 1971. — С. 616. 9. Заіченко О.С., Воронов С.А., Митина Н.С. Низькотемпературне ініціювання вододисперсійної полімеризації дитреталкілпероксидами // Доп. НАН України. — 1998. — № 9. — С. 152—157.

УДК 541.64:678.4:678.7

Р.О. Петріна, В.П. Новіков, В.І. Троцький
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра технології біологічно активних сполук,
 фармації та біотехнології

ОПТИМІЗАЦІЯ ФОРМУВАННЯ МІКРОСФЕР СТРУКТУРИ “ЯДРО—ОБОЛОНКА”

© Петріна Р.О., Новіков В.П., Троцький В.І., 2003

Проведено оптимізацію результатів експериментальних досліджень щодо складу мономерної суміші і умов формування полімерних мікросфер структури “ядро—оболонка”.

Optimization of results of experimental researches about both the composition of a monomeric admixture and conditions of formation of polymeric microspheres with structure “core—shell” was investigated.

Постановка проблеми. Однією з основних задач хімічної технології на сучасному етапі є створення нових високоефективних процесів і вдосконалення вже діючих. Досліджувати хіміко-технологічні проблеми можна за допомогою математичного моделювання, що базується на стратегії системного аналізу, суть якого зводиться до представлення процесу як складної ієрархічної системи з наступним якісним аналізом її структури [1].

Аналіз останніх досліджень. Як показали попередні дослідження, основними параметрами, які визначають кількісні і якісні характеристики процесу формування мікросфер структури “ядро—оболонка”, є розмір частинок D і коефіцієнт полідисперсності K [2, 3]. З технологічних вимог відомо, що розмір частинок повинен лежати в межах 1,0—1,2 мкм, а коефіцієнт полідисперсності має наближатись до одиниці. Підібрано умови проведення процесу, при яких параметри D і K є оптимальними.

Мета роботи. Провести оптимізацію результатів експериментальних досліджень, розглянувши розв’язання цієї задачі методами планування та оптимізації експерименту. Сформуванню відповідної форми таблиці із статистичною інформацією, одержаною експериментальним шляхом для кожного досліджуваного технологічного процесу зокрема. Обчисливши значення коефіцієнтів, побудувати статистичні моделі у вигляді рівняння регресії [4].

Основними факторами, що впливають на процес, є рН розчину (фактор x_1), температура t (фактор x_2), концентрація мономера C_m (фактор x_3) і концентрація ініціатора C_p