ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 678:541.64

В.О. Сердюк, В.В. Кочубей, В.С. Токарєв
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ І ВИВЧЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ ЧОТИРИКОМПОНЕНТНИХ КОПОЛІМЕРІВ

© Сердюк В.О., Кочубей В.В., Токарєв В.С., 2009

Проведено синтез чотирикомпонентних кополімерів за різних співвідношень вихідних мономерів акрилонітрилу, бутилметакрилату, стирену і малеїнового ангідриду. Методом дериватографії досліджено термічну стійкість синтезованих кополімерів.

The synthesis of quaternary copolymers has been performed at a different ratio of initial monomers, namely acrylonitrile, butyl methacrylate, styrene and maleic anhydride. Thermal stability of the copolymers synthesized has been studied by means of derivatography.

Постановка проблеми. У технологіях мікрокапсулювання найбільший інтерес являють такі властивості полімерів, як розчинність, температура розм'якшення, механічні властивості, фізичний стан, а також термічна стійкість. Способом надання полімеру бажаних властивостей є його модифікація, яка здійснюється, наприклад, кополімеризацією різноманітних мономерів, кожен з яких може утворювати гомополімер з небажаними властивостями. Так, для процесів створення мікрокапсул, які містять леткі речовини, такі як вуглеводні C_5-C_6, необхідно, по-перше, щоб оболонка була доволі щільною і достатньо еластичною за нормальних умов (T=25 °C), і, по-друге, досить термостійкою в інтервалі підвищених температур (T=90-160 °C). Щоб досягти цих властивостей, необхідно для формування оболонки використовувати полімери з певними фізичними, хімічними і механічними властивостями. Відомо, що багатокомпонентною кополімеризацією можна синтезувати полімерні матеріали із заданими властивостями, що і стало завданням цього дослідження.

Аналіз досліджень і публікацій. Використання різноманітних гомо- і кополімерів як природного [1], так і синтетичного [2] походження, для створення оболонок у процесах мікрокапсулювання стрімко поширюються останнім десятиліттям на все нові і нові об'єкти. Серед методів мікрокапсулювання різних за природою речовин значне місце посідають фізико-хімічні методи, що включають коацервацію, зумовлену осадженням нерозчинником. Ці методи відрізняються простотою апаратурного оформлення, високою продуктивністю і доброю відтворюваністю результатів. Вони ґрунтуються на фазовому розділенні рідина – рідина [3, 4], що полягає у виділенні з розчину плівкоутворювального матеріалу фази, збагаченої цим матеріалом, за зміни температури чи pH розчину, додаванні нерозчинника чи в процесі випаровування розчинника [5]. Природа полімеру, який застосовується для мікрокапсулювання, насамперед залежить від природи капсульованої речовини та завдань, які потрібно розв'язати за допомогою мікрокапсул. Так, для капсулювання парафінів, що можуть виконувати роль ефективних терморегуляторів і теплоносіїв, використовується поліетилен високої густини [6], термоеластопласт полі(стирен-*блок*-бутадієн-*блок*-стирен) [7], поліуретани.

Мета роботи – дослідити вплив співвідношення мономерів на термічну стійкість кополімерів, що необхідно для прогнозування їхньої поведінки під час подальшого застосування.

Експериментальна частина. Синтез тетраполімерів здійснювали радикальною кополімеризацією таких мономерів (табл. 1): акрилонітрилу (АН), бутилметакрилату (БМА), стирену (СТ) і малеїнового ангідриду (МА), за їх початкового співвідношення 50:30:10:10 мол.% (ТП-1) та 50:10:30:10 мол.% (ТП-2). Вибір комономерів обумовлений тим, що полімери АН є стійкими до дії вуглеводнів, варіюючи співвідношення СТ і БМА, можна регулювати температуру розм'якшення кополімерів, а ланки МА гідрофілізують макромолекули і можуть забезпечити їх зшивання за взаємодії з певними бі- або поліфункціональними сполуками. Процес проводили в розчині етилацетату (ЕАц) з використанням як ініціатора α,α'-азоізобутиронітрилу (ДАК) за температури 60 °С. Синтез проводили у тришийковому реакторі. Загальну конверсію (S, мас.%) визначали гравіметричним методом [8]. Після синтезу тетраполімери тричі переосаджували у гексані, висушували і аналізували на вміст Нітрогену, Карбону, Гідрогену, на основі чого розраховували склад тетраполімерів. Для тетраполімерів визначали характеристичну в'язкість ([η]) [8] і температуру розм'якшення ($T_{розм.}$). Дані, що характеризують одержані тетраполімери, наведено в табл. 2.

Таблиця 1

Характеристики процесу тетраполімеризації

Кополімер	Вихідне співвідношення мономерів, мас.%				Час, год	S, мас.%
	АН	БМА	СТ	МА		
ТП-1	29,67	47,71	11,65	10,97	10	55
ТП-2	32,43	17,38	38,20	11,99	10	45

Таблиця 2

Характеристики тетраполімерів

Кополі-мер	Елементний аналіз кополімерів, мас.%			Співвідношення мономерів у кополімері, мас.%				[η] в ацетоні, $дл \cdot г^{-1}$	$T_{розм.}$, °С
	[N]	[C]	[H]	АН	БМА	СТ	МА		
ТП-1	4,52±0,03	68,40±0,04	7,82±0,08	17,12	55,60	13,49	13,79	0,224	82,80±1,07
ТП-2	3,82±0,17	75,37±0,46	6,99±0,32	14,40	23,99	44,37	17,24	0,308	102,16±3,05

Як бачимо з порівняння даних табл. 1 і 2, у процесі тетраполімеризації найменш активним мономером виявився АН і одержані кополімери істотно збіднені його ланками. Причому АН краще вступає у кополімеризацію з БМА, ніж СТ; тому збільшення концентрації останнього у мономерній суміші призводить до зменшення вмісту ланок АН в тетраполімері.

Термічну стійкість зразків кополімерів ТП-1 і ТП-2 досліджували проведенням комплексного термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів зразків на дериваторгафі Q-1500 системи "Паулік-Паулік Ердей" у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв в атмосфері повітря (рис. 1 і 2). Маса зразків становила 200 мг. Чутливість за шкалою диференційно-термічного аналізу (ДТА) – 250 мкВ, за термогравіметричною шкалою (ТГ) – 500 мкВ. Еталоном слугував оксид алюмінію.

Вигляд кривих ТГ і ДТА (рис. 1 і 2) вказує на складність і багатостадійність процесів, що відбуваються під час нагрівання досліджених тетраполімерів. Для обох кополімерів доволі чітко простежуються три основні стадії в області температур до 250, від 250 до 450 і > 450 °С.

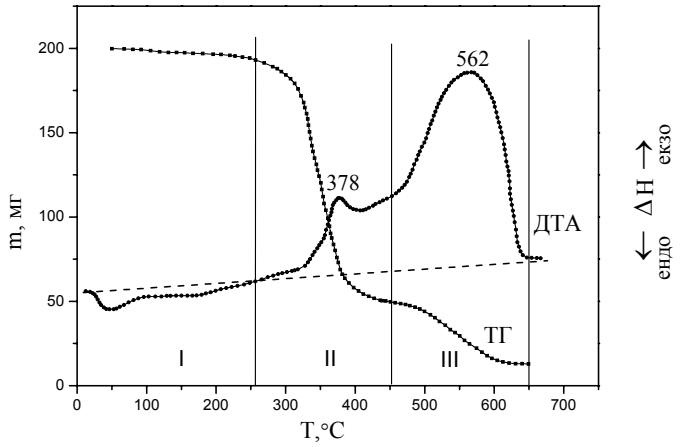


Рис. 1. Дані термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів кополімеру ТП-1

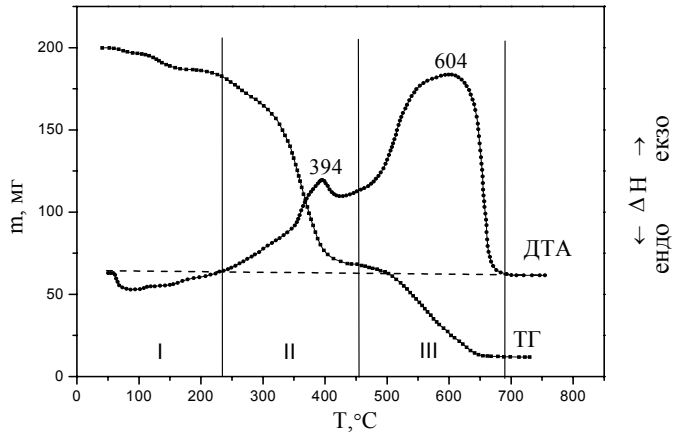
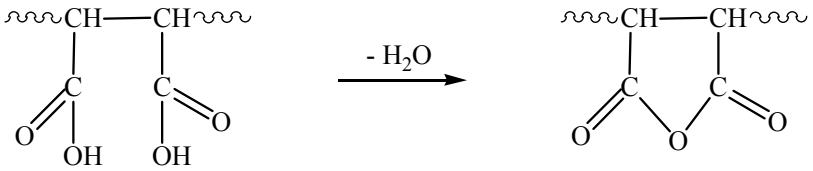


Рис. 2. Дані термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів кополімеру ТП-2

У низькотемпературній області термолізу зразків на кривій ДТА спостерігається слабкий ендотермічний ефект, який супроводжується незначною втратою маси на кривій ТГ. Втрата маси у діапазоні температур до 250 °С, ймовірно, зумовлена видаленням незначної кількості низькомолекулярних домішок (адсорбованої і зв'язаної вологи, залишків мономерів, розчинників), а також дегідратацією частково гідролізованих ланок малеїнового ангідриду:



Присутність ланок гідролізованого малеїнового ангідриду чітко фіксується у ІЧ-спектрах цих кополімерів.

Характерною є наявність слабовиражених розмитих мінімумів на кривих ДТА за температури < 100 °С, в той час, як на ДТГ у цій області екстремумів не спостерігається (рис. 3). Швидше це пояснюється переходом цих полімерів зі склоподібного стану у в'язкоплинний, що, як відомо, супроводжується поглиннаням енергії [9].

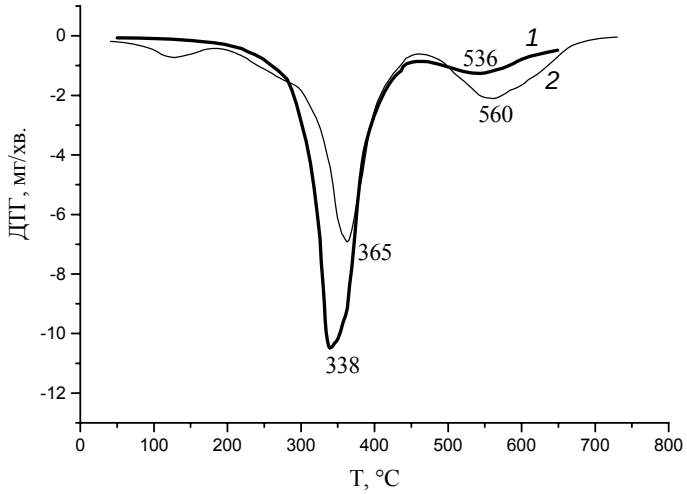
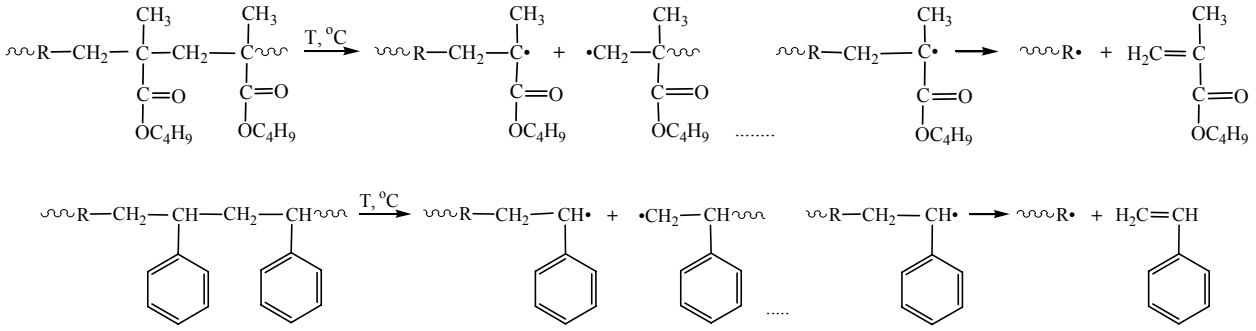


Рис. 3. Диференціальні термогравіметричні криві зразків кополімерів: 1 – ТП-1; 2 – ТП-2

На другій стадії (250–450 °С) відбувається найбільша втрата маси зразків, яка становить 68,5 % для ТП-1 і 56 % – для ТП-2 і яка супроводжується екзотермічним ефектом (рис. 1 і 2). Разом з тим необхідно відзначити, що величина теплового ефекту на цій стадії істотно поступається тепловому ефекту, що спостерігається на третій стадії, протягом якої відбувається значно менша втрата маси: 17 і 28 % відповідно для ТП-1 і ТП-2.

Можна припустити, що на другій стадії одночасно перебігають декілька процесів, у тому числі екзотермічні і ендотермічні, які частково компенсують один одного. До екзотермічних процесів належать передусім реакції термоокисної деструкції, які призводять до утворення кисневмісних продуктів, зокрема пероксидних, їхнього розпаду і часткової карбонізації кополімерів. До ендотермічних належать реакції деполімерізації, які найінтенсивніше перебігають саме у цьому температурному діапазоні [10] і обумовлюють значну втрату маси. Стосовно досліджених кополімерів реакції деполімеризації можуть бути схематично зображені так:



Відомо [10], що деполімерізація полімерів 1,1-дизаміщених мономерів відбувається легше порівняно з монозаміщеними. Очевидно, саме тому для ТП-1, в якого вміст БМА є більшим (табл. 2), спостерігається більша втрата маси з вищою швидкістю і за нижчих температур порівняно з ТП-2. Згідно з даними диференційного термогравіметричного аналізу (рис. 3, крива 1), температура найінтенсивнішої втрати маси зразка ТП-1 становить 338 °С, а максимум

екзотермічного ефекту термоокисної деструкції згідно з даними диференційного термічного аналізу (рис. 1, крива ДТА) відповідає температурі 378 °С. Для ТП-1 – відповідно 365 (рис. 3, крива 2) і 394 °С (рис. 2, крива ДТА). Деяка розбіжність у значеннях температур, що відповідають екстремумам на кривих ДТА і ДТГ, може бути зумовлена, з одного боку, певною інерційністю системи вимірювання теплових ефектів порівняно з реєстрацією маси зразка. Тому за високих швидкостей нагрівання (5 °С/хв) екстремуми на кривих ДТА фіксуються за дещо вищих (приблизно на 30 °С) температур, ніж на кривих ТГ (ДТГ). З іншого боку, ДТА і ДТГ фіксують інтегральні процеси. При цьому мінімум на ДТГ відповідає максимальній швидкості деполімеризації (ендотермічний процес), а максимум на ДТА – максимальній швидкості термоокиснення (екзотермічний процес). Вочевидь, температури цих максимумів можуть не збігатись.

Третя стадія термолізу зразків відбувається у температурному інтервалі 450...700 °С, яка характеризується втратою маси і значним (найбільшим) екзотермічним ефектом (рис. 1 і 2). Ця стадія, ймовірно, обумовлена майже повним окисненням частково карбонізованих залишків кополімерів з утворенням CO_2 і H_2O. Відповідна втрата маси на цій стадії становить 17 % для ТП-1 і 28 % – для ТП-2. Максимальній швидкості деструкції зразка ТП-1 на цій стадії відповідає температура 536 °С (рис. 3, крива 1), яка достатньо добре узгоджується з максимумом екзоефекту 562 °С. Окиснення карбонізованих залишків зразка кополімеру ТП-2 з максимальною швидкістю відбувається за температури 560 °С (рис. 3, крива 2), а максимум екзоефекту відповідає температурі 605 °С.

Висновки. На основі отриманих даних дереватографічного дослідження зразків кополімерів ТП-2 і ТП-1 можна зробити висновок, що зразки деструктують за подібним механізмом, однак вищою термостійкістю характеризується ТП-2, що має більший вміст стирену і менший вміст бутилакрилату. Температурний інтервал втрати основної маси цього зразка так само, як і максимум основних екзоефектів процесу термоокисної деструкції, зміщені в область вищих температур. Отже, змінюючи співвідношення мономерів в реакційній суміші, можна синтезувати кополімери з наперед заданими термічними властивостями. Це, своєю чергою, полегшує подальший підбір умов для використання одержаних кополімерів у процесах створення і застосування мікрокапсульованих матеріалів.

1. Benita S. Microencapsulation: methods and industrial applications. N. Y.: Marcel Dekker Inc, 1996. – 682 p. 2. Пат. 6617364 США, МКИ C08J 009/16. Method for synthesizing thermo-expandable polymeric microspheres / Soane; David S. (Piedmont, CA); Houston; Michael R. (Berkeley, CA); Nano-Tex, LLC (Emeryville, CA) – № 235367; Заявл. 05.09.2002; Опубл. 03.09.2003; НКИ 521/56. 3. S. Kobayashi, S Nagayama. A Microencapsulated Lewis Acid. A New Type of Polymer-Supported Lewis Acid Catalyst of Wide Utility in Organic Synthesis // J. Am. Chem. Soc.– 1998.– 120.– P. 2985–2986. 4. Вилесова М.С., Айзенштадт Н.И., Босенко М.С. и др. Разработка микрокапсулированных и гелеобразных продуктов и материалов для различных отраслей промышленности // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.– 2001.– Т. XLV. – № 5–6. 5. Aliabadi H. M., Elhasi S., Mahmud A., Gulamhusein R., Encapsulation of hydrophobic drugs in polymeric micelles through co-solvent evaporation: The effect of solvent composition on micellar properties and drug loading // Int. J. of Pharmaceutics.– 2007.– 329.– P.158–165. 6. Ye H., Xin-shi G. Preparation of polyethylene–paraffin compounds as a form-stable solid–liquid phase change material // Solar Energ. Mater. Solar Cells.– 2000.– 64.– P. 37–44. 7. Min X., Bo F., Kecheng G. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity // Energ. Convers. Manage.– 2002.– 43.– P.103–108. 8. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972.– 416 с. 9. Бартенев Е.М., Френкель С.Я. Физика полимеров / Под ред. д-ра физ.-мат. наук А.М. Ельяшевича.– Л.: Химия, 1990.– 432 с. 10. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. – М.: Мир, 1967.– 328 с.