

ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 541.64 + 544.77

А.М. Когут, О.І. Гевусь, С.А. Воронов, О.М. Шевчук
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ НОВОГО АНІОННОГО ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОГО МОНОМЕРА І ЙОГО ЕМУЛЬСІЙНА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ЗІ СТИРЕНОМ

© Когут А.М., Гевусь О.І., Воронов С.А., Шевчук О.М., 2004

Синтезовано новий мономер – несиметричний діалкілмалеїнат, що містить гідрофобний цетильний фрагмент і гідрофільну сульфогрупу. Показано, що він проявляє поверхневу активність і визначено його критичну концентрацію міцелотворення. Емульсійна полімеризація стирену в присутності цього аніонного пармера проходить з його прищепленням до полістиренової латексної частинки й утворенням латексів з підвищеною стійкістю.

A novel monomer – asymmetric dialkyl maleate containing a hydrophobic cetyl fragment and a hydrophilic sulpho group has been synthesized. The monomer has been shown to possess surface activity and its critical micelle concentration has been determined. Emulsion polymerization of styrene in the presence of the anionic surfmer allows its chemical grafting to the surfaces of the polystyrene latex particles to produce latices with enhanced stability.

Постановка проблеми. Проблема одержання латексів з підвищеною стабільністю є важливим як науковим, так і практичним завданням. Це пов'язано з тим, що такі латекси знаходять широке використання для одержання полімерних покриттів [1, 2], як полімерні носії для отримання імунодіагностиків [3] тощо. На основі латексів, що мають підвищену стійкість до різних чинників (зміни рН і температур, до дії електролітів, циклів заморожування-розморожування), можна отримувати матеріали з покращеними властивостями.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом з'явився ряд праць, у яких для одержання латексів з підвищеною стабільністю використовують реакційноздатні поверхнево-активні речовини: ініціатори (ініпари) [4, 5], мономерні (пармери) [5–8], а також речовини, на які може відбуватись передача ланцюга (ПАРи-передавачі) [5, 9]. Застосування цих речовин у процесі емульсійної полімеризації дозволяє ковалентно прищеплювати до поверхні латексних частинок фрагменти ПАР різної природи, що за рахунок електростатичної або стеричної стабілізації покращує стійкість отримуваних латексів. Найефективнішим способом введення ПАРів у полімерну матрицю є використання ненасичених поверхнево-активних речовин (пармерів) у реакціях росту полімерного ланцюга в процесах емульсійної полімеризації традиційних мономерів (стирену, акрилатів, метакрилатів, бутадієнових мономерів тощо). На сьогоднішній день синтезовано і використано для одержання латексів різні типи пармерів: вінільні, акрилатні, алільні, ізобутиленові. Проте дослідження малеїнатних пармерів розглядаються у набагато меншій кількості роботах, хоча відомо, що вони мають ряд переваг над іншими поверхнево-активними мономерами: малеїнати не

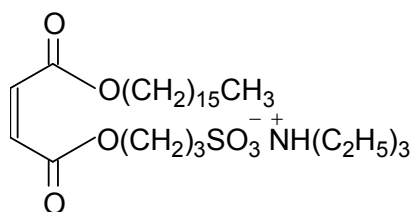
гомополімеризуються, тобто не утворюють водорозчинних полімерів (поліміл) у водній фазі, але кополімеризуються з іншими мономерами.

Мета роботи. Завданням цієї роботи є синтез нового аніонного поверхнево-активного мономера – несиметричного естеру малеїнової кислоти, який містить гідрофобний алкільний фрагмент і гідрофільну сульфогрупу, а також вивчення його поверхнево-активних властивостей, синтез полістиренових латексів, стабілізованих цим пармером, і дослідження їх агрегаційної стійкості.

Експериментальна частина. Матеріали. Малеїновий ангідрид і стирен очищали вакуумною перегонкою перед використанням. Диметилформамід очищали за відомою методикою [10]. Триетиламін переганяли при атмосферному тиску. Цетиловий спирт, 1,3-пропансультон і персульфат амонію використовували без додаткового очищення. Емульсійну полімеризацію і вимірювання поверхневого натягу проводили в дейонізованій воді.

Цетилмалеїнат синтезували ацилюванням 1-гексадеканола малеїновим ангідридом за методом [11]. Після перекристалізації з гептану т. топл. 71,5...72,5 °С (літ. 71...72 °С [11]).

Синтез пармера. До розчину 6,8 г цетилмалеїнату (0,02 моль) в 15 мл диметилформаміду при перемішуванні і температурі 40 °С краплями додавали послідовно 2,12 г триетиламіну (0,021 моль) і розчин 2,44 г 1,3-пропансультону (0,02 моль) в 10 мл диметилформаміду. Витримували протягом 48 год при кімнатній температурі. При залишковому тиску 1,3 гПа і температурі 40 °С відганяли розчинник. Залишок – біла воскоподібна речовина – є чистим цільовим продуктом реакції. Знайдено, %: С 61,63; Н 10,16; N 2,57; S 5,61. C₂₉H₅₇NO₇S. Обчислено, %: С 61,78; Н 10,19; N 2,48; S 5,69.



Спектр ¹H ЯМР, записаний на приладі “Brucker 150” (300 МГц) в дейтерохлороформі (концентрація мономера 5 %, внутрішній стандарт – ГМДС): 0,98 т. (3H, CH₃); 1,37 т. (9H, ⁺NH(CH₂CH₃)₃); 1,45 м. (26H, (CH₂)₁₃); 1,71 м. (2H, C(O)OCH₂CH₂(CH₂)₁₃); 2,21 м. (2H, CH₂CH₂SO₃⁻); 2,96 т. (2H, CH₂SO₃⁻); 3,16 к. (6H, ⁺NH(CH₂CH₃)₃); 4,32 м. (4H, C(O)OCH₂); 6,28 д. (1H, J = 12,3 Гц) і 6,33 д. (1H, J = 12,3 Гц) (CH=CH); 10,3-10,45 с. (1H, ⁺NH).

Колоїдні властивості. Критичну концентрацію міцелуутворення визначено за допомогою вимірювань поверхневого натягу водних розчинів поверхнево-активного мономера різної концентрації при температурі 20 °С за відривом кільця (методом Дю Нуї) [12].

Синтез полістиренових латексів.

Полімеризацію проводили в атмосфері аргону при температурі 70 °С і перемішуванні механічною мішалкою. У реактор завантажували 50,0 г води, аніонний пармер і дегазували протягом 30 хв при 70 °С. Після цього додавали 5,0 г стирену й ініціювали емульсійну полімеризацію додаванням 0,05 г персульфату амонію, розчиненого у 2,0 г води. Процес проводили для трьох варіантів співвідношення стирен : пармер (див. таблицю).

Дослідження полімерів.

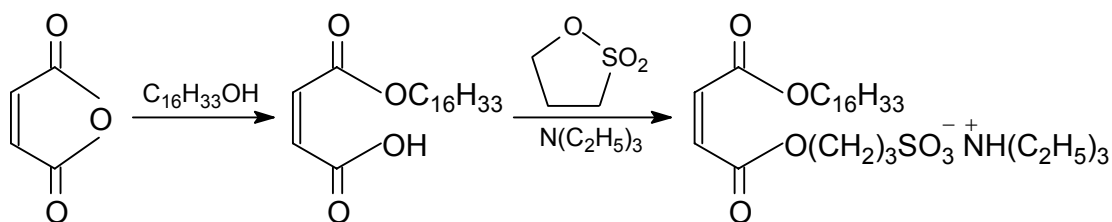
Конверсію мономерів визначали гравіметрично [12].

Розмір латексних частинок визначали методом світлорозсіювання в плоскопаралельній кюветі при 5 довжинах хвиль світла від 420 до 620 нм за допомогою фотоколориметра ЛМФ-72М [12].

Стійкість латексів до дії електролітів вивчали, визначаючи поріг швидкої коагуляції (ПШК) за методом вимірювання “хвилинної мутності” [12].

Результати й обговорення. Синтез нового поверхнево-активного мономера здійснено у дві стадії. Спочатку ацилюванням цетилового спирту малеїновим ангідридом було одержано цетилмалеїнат. Цільовий несиметричний діалкілмалеїнат був отриманий при подальшому О-алкілюванні

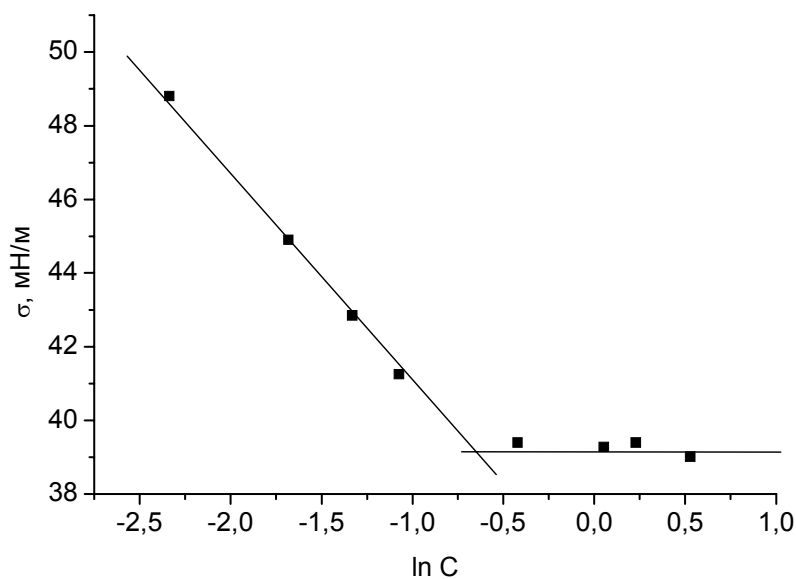
отриманого моноестеру малеїнової кислоти 1,3-пропансультоном у присутності триетиламіну (мольне співвідношення 1 : 1 : 1,05 відповідно):



Перебіг другої стадії реакції контролювали ацидиметрично за зменшенням вмісту в реакційній масі триетиламонієвої солі цетилмалеїнату, повної конверсії котрої вдається досягти за 48 год проведення реакції при кімнатній температурі.

Будова синтезованого мономера підтверджена даними елементного аналізу й ^1H ЯМР-спектроскопії.

На рисунку в напівлогарифмічних координатах $\sigma - \ln C$ наведено залежність поверхневого натягу водного розчину синтезованого пармера від його масової концентрації при температурі 20 °С. Досліджуваний малеїнат проявляє очевидні поверхнево-активні властивості, оскільки його додавання знижує поверхневий натяг води. Останній зменшується практично лінійно зі збільшенням концентрації малеїнату у водному розчині і стає постійним вище певного значення, що відповідає критичній концентрації міцелуотворення.



Ізотерма поверхневого натягу на межі повітря – водний розчин для мономера при температурі 20 °С

З точки перегику на ізотермі поверхневого натягу водного розчину досліджуваного малеїнату визначено величину критичної концентрації міцелуотворення (0,225 мас. %, або 4,0 ммоль/л), а також поверхневий натяг, що відповідає цій концентрації ($\sigma_{\text{ККМ}} = 39,2$ мН/м).

Полістиренові латекси отримували емульсійною полімеризацією стирену при масовому співвідношенні $[\text{Ст}] : [\text{вода}] = 1 : 10,4$. Перебіг процесу контролювали за зміною вмісту сухого залишку [12]. Кількість пармера, який вводили в реакційну суміш для проведення емульсійної полімеризації, варіювали в межах від 1 до 5 % від маси стирену.

Як видно з даних таблиці, кількість пармера в рецептурі реакційної маси має визначальний вплив як на перебіг процесу емульсійної полімеризації стирену, так і на властивості отримуваних латексів. При використанні малої кількості поверхнево-активного малеїнату (1 % від маси стирену)

полімеризація стирену відбувається з низькою швидкістю. Як відомо полімеризація проходить у частинках колоїдного розміру [13], а в цьому разі їх концентрація є малою, що, на нашу думку, і є причиною малої швидкості перебігу процесу та невисокої конверсії стирену за тривалий час проведення емульсійної полімеризації. І навпаки, при вищій концентрації пармера (5 % від маси стирену) концентрація частинок колоїдного розміру є великою, тому полімеризація проходить з високою швидкістю, що дозволяє досягти за короткий час високої конверсії стирену.

Характеристики полістиренових латексів, стабілізованих аніонним поверхнево-активним мономером

№ латексу	[Ст] : [пармер], мас. ч.	Тривалість полімеризації, год	Сухий залишок, %	Конверсія, %	Діаметр частинок, нм	ПШК, ммоль КСІ/л
1	100 : 1,02	10 ¹	5,84 ²	67,0	205	110
2	100 : 3,18	5	7,52	84,2	185	160
3	100 : 5,00	3	8,26	89,2	95	330

Примітки: 1. Через 5 год від початку полімеризації додавали ще 0,05 г персульфату амонію, розчиненого у 2,0 г води. 2. Утворювалась значна кількість коагуляту.

Збільшення вмісту поверхнево-активного мономера в рецептурі полімеризації дозволяє йому адсорбуватись на більшій площі поверхні розділу фаз полімер – вода. Очевидно, що зростання цієї поверхні призводить до зменшення розмірів латексних частинок, як видно з даних таблиці. Збільшення кількості аніонного пармера, прищепленого до поверхні полімерних латексних частинок, підвищує агрегаційну стійкість отриманих латексів за рахунок електростатичної стабілізації частинок, на що вказує підвищення порогу швидкої коагуляції при збільшенні кількості пармера в рецептурі від 1 до 5 % від маси стирену.

Висновки. Препаративним методом синтезу нового аніонного поверхнево-активного мономера є взаємодія триетиламонієвої солі цетилмалеїнату з 1,3-пропансультоном. Досліджено поверхнево-активні властивості синтезованого малеїнатного пармера, отримано ізотерму поверхневого натягу на межі повітря – водний розчин, визначено критичну концентрацію міцелоутворення та поверхневий натяг у точці, що відповідає ККМ. Встановлено, що критична концентрація міцелоутворення пармера є дуже малою через довгий гідрофобний алкільний ланцюг. Досліджено закономірності емульсійної полімеризації стирену в присутності поверхнево-активного мономера. Встановлено, що збільшення кількості пармера сприяє отриманню латексів з меншими розмірами частинок і підвищенню їх агрегаційної стійкості.

1. Guyot A., Tauer K. *Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization* // *Adv. Polym. Sci.* – 1994. – N 111. – P. 43–65. 2. Capek I. *Surface active properties of polyoxyethylene macromonomers and their role in radical polymerization in disperse systems* // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2000. – N 88. – P. 295–357. 3. Búcsi A., Forcada J., Gibanel S. e. a. *Monodisperse Polystyrene Latex Particles Functionalized by the Macromonomer Technique* // *Macromolecules.* – 1998. – Vol. 31, N 7. – P. 2087–2097. 4. Tauer K., Kosmella S. *Synthesis, Characterization and Application of Surface Active Initiators* // *Polym. Int.* – 1993. – Vol. 30, N 2. – P. 253–258. 5. Schipper E.T.M.W., Sint O., Hamaide T. e. a. *Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. Synthesis of functionalized poly(ethylene-oxide)-b-poly(butylene oxide) copolymers as surfmers, inisurfs, and transurfs in heterophase polymerization* // *Colloid Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 276, N 5. – P. 402–411. 6. Kohut A.M., Hevus O.I., Voronov S.A. *Synthesis and properties of 4-(ω-methoxyoligodimethylsiloxanyl)butyl maleate: A new surfmer* // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2004. – Vol. 93. – Is. 1. – P. 310–313. 7. Xu X.J., Goh H.L., Siow K.S. e. a. *Synthesis of Polymerizable Anionic Surfactants and Their Emulsion Copolymerization with Styrene* // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17, N 20. – P. 6077–6085. 8. Shay J.S., English R.J., Spontak R.J. e. a. *Dispersion Polymerization of Polystyrene Latex Stabilized with Novel Grafted Poly(ethylene glycol) Macromers in 1-Propanol/Water* // *Macromolecules.* – 2000. – Vol. 33, N 18. – P. 664–671. 9. Vidal F., Guillot J., Guyot A. *Steric stabilization of*

polystyrene colloids using thiol-ended polyethylene oxide // Polym. Adv. Technol. – 1995. – Vol. 6, N 7. – P. 73–79. 10. *Органикум: В 2 т. / Пер. с нем.; Под ред. К. Шветлика. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – С. 360–361.* 11. *Abele S., Zicmanis A., Graillat C. e. a. Cationic and Zwitterionic Polymerizable Surfactants: Quaternary Ammonium Dialkyl Maleates. Synthesis and Characterization // Langmuir. – 1999. – Vol. 15, N 4. – P. 1033–1044.* 12. *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Р.Э. Нейман, В.Н. Вережников, А.П. Кирдеева и др. – М.: Высшая школа, 1972. – 176 с.* 13. *Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 616 с.*

УДК 541.64; 541.182

О.М. Шевчук, В.С. Токарєв, У. Вагенкнехт*, К. Грюндке*,
Р.О. Монцібович, Н.М. Букартик, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії,

* Інститут полімерних досліджень, м. Дрезден, Німеччина

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ГІДРОКСИДУ МАГНІЮ ПЕРОКСИДОВМІСНИМИ КОПОЛІМЕРАМИ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ НАПОВНЮВАЧА

© Шевчук О.М., Токарєв В.С., Вагенкнехт У., Грюндке К., Монцібович Р.О.,
Букартик Н.М., Воронов С.А., 2004

Проведено модифікацію поверхні дисперсного гідроксиду магнію пероксидними гетерофункціональними кополімерами. Досліджено вплив природи та концентрації модифікатора на властивості модифікованих наповнювачів. Показано, що в результаті модифікації значно знижується поверхнева енергія дисперсного гідроксиду магнію, зростає його гідрофобність і седиментаційна стабільність.

The modification of the surface of disperse magnesium hydroxide with peroxide heterofunctional copolymers has been carried out. The influence of modifier nature and concentration on colloidal-chemical properties of modified fillers was studied. It has been shown that as a result of modification surface energy of disperse magnesium hydroxide decreases and its hydrophobicity as well as sedimentation stability increase.

Постановка проблеми. Останнім часом дисперсні гідроксиди металів (магнію або алюмінію) широко використовуються як некіслотні та безгалогенні антипірени для зниження горючості полімерних матеріалів (поліпропілен, поліетилен високого тиску) [1]. Однак при використанні їх в кількостях, що забезпечують задовільну вогнестійкість, погіршуються фізико-механічні властивості композитів. В той же час відомо [2], що одержання композиту з високими фізико-механічними характеристиками можливе лише за умов вирішення проблем компатибілізації його компонентів, яка може досягатись застосуванням цілої низки різноманітних методів і прийомів, що дозволяють регулювати взаємодію на межі розділу фаз, тобто впливати на формування міжфазних шарів. Тому надзвичайно важливим є завдання підвищення сумісності таких наповнювачів з полімером матриці, що забезпечує підвищення адгезійної взаємодії та сприяє більш рівномірному їх розподілу в полімері.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для мінеральних наповнювачів ефективним є застосування з цією метою апретів [3, 4], наприклад, силанів, титанатів, стеаратів, а також малеїнізованих поліолефінів. Інший підхід полягає у формуванні на поверхні наповнювача регульованого шару полімерної оболонки із заданими хімічними та фізичними властивостями. У результаті знижується поверхнева енергія частинок мінерального наповнювача, яка стає близькою до поверхневої енергії, характерної для полімерів, і, як наслідок, забезпечується покращення його сумісності з полімером матриці.