

УДК 541.64; 541.182

О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, В.С. Токарєв
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ПЕРОКСИДНА МОДИФІКАЦІЯ (МЕТ)АКРИЛАТНИХ ЛАТЕКСІВ

© Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Токарєв В.С., 2003

Досліджено процеси прищеплення пероксидовмісного кополімеру до поверхні частинок (мет)акрилатних латексів. Вивчено залежність процесу прищеплення від температури та природи латексу. Підтверджено формування латексних частинок з шаром хімічно зв'язаного пероксидного полімеру.

The processes of peroxide-containing polymer grafting onto the surface of (meth)acrylic latex particles were investigated. It was studied the dependence of grafting process on temperature and latex nature. The formation of latex particles containing chemically bonded layer of peroxidic polymer was justified.

Постановка проблеми. Полімерні пустотілі мікрочастинки (мікросфери) мають ряд корисних властивостей (низьку густину, оптичну непроникність, термоізоляційні властивості) і останнім часом знаходять все більше застосування в різних галузях, наприклад, у медицині (в системах доставлення ліків), в косметичній, лакофарбовій промисловості, як компоненти каталітичних систем, у виробництві композиційних матеріалів. Тому розробка методів одержання пустотілих полімерних мікросфер є важливим і актуальним завданням полімерної хімії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо декілька способів отримання пустотілих полімерних мікросфер [1, 2]. Так, в роботі [1] описано одержання полістирольних мікросфер суспензійною полімеризацією в краплях мономера в присутності гексадекану. Порожнини формуються в результаті розділення фаз полістиролу і гексадекану. Також органічні мікросфери можуть бути одержані при застосуванні неорганічних частинок як шаблонів [2].

Широко розповсюдженим методом є одержання латексів з частинками типу “ядро – оболонка” з подальшим видаленням полімеру ядра. Складність цього процесу, який залежить від великої кількості кінетичних, термодинамічних та колоїдно-хімічних факторів, призводить до того, що утворення реальної структури “ядро – оболонка” не завжди досягається. На кафедрі органічної хімії розроблено новий метод одержання латексів “ядро – оболонка” [3]. Основна відмінність його від відомих методів полягає у хімічній модифікації поверхні частинок латексу ядра пероксидовмісним поверхнево-активним кополімером (ПК), який при формуванні оболонки слугує макроініціатором. У результаті цього реакції ініціювання та росту ланцюга при полімеризації мономера оболонки локалізуються на поверхні частинок ядра, що різко зменшує ймовірність утворення вторинних частинок в об'ємі латексу та частинок з неправильною морфологією.

Мета роботи. Прищеплення ПК до поверхні частинок латексу ядра за рахунок розкладу наявних в ньому пероксидних груп та реакцій передачі ланцюга є важливою стадією одержання латексу типу “ядро – оболонка”. Тому метою цієї роботи було дослідження кінетичних закономірностей цього процесу та його вплив на властивості латексів.

Об'єктами дослідження були латекси на основі гомо- і кополімерів бутилакрилату (БА), метилметакрилату (ММА) та метакрилової кислоти (МАк), які здатні до реакцій гідролізу з утворенням водорозчинних продуктів, а відтак можуть бути в подальшому використані для формування порожнистих мікросфер. Латекси отримували шляхом емульсійної полімеризації при співвідношенні [мономер] : [вода] = 1:8.6. Ініціатор — персульфат амонію, емульгатор DOWFAX 2EP — 5 % на мономер, температура синтезу 343 К. Конверсію мономеру визначали гравіметрично, розмір латексних частинок (Dчаст.) — методом світлорозсіювання в плоскопаралельній кюветі при 4—5 довжинах хвиль світла від 420 до 620 нм за допомогою фотоколориметра ЛМФ-72М. Стійкість латексів до електроліту вивчали, визначаючи поріг швидкої коагуляції (ПШК) за “хвилинною мутністю” [4]. Поверхневий натяг на межі “латекс—повітря” визначався за методом максимального тиску в бульбашці на приладі ППНЛ (Івано-Франківськ). Характеристики одержаних латексів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристики вихідних латексів

№ з/п	Латексний полімер	с.з., %	Конверсія, %	pH	Dчаст., нм	Поверхневий натяг, мН/м	ПШК, ммоль/л
1	БА-МАк	10,2	98,1	3,3	110	61,3	30
2	ММА-МАк	10,3	99,0	3,7	110	57,1	250
3	ММА	10,2	98,1	3,8	105	59,1	70

Як пероксидовмісний модифікатор поверхні використовувався кополімер пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ) та малеїнового ангідриду (МА) (51 : 49 мол. %). Синтез цього кополімеру проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в ацетоні при 333 К у присутності пероксиду лаурилу, як ініціатора. ПМ—МА використовувався у вигляді 5%-го водного розчину калієвої солі (pH = 9,1). Прищеплення ПМ—МА проводилось у реакторі, оснащеному мішалкою і зворотним холодильником при температурі 343—365 К протягом 5—9 год. Кінетика прищеплення вивчалась так: в скляні ампули з реакційної маси відбирались проби об'ємом 8—10 мл і додавалось 1—2 мл 20 %-го розчину KCl, після цього ампули з латексом поміщали в холодильну камеру і витримували 15 год при T = 261К. Потім ампули розморожували при кімнатній температурі, центрифугували і проводили потенціометричне титрування серуму. Кількість неприщепленого ПМ—МА визначали за вмістом карбоксильних груп. Будувалась залежність вмісту ПМ—МА в серумі від часу реакції (рис. 1).

Дані, наведені на рис. 1, свідчать, що процес прищеплення відбувається з високою швидкістю до значних конверсій, в результаті чого утворюється латекс з шаром хімічно зв'язаного з поверхнею частинок поліпероксиду. Кінетичні залежності в напівлогарифмічних координатах достатньо добре лінеаризуються (рис. 2), тобто реакція прищеплення ПМ—МА до поверхні латексних частинок підпорядковується кінетичному рівнянню першого порядку.

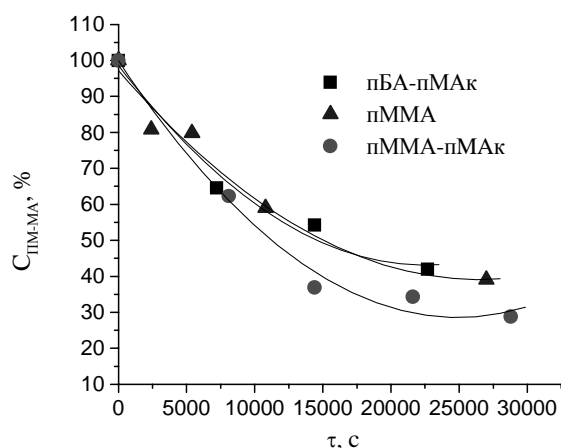


Рис. 1. Кінетика витрати ПМ—МА в ході його прищеплення до поверхні латексних частинок. $T = 358K$ (1,3), $353K$ (2)

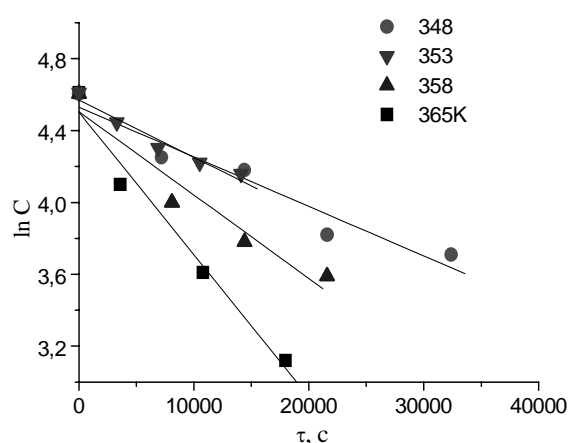


Рис. 2. Напівлогарифмічні анаморфози витрати ПМ—МА під час його прищеплення до поверхні частинок латексу пММА—пМАк

Було проведено дослідження залежності швидкості реакції прищеплення від температури і визначені константи швидкостей та енергії активації процесу прищеплення для латексів різної природи (табл. 2).

Таблиця 2

Константи швидкості та енергії активації процесу прищеплення ПМ—МА до поверхні латексних частинок

Латексний полімер	Температура, К	Константа швидкості, 10^{-5} c^{-1}	E_a кДж/моль
БА—МАк	348	1,97	68,4
	358	3,42	
	364	5,42	
ММА—МАк	348	2,76	75,6
	353	3,18	
	358	4,64	
	365	8,91	
ММА	343	1,57	74,5
	348	2,21	
	353	3,28	

Одержані дані вказують на суттєве зниження енергетичного бар'єра розкладу пероксидних груп ПМ—МА на поверхні латексних частинок, порівняно з розкладом на поверхні мінеральних наповнювачів та з гомолітичним розкладом поліПМ в органічних середовищах (94 кДж/моль і 150 кДж/моль відповідно) [5]. Однак, видно, що енергія активації процесу прищеплення до латексів на основі полімерів пММА і пМАк є вищими, ніж у випадку латексу на основі кополімеру пБА—пМАк. Це, очевидно, пов'язано з тим, що реакція передачі ланцюга в

останньому випадку йде за рахунок відривання метиліденового водню, енергія зв'язку якого, як відомо, є нижчою від енергії зв'язку метильного чи метиленового атома водню.

Було досліджено властивості латексів, модифікованих ПМ—МА (табл. 3)

Таблиця 3

Характеристики модифікованих латексів

№ з/п	Латексний полімер	с.з., %	рН	Дчаст., нм	Поверхневий натяг, мН/м		ПШК, ммоль/л
					перед прогріванням	після прогрівання	
1	БА-МА _к	9,8	6,2	120	57,1	53,3	45
2	ММА-МА _к	9,9	6,2	110	56,3	55,8	350
3	ММА	9,8	6,3	100	55,1	52,7	250

Як видно, розмір частинок модифікованих латексів практично не відрізняється від вихідних, тобто під час прищеплення не відбувається їх флокуляція. Більше того, стійкість модифікованих латексів до дії електроліту є значно вищою. Це дозволяє стверджувати, що модифікація частинок латексів гетерофункціональним поліпероксидом забезпечує їх підвищену стабілізацію за рахунок як електростатичних сил, так і стеричного фактора. Також видно, що знижується поверхневий натяг модифікованих латексів. Причому після прогрівання при 353 К (тобто після прищеплення) він падає ще більше. Це вказує на те, що певна частина низькомолекулярного емульгатора витісняється з поверхні латексних частинок в об'єм, тобто відбувається прищеплення кополімеру ПМ—МА

Висновки. Отже, було досліджено процес прищеплення гетерофункціонального поліпероксиду до поверхні частинок акрилатних і метакрилатних латексів. Показано, що процес прищеплення при підвищених температурах (348—368 К) відбувається з помітною швидкістю до значних конверсій і енергія активації процесу слабо залежить від природи латексу. Досліджено властивості модифікованих латексів і підтверджено, що під час прищеплення утворюються латекси, частинки яких містять шар хімічно зв'язаного поліпероксиду, і які можуть бути використані для формування латексів типу “ядро”—“оболонка” і, надалі, порожнистих мікросфер.

1. Ma G.—H., Omi S., Dimon V.L.. *Study of the preparation and mechanism of formation of hollow monodisperse polystyrene microspheres by SPG emulsion technique* // *J. Appl. Pol. Sci.* — 2002. — V. 85. — P. 1530—1543. 2. Mandal T.K., Fleming M.S., Walt D.R.. *Production of hollow polymeric microspheres by surface-confined living radical polymerization on silica templates* // *Chem. Matter.* — 2000. — 12. — P. 3481—3487. 3. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V., Adler H.U. *New Approaches to the Formation of “Core-shell” Latex Particles* // *Доп. АН УРСР. Сер. Б.* — 1999. — № 2. — С. 145—149. 4. *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ* / Нейман Р.Э., Вережников В.Н., Курдеева А.П. и др. — М.: Высшая школа, 1972. — 176 с. 5. Токарев В.С., Воронов С.А., Дико Я.И. *Топохімічні закономірності утворення “якірних” полімерів на пероксидованих дисперсних наповнювачах* // *Доп. АН УРСР. Сер. Б.* — 1989. — № 6. — С. 48—54.