

3. Воронов С.А., Пучин В.А., Заиченко А.С., Шевчук С.В. Особенности сополимеризации алкена-кильных 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]акриламід у 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]акриламід у 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

за витратою мономерів розраховувати склад кополімеру. Паралельно в кожному досліді вміст пероксидних ланок у складі кополімеру визначали газо-рідинною хроматографією за продуктами термолізу, а також структуру окремих зразків кополімеру підтверджували ПМР-спектроскопією. Молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл визначали методом гель-проникної хроматографії за полістирольним стандартом.

Результати і обговорення. На рис. 1, а наведено кінетичні криві витрати мономерів при кополімеризації ПА з ОМА з різним вмістом у полімеризаті ініціатора (ДАК). Ці криві демонструють значний вплив концентрації ініціатора, а також дають змогу визначити порядок за ініціатором, отримавши залежність швидкості полімеризації від концентрації ініціатора у логарифмічних координатах. Ця залежність для цієї групи кінетичних кривих наведена на рис. 1, б.

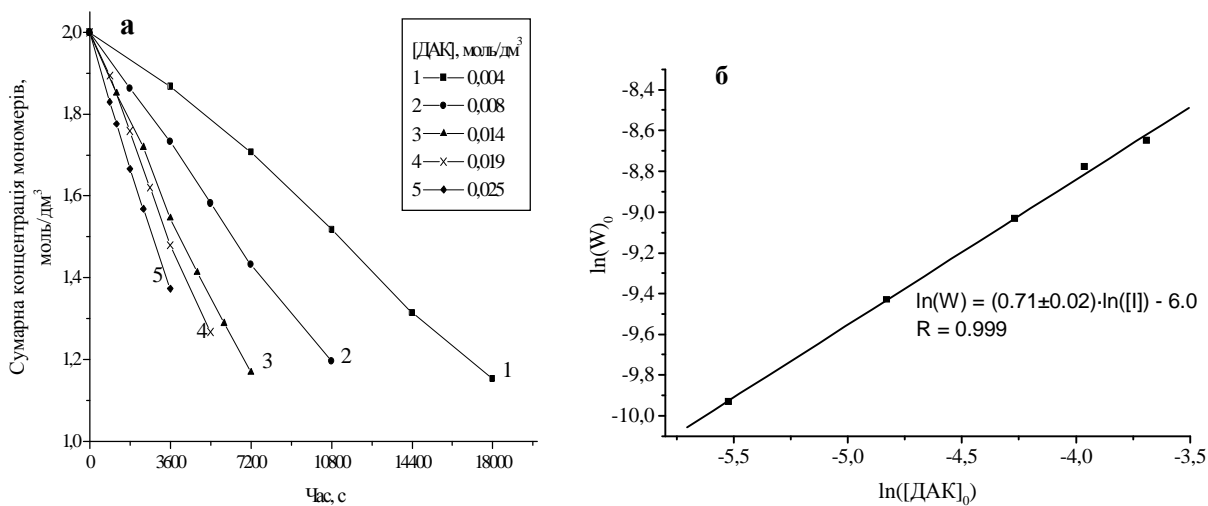


Рис. 1. Кінетичні криві витрати комономерів (а) та обробка цих кривих в логарифмічних координатах залежності швидкості від початкової концентрації ініціатора (б).
Температура реакції 60°C, [ПА]₀ = 0.6 моль/дм³, [ОМА]₀ = 1.4 моль/дм³

Отримане за тангенсом кута нахилу числове значення порядку за ініціатором становить 0,71–0,02. У роботах [2–4], де описано кополімеризацію 2-трет.бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) з рядом вінілових та акрилових мономерів, показано, що порядок реакції за ініціатором близький до одиниці, що пояснюється лінійним механізмом обриву ланцюга з передаванням радикала на пероксидовмісний мономер і, як результат, перебігу реакції в умовах слабоінгібованої полімеризації. У цьому дослідженні порядок за ініціатором, як можна побачити з наведених даних, не є близьким до одиниці і це не дає змоги стверджувати, що в цьому випадку спостерігається аналогічний механізм обриву ланцюга.

Проте, отримане значення також не дає змоги стверджувати, що у досліджуваній системі реалізується строго квадратичний механізм обриву ланцюга, тому що статистично коректно визначена точність не дозволяє округлити значення порядку за ініціатором до 0,5, яке є характерним для цього механізму обриву. Отже, можна стверджувати, що при кополімеризації ПА з ОМА реалізується змішаний механізм обриву ланцюга – при домінуванні обриву ланцюга за квадратичним механізмом спостерігається і лінійний обрив ланцюга з передаванням радикала на пероксидвмісний мономер. Часткове передавання ланцюга на молекули ПА підтверджує і залежність впливу на швидкість кополімеризації початкової концентрації ПА в полімеризаті, що наведена на рис. 2. З наведеної кривої можна побачити, що значне збільшення концентрації пероксидовмісного комономеру в полімеризаті не приводить до адекватного збільшення швидкості полімеризації, що можна розцінити як прояв слабоінгібуючого ефекту. Проте цей ефект не так чітко виражений, як у випадку

ВЕР, збільшення концентрації якого в багатьох випадках приводить до зменшення швидкості полімеризації. Цікавим є і зіставлення впливу природи мономеру ВЕР і ПА на молекулярну масу комономерів. У роботі [5] нами показано, що молекулярна маса кополімерів ВЕР з ОМА знаходиться в діапазоні 5000–20000 г/моль і спостерігається антибатна залежність молекулярної маси від концентрації ВЕР в полімеризаті. Це однозначно вказує на те, що під час передавання радикала на молекули ВЕР відбувається обрив як кінетичного, так і матеріального ланцюгів.

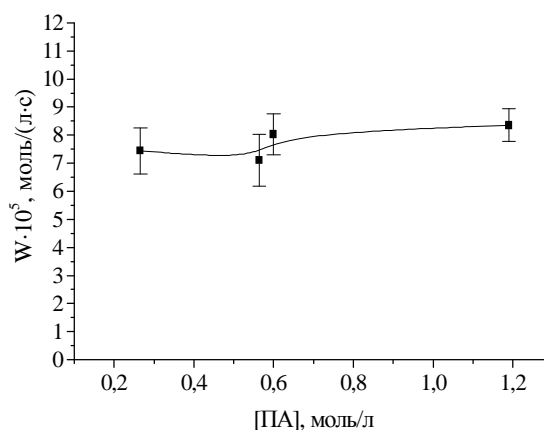


Рис. 2. Залежність швидкості кополімеризації від концентрації пероксидвмісного комономеру. Температура реакції 60 °С, [ДАК]₀ = 0.008 моль/дм³, [ОМА]₀ = 1.4 моль/дм³

У таблиці наведено значення молекулярних мас кополімерів ПА з ОМА, з яких видно, що молекулярна маса цих кополімерів значно більша і знаходиться в діапазоні 140000÷180000 г/моль, що практично на порядок більше від молекулярної маси кополімерів ВЕР, отриманих у порівняльних умовах та наближається до молекулярної маси гомополімеру ОМА, отриманого у порівняльних умовах (180000–230000 г/моль). Але, як свідчать дані таблиці, спостерігається антибатна залежність молекулярної маси від концентрації пероксидвмісного мономеру. Разом з кінетичними даними, викладеними раніше, це підтверджує, що спостерігається передавання ланцюга на молекули пероксидвмісного мономеру. Проте, якщо при кополімеризації ВЕР з ОМА збільшення концентрації пероксидвмісного мономеру приводило до зменшення молекулярної маси у 4 рази, то при кополімеризації ПА з ОМА порівняльне збільшення концентрації ПА приводить до зменшення молекулярної маси лише на 16 %.

Залежність молекулярної маси кополімерів від умов проведення кополімеризації

Концентрація реагентів*, моль/дм ³			Час, хв	Молек.маса, г/моль		Полідиспер-сність
[ПА] ₀	[ОМА] ₀	[ДАК] ₀		M _n · 10 ⁻³	M _w · 10 ⁻³	
0,60	1,40	0,004	300	154	312	2,02
0,60	1,40	0,008	180	149	294	1,97
0,60	1,40	0,014	120	147	321	2,19
0,60	1,40	0,019	90	143	293	2,05
0,60	1,40	0,025	60	141	304	2,14
0,27	1,39	0,008	180	181	391	2,15
0,35	1,4	0,008	175	168	356	2,12
0,56	1,38	0,008	180	151	364	2,41

*Початкові конц. мономерів 2 моль/л, загальна конверсія 30–45 %.

Висновок. Мономер N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід при кополімеризації з октил-метакрилатам утворює пероксидовмісний кополімер, що може використовуватись як модифікатор полімерних поверхонь. Кополімеризація за його участю відбувається в умовах слабоінгібованої полімеризації. Але цей механізм реалізується через особливості будови значно слабше, ніж у раніше досліджених пероксидовмісних мономерах, у результаті чого молекулярна маса кополімеру вища. Зменшити молекулярну масу, якщо така необхідність виникає з умов модифікації поверхні, змінюючи умови синтезу у цій системі, не можна, цього досягають введенням в полімеризат регулятора росту.

1. Самарик В.Я., Стецишин Ю.Б., Носова Н.Г., Варваренко С.М., Воронов С.А. Формування антибактеріальних покриттів на пероксидованих полімерних поверхнях // *Доп. НАН України*. – 2005. – № 12. – С. 48–53. 2. Воронов С.А., Пучин В.А., Токарев В.С. и др. Исследование кинетических особенностей радикальной полимеризации пероксидных мономеров // *Докл. АН УССР. Сер. Б*. – 1979. – № 10. – С. 828–831. 3. Voronov S., Tokarev V., Oduola K., Lastukhin Yu. Polyperoxide surfactants for interface modification and compatibilization of polymer colloidal systems. I. Synthesis and properties of polyperoxide surfactants // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – Vol. 76. – № 8. – P. 2957–2960. 4. Носова Н.Г., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Ройтер Ю.В., Тарнавчик І.Т., Воронов С.А. Вплив умов синтезу на основні характеристики кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими (мет)акрилатами // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2002. – № 461: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 142–147. 5. 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. Теорія і практика. – С. 258–262.