

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ (КО)ПОЛІМЕРІВ ДЕЦИЛ(МЕТ)АКРИЛАТУ ІЗ СТИРОЛОМ

© Коваленко Т.П., Волошинець В.А., 2008

Радикальною полімеризацією у розчині бензолу одержано (ко)полімери децил(мет)акрилату зі стиролом. Вивчено поведінку (ко)полімерів у різних за природою розчинниках, розраховано теплоту активації в'язкої течії та показано, які чинники впливають на зміну цих параметрів.

(Co)polymers of decyl (meth)acrylate with styrene were obtained by radical polymerization in benzene solution. The properties of (co)polymers in different solvents were studied and the heat of viscous stream was calculated. The factors responsible for the mentioned parameters' change were determined as well.

Постановка проблеми. Гребнеподібні (мет)акрилові (ко)полімери, що містять ланки стиролу, застосовуються для регулювання в'язкісно-температурних властивостей олиव та для регулювання сорбційних властивостей таких полімерів. Ці властивості визначаються складом (ко)полімеру, складом та будовою компонентів середовища. Оскільки у оливах містяться парафінові, ароматичні та циклічні вуглеводні, то доцільно проаналізувати в'язкісні властивості (мет)акрилових (ко)полімерів зі стиролом у розчинниках, які є компонентами олив. Це дасть змогу спрогнозувати регулювання реологічних властивостей олив з такими (ко)полімерами.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. В останні роки увагу багатьох вчених привертають полімери гребнеподібної будови [2–5], які мають широкі сфери застосування [6–10]. Схильність поліалкіл(мет)акрилатів до структуроутворення зумовлює значний інтерес до вивчення їхніх реологічних властивостей у різних за природою розчинниках [6]. Авторами роботи [11] показано, що вплив термодинамічної спорідненості розчинника до полімеру на в'язкість його розчинів повинна проявлятися по-різному, залежно від того, чи володіє полімер гнучкими або жорсткими ланцюгами. Бреслер і Френкель із співроб. [12] вивчали поведінку блок-кополімерів стиролу з ізопреном в селективних розчинниках, кожний із яких розчиняв лише ізопренові (або стирольні) і осаджував стирольні (або ізопренові) блоки. У роботі [13] досліджували фракції трьох статистичних кополімерів метилметакрилату і *n*-цетилметакрилату, ланки яких відрізняються лише довжиною бокового замісника в селективних розчинниках та їхніх сумішах. На відміну від роботи [12], авторами роботи [13] була вибрана така пара розчинників, один із яких розчиняв поліметилметакрилат (ПММА) та осаджував полі-*n*-цетилметакрилат (ПЦМА), а другий, навпаки, розчиняв ПЦМА та осаджував ПММА; такими розчинниками були гептан і *n*-пропілацетат. Отже, взаємодія розчинників з різними (ко)мономерними ланками залежить від будови цих ланок та природи розчинника.

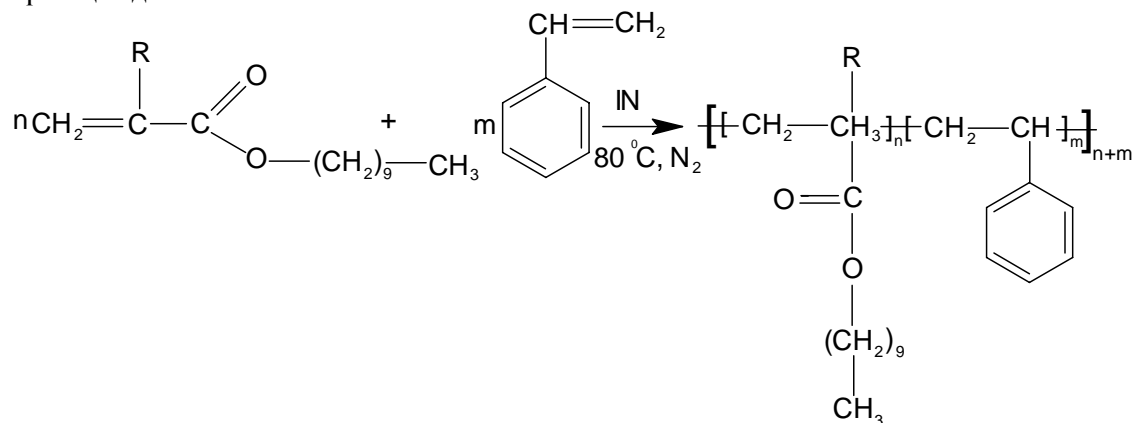
Мета роботи. Синтезувати та дослідити фізико-хімічні властивості (ко)полімерів децил(мет)акрилату зі стиролом.

Результати досліджень та їхнє обговорення. Для досліджень використовували синтезовані мономери – децилакрилат (ДАК) [14] та децилметакрилат (ДМАК) [15], а також очищений вакуумною перегонкою стирол та інші речовини марки "ч". Характеристики сполук наведено у табл. 1.

Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин

Речовина	Молекулярна маса, г/моль	Показник заломлення, n_D^{20}	Густина, ρ_4^{20}
Стирол (Ст)	104,15	1,5462	0,906
Децилакрилат (ДАК)	212	1,4439	0,8781
Децилметакрилат (ДМАК)	226	1,4432	0,8822

Радикальну полімеризацію Д(М)АК або кополімеризацію Д(М)АК зі стиолом в розчині бензолу здійснювали за температури 80 °С, в атмосфері аргону, з використанням ініціатора бензоїл пероксиду (0,5 % мас. від маси мономерів), тривалість реакції 3 – 4 год. Кількість стиолу в комономерних сумішах вибирали на підставі рекомендацій, наведених у науковій літературі [7]. Ступінь перетворення мономерів на полімер контролювали за бромним числом. Додатково отримані результати щодо ступеня перетворення перевіряли гравіметричним методом. Для цього з наважки полімеру етанолом екстрагували мономери, після сушки зважували сухий залишок. Установлено, що полімеризація проходить з високими ступенями перетворення. Реакція полімеризації здійснюється за схемою:



де R – H, CH₃.

Загальну кількість залишкових мономерів розраховували за бромним числом та визначали гравіметрично, дані наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Визначення залишкових мономерів у синтезованих (ко)полімерах Д(М)АК

Співвідношення мономерів, % мас.	Бромне число полімеру, г/100г	Залишкові мономери, % (за бромним числом)	Залишкові мономери, % (за даними гравіметричного аналізу)	Конверсія, %
ДАК:стирол				
100:0	2,10	10	9,5	90 – 90,5
90:10	2,40	8,5	7	91,5 – 93
80:20	2,64	7	5,5	93 – 94,5
70:30	2,85	4	2	96 – 98
60:40	3,00	2	1,5	98 – 98,5
ДМАК:стирол				
100:0	2,04	10,8	10	89,1 – 90
90:10	2,36	9	7,5	91 – 92,5
80:20	2,61	7	6	93 – 94
70:30	2,82	6	4	94 – 96
60:40	2,97	3	3	97

Визначення вмісту залишкових мономерів за бромним числом здійснювали так.

Розраховували бромне число суміші мономерів на початку процесу за формулою:

$$B.C. = B.C._{Cm.} \cdot N_{Cm.} + B.C._{D(M)AK} \cdot N_{D(M)AK} . \quad (1)$$

Визначали бромне число полімеру та порівнювали з бромним числом суміші мономерів. Відношення цих чисел – це вміст залишкових мономерів у полімері.

$$N = \frac{B.C._{полімеру}}{B.C._{\Sigma мономерів}} \cdot 100\% , \quad (2)$$

де N – кількість залишкових мономерів, %.

Структура синтезованих кополімерів Д(М)АК із стиролом підтверджена даними ІЧ – спектроскопії. ІЧ-спектри кополімерів містять смуги поглинання карбонілу ($C=O$ 1730 cm^{-1}) та бензольного ядра стиролу (1600 cm^{-1}). При збільшенні кількості стирольних фрагментів у кополімері збільшується інтенсивність смуги поглинання 1600 cm^{-1} та з'являються смуги 1572 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} . Окремо спостерігаються смуги поглинання груп $C-H$ бензольного ядра та вуглеводневого ланцюжка фрагмента Д(М)АК – 2800 cm^{-1} – 3200 cm^{-1} (див. рис. 1).

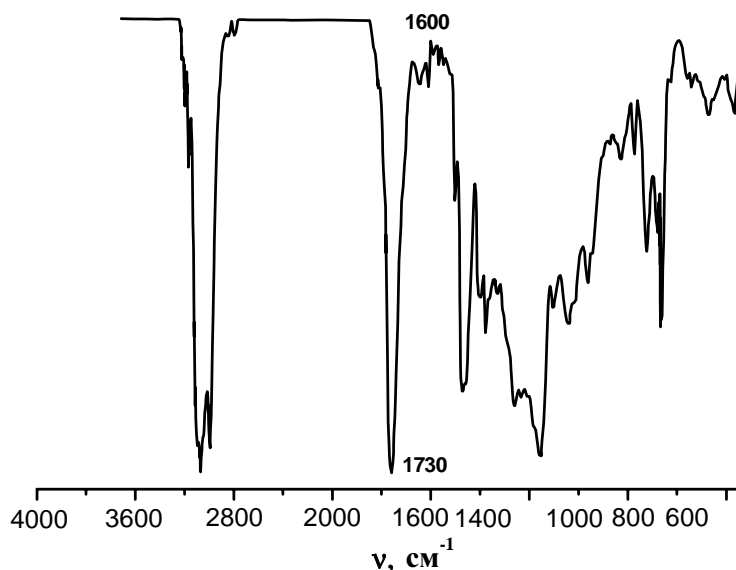


Рис. 1. ІЧ-спектр кополімеру – децилакрилат (90 %): стирол (10 %).

Оскільки гребнеподібні полімери є дифільними системами, то розчинник може виконувати подвійну функцію, бути одночасно розчинником та осаджувачем для різних частин макромолекул. Це повинно приводити до своєрідного мікророзшарування системи полімер – розчинник у межах кожної макромолекули. Розчини гребнеподібних полімерів, які містять водневі зв'язки, являють собою системи з максимально вираженою тенденцією до мікророзшарування, у зв'язку з розглядом конформаційних переходів, які відображають зміни у співвідношеннях енергій внутрішньомолекулярних взаємодій між окремими частинами макромолекул при зміні температури [6]. Тому виник інтерес щодо вивчення поведінки (ко)полімерів у різних за природою розчинниках та впливу кількості комомера і природи основного ланцюга за однакової довжини бокових ланцюгів на їхні реологічні властивості.

Для дослідження реологічних властивостей гребнеподібних (ко)полімерів використовували віскозиметр ВПЖ-2 з діаметром капіляра $0,56\text{ mm}$. Розчинники були підібрані так, щоб кількість атомів вуглецю була однаковою і, щоб вони належали до різних класів вуглеводнів – гексан, бензол, циклогексан. Вміст (ко)полімеру у розчинниках становив 2 % мас.

Залежність кінематичної в'язкості розчинів (ко)полімерів від складу останніх подана на рис. 2. Ці залежності виражені плавними кривими. Із рис. 2 (криві 1 і 1') видно, що в гексані відбувається вибіркова сольватація децильних ланцюжків (або поліметакрилового хребта), завдяки якій макромолекула і утримується в розчині. У циклогексані і частково у бензолі (рис.2. – криві 3, 3' і 2, 2') відбувається розчинення основного ланцюга, макромолекула розгортається, розміри її збільшуються, що призводить до відповідного збільшення в'язкості розчинів (ко)полімерів.

На зміну реологічних властивостей також впливає наявність у (ко)полімерах гнучких (децил(мет)акрилат) та жорстких (стирол) макромолекул. Чим більше гнучких макромолекул у (ко)полімерах, тим менша міцність структури, яка легко руйнується при взаємодії з розчинниками, і сприяє збільшенню в'язкості розчинів (ко)полімерів, а при збільшенні кількості жорстких макромолекул – міцність структури збільшується, проте в'язкість стає майже незмінною.

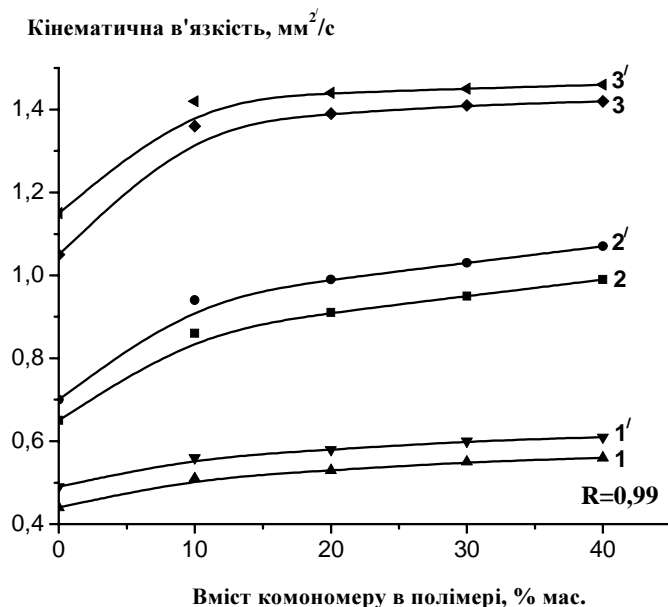


Рис. 2. Залежність кінематичної в'язкості за температури 25 °С у різних розчинниках від вмісту комомера у полімері: 1, 1' – гексан, 2, 2' – бензол, 3, 3' – циклогексан (*)

* – 1, 2, 3 – для кополімеру ДАК:стирол,
1', 2', 3' – для кополімеру ДМАК:стирол

Отже, в'язкість розчинів (ко)полімерів децил(мет)акрилату із стиролом залежить від природи розчинника, внутрішніх та міжмолекулярних взаємодій, структуроутворення, конформаційних змін за різних температур, складу (ко)полімеру.

Для розуміння механізму в'язкої течії високополімерів велике значення має оцінка теплоти активації в'язкої течії (ΔH). Величину ΔH розчинів визначали за залежністю $\lg \eta = f(1/T)$ відповідно до [3]. Результати дослідження наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики (ко)полімерів

Співвідношення мономерів, % мас.	Теплота активації в'язкої течії розчинів (ко)полімерів у різних розчинниках, кДж/моль			Молекулярна маса (ММ), г/моль
	Бензол	Гексан	Циклогексан	
ДАК:стирол				
100:0	22,48	44,95	15,54	8864
90:10	20,89	38,13	15,54	10475
80:20	20,89	34,44	12,17	16461
70:30	20,79	34,44	12,17	23045
60:40	20,79	34,44	12,17	28815
ДМАК:стирол				
100:0	20,79	38,13	15,54	9602
90:10	19,11	34,65	14,58	11523
80:20	17,53	27,62	10,40	19205
70:30	17,34	19,48	10,40	28807
60:40	15,65	18,18	10,40	38409

Величина ΔH , визначена для (ко)полімерів децил(мет)акрилату із стиролом в інтервалі температур 25 – 35 °С, є різною. Відмінність у значеннях ΔH зумовлена різною природою розчинників, складом (ко)полімеру, руйнуванням просторової структури і розривом зв'язків між асоціатами.

Молекулярну масу (ко)полімерів визначали криоскопічним методом. Концентрація розчину полімеру становила 20 г/100 мл. Результати дослідження наведено у табл. 3.

З отриманих даних про зниження температури застигання розчину розраховували молекулярну масу:

$$M = \frac{1000 \cdot K_{\text{заст.}} \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{заст.}}}, \quad (3)$$

де $K_{\text{заст.}}$ – константа застигання розчинника; g_1 – наважка розчинника, г; g_2 – наважка речовини, г; $\Delta T_{\text{заст.}}$ – зниження температури застигання розчину, °С.

Як видно з табл. 3, ММ полімерів збільшується із збільшенням кількості стиролу у складі (ко)полімеру. ПДМАК має більшу ММ, ніж ПДАК, що пов'язано з наявністю метильного замісника біля подвійного зв'язку. Величина ΔH від молекулярної маси (ко)полімерів не залежить, що і підтверджується літературними даними [16].

Висновки. Синтезовано радикальною полімеризацією гомополімери ПДАК і ПДМАК та кополімери децил(мет)акрилату із стиролом з вмістом останнього до 40 % у розчині бензолу та досліджено їхні фізико-хімічні властивості.

Вивчено поведінку (ко)полімерів у різних за природою розчинниках. Встановлено, які чинники впливають на зміну кінематичної в'язкості, теплоту активації в'язкої течії (ΔH) та на молекулярну масу (ко)полімерів. Встановлений взаємозв'язок між цими величинами.

1. Воуцкій С.С. *Растворы высокомолекулярных соединений*. – Л.: Госхимиздат, 1958. – 128 с.
2. Королев В.Г., Ильин А.А., Могилевич М.М., Грачев В.П., Перепелицина Е.О., Евплогова Е.С. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2003. – Т.45, Сер.А и Б, № 6. – С. 883 – 890.
3. Коваленко Т.П., Волошинець В.А. // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2007. – № 590. – С. 55 – 60.
4. Волошинець В.А., Коваленко Т.П. // *Тези доповідей IV науково-технічної конференції “Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”*. – Львів. – 2007. – С. 258 – 259.
5. Раєвська К.А., Мітіна Н.Є., Заїченко О.С., Новіков В.П. // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2007. – № 590. – С. 55 – 60.
6. Платэ Н.А., Шибяев В.П. *Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы*. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
7. Ахмедов А.И., Левшина А.М. // *Химия и технология топлив и масел*. – 1983. – № 11. – С. 13–14.
8. Волошинець В.А., Лазутіна О.М., Стахурський О.Д., Македонський О.А. // *Тези доповідей III науково-технічної конференції “Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”*. – Львів. – 2004. – С. 328 – 329.
9. Коваленко Т., Волошинець В. // *Тези доповідей 9-ї Міжнародної науково-технічної конференції “Масильні матеріали”*. – Бердянськ. – 2006. – С. 166 – 167.
10. Коваленко Т.П. // *Матеріали XIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “ЛОМОНОСОВ”*. – Том 2. – М. – 2007. – С. 488.
11. Тагер А.А., Древаль В.Е., Ботвинник Г.О., Кенина С.Б., Новицкая В.И., Сидорова Л.К., Усольцева Т.А. // *Высокомолекулярные соединения*. – 1972. – Т.14, Сер.А, № 6. – С. 1381 – 1389.
12. Бреслер С.Е., Пырков А.М., Френкель С.Я., Лайус А.А., Кленин // *Высокомолекулярные соединения*. – 1962. – Т.4, Сер.А, № 4. – С. 250.
13. Береза С.В., Бектуров Е.А., Рафиков С.Р. // *Высокомолекулярные соединения*. – 1969. – Т.11, Сер.А, № 8. – С. 1681 – 1688.
14. Коваленко Т.П., Красінська Н.В., Волошинець В.А. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2006. – № 553. – С. 65 – 69.
15. Лазутіна О. М., Волошинець В. А. // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2004. – № 2. – С. 104 – 106.
16. Тагер А.А., Ботвинник Г.О. // *Высокомолекулярные соединения*. – 1974. – Т.16, Сер.А, № 6. – С. 1284–1288.