

В.Я. Самарик, І.Т. Тарнавчик, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ N-[(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ)-МЕТИЛ]АКРИЛАМІДУ В РЕАКЦІЯХ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

© Самарик В.Я., Тарнавчик І.Т., Воронов С.А., 2008

Досліджена реакційна здатність N-[(трет-бутилперокси)-метил]акриламід у реакціях кополімеризації з октилметакрилатом. Визначено константи кополімеризації r_1 , r_2 . Показано відмінність в реакційній здатності пероксидовмісного мономеру від вихідного мономеру – акриламід. Розраховано параметри активності $Q - e$ для пероксидного мономеру та обґрунтовано їхні значення.

Reactivity of N-[(tert-butylperoxy)methyl]acrylamide in copolymerization with octyl methacrylate has been investigated. Reactivity ratios r_1 , r_2 has been determined. The difference in the reactivity of peroxide-containing monomer and reactivity of initial acrylamide has been shown. Values of $Q - e$ parameters of peroxide containing monomer has been calculated and interpreted.

Постановка проблеми. Серед різних методів модифікації поверхні поліолефінів новим і перспективним є спосіб прищепленої полімеризації функційних мономерів за механізмом прищеплення “від поверхні” з використанням пероксидовмісних полімерів [1, 2]. З іншого боку, методом прищепленої полімеризації можна покращувати механічні властивості різних матеріалів шляхом закріплення їх на полімерній поверхні. Зокрема, покращення механічних властивостей гідрогелів за рахунок їх прищеплення до поверхні дає змогу усунути істотні недоліки, які пов’язані з їхньою недостатньою міцністю.

Значний інтерес представляє дослідження нових пероксидовмісних кополімерів, здатних забезпечити ефективне ініціювання радикальної полімеризації у водному розчині. Потреба синтезу пероксидовмісних полімерів як модифікаторів міжфазної поверхні викликала необхідність одержання та дослідження нових мономерів, що містять у своїй структурі пероксидну групу. Разом з тим виникає потреба дослідження їх здатності до реакцій кополімеризації.

Метою цього дослідження було визначення здатності N-[(трет-бутилперокси)-метил]акриламід до реакції кополімеризації та визначення впливу структури нового пероксидного мономеру на його реакційну здатність в реакціях кополімеризації

Аналіз останніх досліджень і публікацій показує, що відомі пероксидовмісні мономери широко використовуються для одержання полімерів з пероксидними групами у складі молекули [3]. Одним з найбільш досліджених пероксидовмісних мономерів є 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ін (ВЕР), який вступає в реакції кополімеризації і є досить активним мономером. У роботі [4] показано, що при радикальній полімеризації ВЕР з вищими естерами (мет)акрилового ряду він є значно активнішим від більшості метакрилових комономерів. Разом з тим, більшість пероксидовмісних мономерів піддаються самоініційованій полімеризації, що є небажаним при довготривалому зберіганні таких продуктів. Тому треба вважати, що висока активність ненасиченого зв’язку пероксидовмісного мономеру поряд з процесом самоініціювання ускладнюють технологічне використання таких мономерів.

Експериментальна частина. У межах дослідження було отримано адсорбційно здатні кополімери, що містять у своїй структурі первинно-третинні пероксидні групи (схема 1):

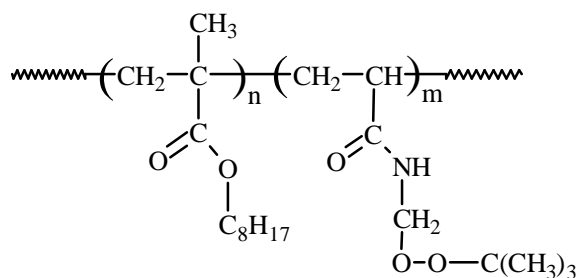


Схема 1

Найоптимальнішим методом одержання таких кополімерів є радикальна кополімеризація, яка забезпечує рівномірний розподіл пероксидних груп в полімері та дозволяє легко змінювати їхній вміст.

Як об'єкти дослідження було обрано пероксидовмісний кополімер N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід (ПА) та октилметакрилатом (ОМА). Дослідження кополімеризації цих мономерів проводили в циклогексаноні при різних концентраціях мономерів та ініціатора. Як ініціатор полімеризації використовували N,N'-азо-ізобутиронітрил (ДАК). Концентрацію кожного з мономерів визначали методом вискоєфективної рідинної хроматографії.

Нами розроблений метод одержання мономеру з первинно-третинною пероксидною групою у складі молекули. Цей метод дає змогу одержати новий пероксидовмісний мономер з промислово доступного мономеру – акриламіду.

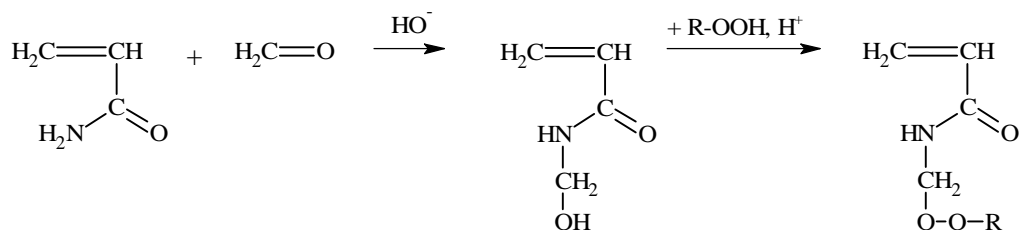


Схема 2. Одержання N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламіду

Наявність ненасиченого зв'язку в молекулі N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламіду дає змогу використовувати його в реакціях полімеризації та кополімеризації. На рис. 1 наведені кінетичні криві кополімеризації ПА з октилметакрилатом.

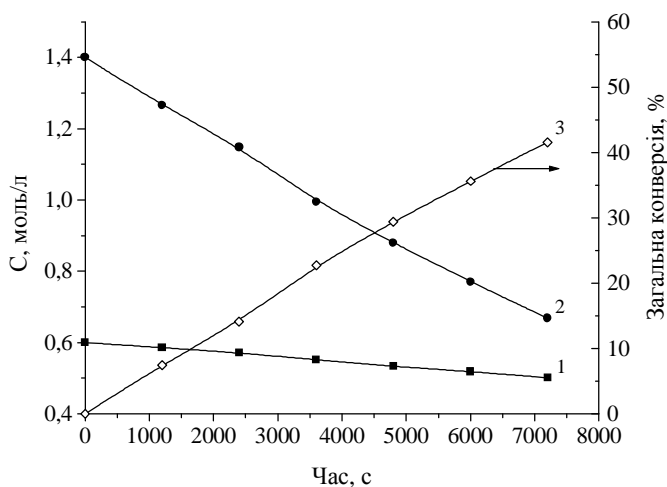


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ПА (1) та ОМА (2), залежність загальної конверсії мономерів від часу кополімеризації (3) $T=60\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}]_0 = 0,014\text{ моль/л}$

Виявлено, що швидкість витрати ПА є значно нижчою від швидкості витрати ОМА. Побудова аналогічних кінетичних кривих при різних співвідношеннях мономерів (1:5-5:1) та розрахунок вмісту кожного з мономерів у мономерній суміші дають змогу визначити відносні активності комономерів r_1 (пероксидного комономеру) та r_2 (октилметакрилату).

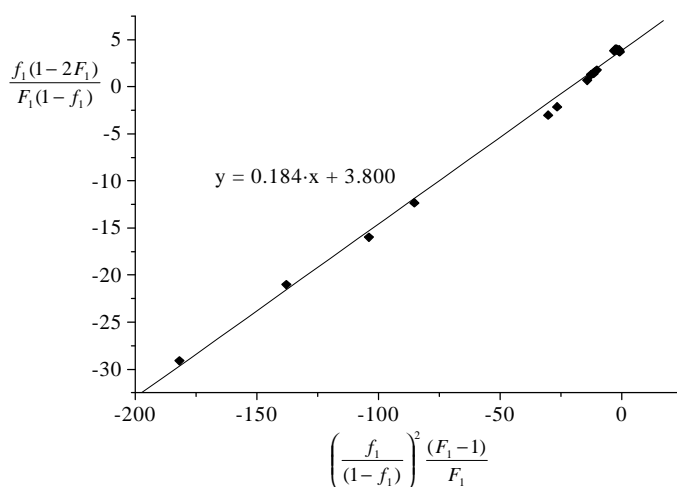


Рис. 2. Визначення констант кополімеризації за нахилом прямої по методу Файнмена-Росса

Константи кополімеризації r_1 та r_2 визначали за диференційним методом нахилу прямої Файнмена–Росса (рис. 2) у дослідях з хроматографічним визначенням концентрації кожного з комономерів. Величина відрізка, що відсікається на осі ординат, дорівнює r_2 , тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює r_1 . Ці самі експериментальні дані були використані для визначення констант кополімеризації інтегральним методом розрахунку, що ґрунтується на визначенні коефіцієнтів рівняння Скейста. Визначені так константи з дослідів з різним початковим вмістом пероксидного комономеру в мономерній суміші (від 0.15 до 0.85 мольн.ч.) наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Значення констант кополімеризації r_1 та r_2

Метод визначення	Комономер	
	ПА	ОМА
Файнмена – Росса (диференційний)	$r_1=0.18$	$r_2=3.8$
Скейста (інтегральний)	$r_1=0.25$	$r_2=4.2$

Добре узгодження визначених по диференційному та по інтегральному методу констант кополімеризації означає, що склад кополімерів, отриманих у початковий період, описується рівнянням Майо–Люїса, а на глибоких стадіях конверсії – рівнянням Скейста.

На рис. 3 показано криву кополімеризації, побудовану за розрахованими значеннями констант кополімеризації та експериментально визначений диференційний вміст ланок ПА при різних початкових концентраціях ПА у мономерній суміші:

У табл. 2 наведено параметри кополімеризації ПА з ОМА. Для визначення відносних параметрів активності (Q і e) пероксидного мономера була проведена мінімізація суми квадратів відхилень між експериментальними значеннями вмісту ПА в полімері та розрахованими за рівнянням Майо–Люїса:

$$F_1 = \frac{(Q_1/Q_2) \cdot e^{-e_1(e_1-e_2)} \cdot f_1^2 + f_1 f_2}{(Q_1/Q_2) \cdot e^{-e_1(e_1-e_2)} \cdot f_1^2 + 2 \cdot f_1 f_2 + (Q_2/Q_1) \cdot e^{-e_2(e_1-e_2)} \cdot f_2^2}$$

де F_i – вміст мономера (i) в полімері; f_i – вміст мономера (i) у мономерній суміші з використанням математичного пакета Origin 5.

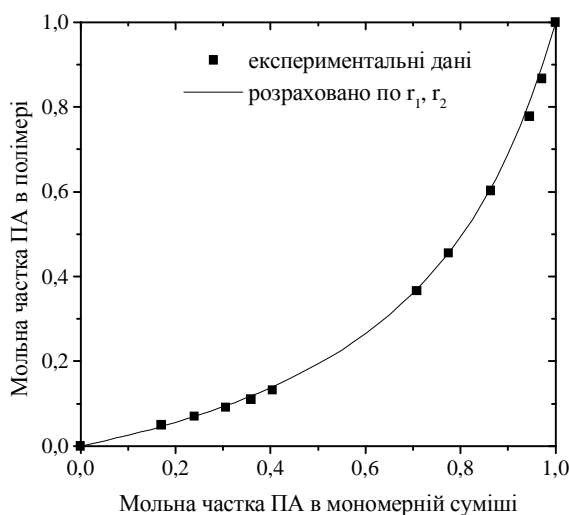


Рис. 3. Залежність мольної частки ПА у полімері від мольної частки ПА у мономерній суміші

Таблиця 2

Параметри кополімеризації ПА та ОМА

Комономер	Параметри активності	
	e	Q
Акриламід	1.30	1.18
ПА	0.13	0.17
ОМА	-0.31	0.78

Розраховані параметри активності (Q), які описують ступінь спряження і полярність мономера (e), дають змогу оцінити вплив заміщеної амідної групи на реакційну здатність ненасиченого зв'язку. Отримані константи кополімеризації, а також значення параметрів Q і e показують значні відхилення активності ПА від акриламідів, з якого він був одержаний.

Проведений аналіз структури ПА та акриламідів дає змогу пояснити значну відмінність в активностях кожного з мономерів. Розраховані з використанням програмного забезпечення Nureg Chem величини дипольного моменту, торсійні кути, проекції дипольних моментів на подвійні зв'язки та кути між вектором $C=C$ та диполем для найбільш енергетично вигідних конформацій молекул наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Структурні характеристики молекул ПА та акриламідів

Параметр	Мономер	акриламід	N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід
Торсійний кут (φ°) $\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ C=C-C=O \end{matrix}$		179.9–180°	17.6–22.8°
Дипольний момент молекули, μ_x		3.81	3.32–3.22
Проекція дипольного моменту μ_x на $C=C$ зв'язок		3.77	-0.33– -0.26
Кут між диполем молекули та $C=C$ зв'язком		8–9°	84–85°

На основі цих даних можна вважати, що для молекули ПА найвигіднішим енергетичними положеннями є такі, при яких відбувається зміна торсійного кута φ° між першим вуглецевим атомом та атомом кисню карбонільної групи до значень $17.6\text{--}22.8^\circ$, що значно погіршує умови виникнення спряження в молекулі ПА і є причиною зменшення параметра активності Q , тоді як торсійний кут для молекули АА становить $\varphi^\circ = 180^\circ$ (рис. 4).

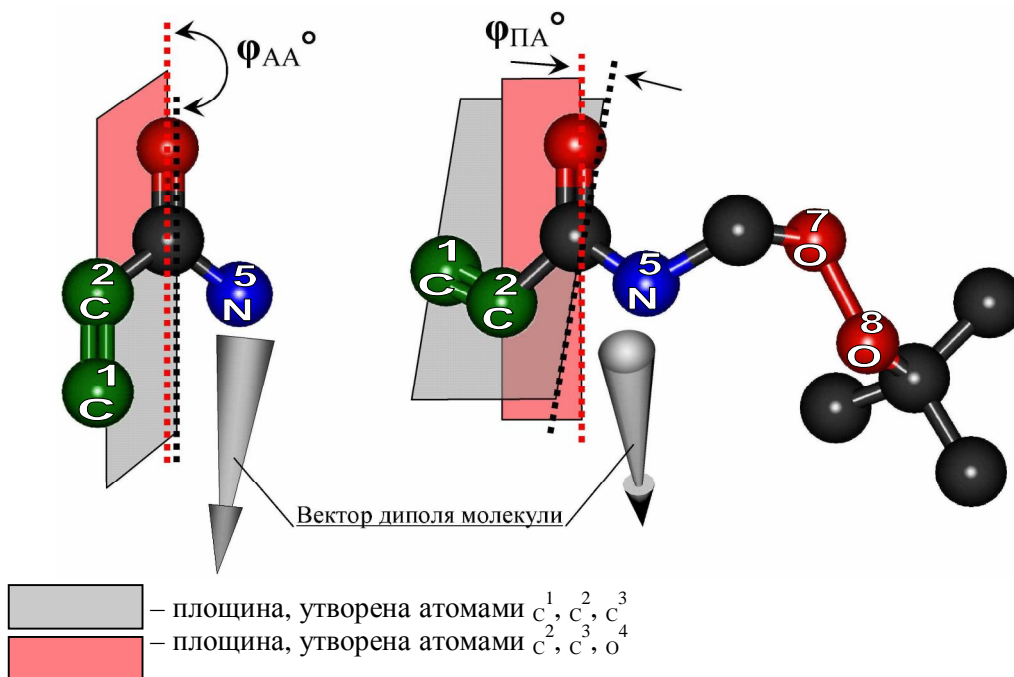


Рис. 4. Інтерпретація параметрів активності Q, e пероксидного мономеру

Пониження значення параметра e для ПА, що корелюється з проекцією диполя на подвійний зв'язок, можна пояснити зменшенням величини проекції μ_x в молекулі пероксидного мономеру. Так, за розрахунковими даними для акриламідю напрямок дипольного моменту μ_x молекули та напрямку вектора ненасиченого зв'язку (C^2, C^1) є симбатними, а величина проекції μ_x на цей зв'язок дорівнює 3.77, а кут між ними $8\text{--}9^\circ$, тоді як для пероксидного мономеру напрямку диполя антибатний напрямку вектора (C^2, C^1), проекція μ_x на (C^2, C^1) дорівнює -0.3 , а кут між ними становить $84\text{--}85^\circ$. Ці дані добре узгоджуються і пояснюють розраховані параметри активності для ПА.

Висновок. Розроблено метод одержання нового пероксидовмісного кополімеру – N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламідю, що містить в своїй структурі первинно-третинну пероксидну групу і на його основі синтезовано пероксидовмісні реакційно-здатні кополімери. Виявлені залежності складу кополімерів від початкових концентрацій комономерів у мономерній суміші, які є цінними для прогнозування середнього вмісту пероксидних груп у складі кополімеру.

Дослідження особливостей кополімеризації дало змогу розрахувати відносні активності пероксидовмісного кополімеру та октилметакрилату, а також оцінити параметри активності Q, e пероксидного мономеру. Встановлено, що в процесі N-алкілювання акриламідю з утворенням N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламідю істотно зменшується реакційна здатність ненасиченого зв'язку до полімеризації.

І. Тарнавчик Т., Самарик В.Я., Воронов А.С., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Когут А.М., С.А. Воронов. Формування гідрогелей прищеплених до полімерної поверхні для біомедичних застосувань // Доп. НАН України. – 2008. – № 8. – С. 105–120. 2. Самарик В.Я., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г та інші. Активізація полімерної поверхні поліпероксидами: конструювання наношарів “прищепленням від” або “прищепленням до” // Доп. НАН України. – 2004. – № 4. – С. 136–141.

3. Воронов С.А., Пучин В.А., Заиченко А.С., Шевчук С.В. Особенности сополимеризации алкеналкильных перекисных мономеров с винилацетатом // Укр. хим. журн. – 1982. – Т. 48. – Вып. 3. – С. 312–316. 3. Носова Н.Г., Варваренко С.М., Самарик В.Я. Особливості молекулярно-масового та функціонального розподілу кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими (мет)акрилатами // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2006. – № 553: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 258–262.

УДК 678: 541.64

І.Т. Тарнавчик, С.М. Варваренко, Н.Г. Носова, Н.В. Пузько
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ОСОБЛИВОСТІ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ N-[(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ)-МЕТИЛ]АКРИЛАМІДУ З ОКТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

© Тарнавчик І.Т., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Пузько Н.В.,

Розглядаються особливості співполімеризації N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламиду з октилметакрилатом. Показано, що в цих системах спостерігаються відхилення від відомого слабоінгібованого механізму співполімеризації пероксидних мономерів.

Features of copolymerization of N-[(tret-butylperoxy)methyl]acrylamide with octylmethacrylate are considered. Differences in these systems from known weakly-inhibited mechanism of peroxide monomer copolymerization are shown.

Постановка проблеми. Пероксидвмісні кополімери октилметакрилату, як повідомлялось раніше [1], можуть використовуватись як активатори низькоенергетичних полімерних поверхонь з метою надання їм специфічних властивостей, таких як гідрофільність, гемосумісність, бактерицидність та ін. Заданих властивостей досягають за рахунок “полімеризації від” активованої поверхні функціональних мономерів або “прищепленням до” неї полімерних молекул зі специфічними властивостями. Значною мірою ефективність цих процесів визначається природою пероксидної групи, яка виступає в ролі активного центру на полімерній поверхні. Тому розширення асортименту пероксидних груп, які можна використовувати як модифікатор поверхні, значно розширяє можливості використання цього методу активації поверхні. Разом з тим, до поліпероксидів – активаторів полімерної поверхні висуваються такі вимоги, як вузький молекулярно-масовий та рівномірний функціональний розподіл, що забезпечують якість активації поверхні.

Основною метою цього дослідження було вивчення основних кінетичних закономірностей кополімеризації N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламиду з октилметакрилатом, що дасть змогу цілеспрямовано впливати на властивості кополімерів, а також оцінити місце отриманих кополімерів у ряду відомих на цей час пероксидвмісних кополімерів.

Експериментальна частина. Реакцію кополімеризації проводили в розчині циклогексаному, ацетону та бензолу. Як ініціатор використовували N,N'-азо-ізобутиронітрил (ДАК) в концентрації 0.004 до 0.025 моль/дм³, що забезпечувало досягнення конверсії 30–40 % у температурному діапазоні 60–70 °С. Температуру підтримували за допомогою термостата і початком реакції вважали час введення ініціатора до системи. За перебігом реакції слідкували, відбираючи проби полімеризату з подальшим їх аналізом методом високоефективної рідинної хроматографії. Це дало змогу відслідковувати зміну концентрації та конверсію кожного з комономерів у реакційній масі та