

О.Г. Будішевська, І.А. Дронь, О.О. Кудіна, С.А. Воронов,
В.В. Кочубей, Н.Ю. Соломко, Л.В. Долинська
Національний Університет "Львівська політехніка",
кафедра

МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ ПОЛІПЕРОКСИДАМИ НА ОСНОВІ АЛЬТЕРНАНТНИХ ПОЛІАНГІДРИДІВ

© Будішевська О.Г., Дронь І.А., Кудіна О.О., Воронов С.А., Кочубей В.В.,
Соломко Н.Ю., Долинська Л.В., 2009

З використанням октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметил-малеїнатів методом «прищеплення до» латексних частинок одержано пероксидований поліметилметакрилат (ППММА). За подальшого ініціювання пероксидними фрагментами у складі ППММА проведено прищеплену полімеризацію стиролу і одержано полімерний композит полістирол-пр-поліметилметакрилат.

Using 1-octene-co-maleic anhydride-co-tert-butyl-peroxy-methylmaleinate peroxidised polymethylmethacrylate (PPMMA) was obtained via "grafting to" latex particles. Then in its presence grafting polymerization undergoes, initiated by PPMMA peroxide fragments, and polymeric composite polystyrene - gr - polymethyl methacrylate was obtained.

Постановка проблеми. Важливим напрямком у розвитку хімії нових матеріалів є вдосконалення відомих методів одержання полімерних матеріалів, зокрема, композитів на основі полімерних дисперсних систем та методів модифікації синтетичних полімерів, полімерних сумішей і наповнених полімерів, наприклад, удароміцних полістиролів, кополімерів полістиролу, сегментованих поліуретанів, акрилатів і метакрилатів тощо [1]. Це надає можливість забезпечувати певні фізико-механічні показники, хімічні, термо-хімічні, медико-біологічні та інші властивості.

Композиційні матеріали, в тому числі наповнені полімери та полімерні суміші, по суті є дисперсними системами з високорозвиненою міжфазною поверхнею. Природа міжфазних шарів та фізико-хімічна взаємодія окремих складових фрагментів в їхньому складі визначають макровластивості таких матеріалів загалом, а саме: фізико-механічні властивості, термостійкість, хімічну стійкість до окиснення, гідролізу, атмосферної корозії тощо. При цьому часто постає проблема суміщення несумісних і малосумісних багатокомпонентних полімерних систем, які відрізняються поверхневою енергією, а саме – проблема компатибілізації окремих фаз полімерних гетерогенних дисперсних систем [2].

Одним з перспективних напрямків вирішення проблеми компатибілізації у багатокомпонентних полімерних системах є використання міжфазно-активних гетерофункціональних поліпероксидів як модифікаторів міжфазної поверхні у полімерних гетерогенних дисперсних системах [3]. Зокрема, на поверхні твердої фази, полімерної або неорганічної створюють ковалентно-прищеплений наночар гетерофункціональних поліпероксидів. Ковалентне прищеплення макромолекул гетерофункціонального поліпероксиду дає змогу регулювати міжфазну енергію та забезпечувати хімічну взаємодію реакційноздатних груп поліпероксиду – компатибілізатора з полімерною матрицею або неперервною фазою іншої природи [4]. Ініціювання радикальних реакцій забезпечують пероксидні фрагменти у складі поліпероксидів, причому температура модифікації визначається природою пероксидної групи та кінетичними параметрами її термолізу. Відомі поліпероксидні модифікатори композитів і полімерних сумішей з дитретинними пероксидними групами [3].

Імобілізація гетерофункціональних полімерів на поверхні дисперсної фази полегшується за умови їхньої поверхневої активності, а саме – здатності до адсорбції на полімерних поверхнях або поверхнях наповнювачів під час модифікації за рахунок фізичних взаємодій (гідрофобних, електростатичних, водневх). Тому синтез і використання поверхнево-активних гетерофункціональних поліпероксидів є перспективним питанням під час модифікації існуючих і створення нових полімерних матеріалів.

Мета роботи – одержати полімерний композит радикальною полімеризацією стиролу (Ст) у розчині пероксидованого латексного ПММА, який містить прищеплені блок-кополімери полістирол-пр-поліметилметакрилат (Ст.-пр-ПММА) під час ініціювання первинно-третинними пероксидними фрагментами у складі ланцюгів гетерофункціонального поліпероксиду октен-комалеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксималеїнату (О-МА-ПМ), прищеплених до пероксидованого ПММА.

Експериментальна частина. Синтез пероксидовмісних кополімерів

Пероксидовмісний кополімер О-МА-ПМ отримували ацилуванням трет-бутилперокси-метанолу (ПМ) альтернативним кополімером октен-комалеїновий ангідрид (О-МА) за відомою методикою [5].

Водорозчинний поверхнево-активний поліпероксид О-МК-ПМ_С одержували взаємодією О-МА-ПМ з гідроксидом натрію у водному розчині за рН 8–8,5 за кімнатної температури [6].

Вміст активного кисню [O]_{акт} у О-МА-ПМ визначали газо-рідінною хроматографією (ГРХ) та йодометрично [5]. Вміст ланок МА у складі О-МА визначали зворотним рН-метричним титруванням за методикою [5]. Будову О-МА та О-МА-ПМ підтверджували ІЧ- та ПМР-спектроскопією. Молекулярну масу О-МА та О-МА-ПМ визначали віскозиметрично за методикою [5].

Синтез поліметилметакрилатних латексів

ПММА латекси отримували емульсійною полімеризацією метилметакрилату (ММА) за концентрації ММА 1,1 моль/л у 0,29 %-му водному розчині емульгатора Dowfax 2E під час ініціювання персульфатом амонію (ПСА), концентрація якого становила 0,008 моль/л. Конверсія латексів, визначена гравіметрично, становила 90–95 %, сухий залишок латексів ≈ 10 %.

Одержання пероксидованого поліметилметакрилату

Пероксидований ПММА одержували модифікацією ПММА латексів прищепленням ланців пероксидовмісного кополімеру О-МК-ПМ_С до поверхні латексних частинок. Прищеплення О-МК-ПМ_С здійснювали за термостатування за методикою [6]. Агрегативну стабільність латексів оцінювали за значенням порога швидкої коагуляції [7]. Середній діаметр частинок латексів визначали із залежності оптичної густини розведеного латексу від довжини хвилі променя світла за методикою [8]. Кількість О-МК-ПМ_С, ковалентно прищепленого до поверхні частинок ПММА латексу, визначали як різницю між його початковою кількістю і кількістю неприщепленого поліпероксиду, яку визначали зворотним рН-метричним титруванням карбоксильних груп поліпероксиду у дисперсійному середовищі. Неприщеплений О-МК-ПМ_С виділяли у надосадковій рідині після центрифугування зруйнованого латексу. Руйнування (коагуляцію) латексу здійснювали дією розчину електроліту хлориду калію. Вміст пероксидних груп у складі пероксидованого ПММА визначали ГРХ аналізом низькомолекулярних газоподібних продуктів повного розпаду пероксидних фрагментів О-МК-ПМ_С, прищепленого до макромолекул ПММА.

Пероксидований ПММА одержували руйнуванням модифікованого ПММА латексу виморожуванням. Після руйнування латексу ПММА багаторазово промивали водою з метою видалення низькомолекулярного емульгатора Dowfax 2E та залишків ПСА та переосаджували з розчину ацетону у гексан для видалення залишків мономера.

Полімеризація стиролу і одержання композиту

Полімеризацію Ст проводили у розчині пероксидованого латексного ПММА у 1,4-діоксані за температур 343–353 К і масового співвідношення Ст:ПММА як 1:1,3. Ініціювання здійснювалось за рахунок термолізу пероксидних фрагментів у ланцюгах О-МК-ПМ_С, прищепленого до макромолекул ПММА. Концентрацію Ст у розчині варіювали в інтервалі 0,40 – 0,14 моль/л. Конверсію стиролу визначали дилатометрично та гравіметрично, при цьому вона дорівнювала 50 – 95 %. Отримані полімерні зразки очищали від мономера Ст переосадженням з 1,4-діоксану у гексан.

УФ-спектроскопія

Вміст полістиролу у полімерних зразках підтверджували УФ-спектроскопією. *УФ-спектри* полімерних зразків отримували у розчині 1,4-діоксану за допомогою спектрофотометра “Specord M-400” в діапазоні 210–300 нм за концентрації 2,65 г/100 мл і товщини кювети d = 1 см.

Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричні та диференційно-термічні дослідження проводили за допомогою дериватографа Q-1500 системи “Паулік-Паулік-Эрдей”. Сухий взірець полімеру масою 200 мг аналізували у динамічному режимі в атмосфері повітря зі швидкістю нагрівання 5°/хвилину, чутливістю за термогравіметричною шкалою (ТГ) – 200 мг, за шкалою диференційно-термічного аналізу (ДТА) – 250 мкВ. Як еталонну речовину використовували алюміній оксид.

Результати досліджень та їх обговорення. Для модифікації міжфазних поверхонь синтезовано поліпероксид О-МА-ПМ з первинно-третинними пероксидними групами полімераналогічними перетвореннями бінарного альтернантного кополімеру 1-октен-ко-малеїновий ангідрид за методикою [5] (Схема 1).

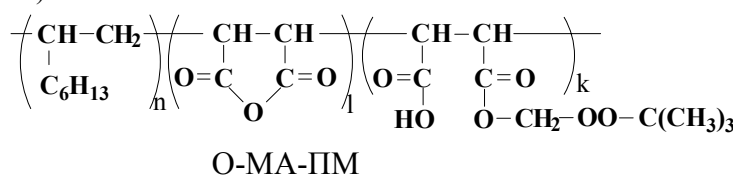


Схема 1. Кополімер 1-октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнат

Як модифікатор латексного ПММА запропоновано похідний кополімер О-МК-ПМ_С, який отримували за описаною методикою [6] і структуру якого зображено схемою 2.

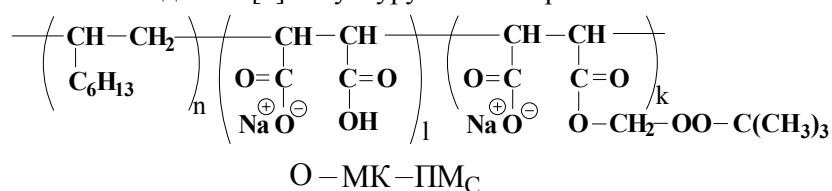


Схема 2. Натрієва сіль кополімеру 1-октен-ко-малеїнова кислота-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнату

У структурі макромолекули О-МК-ПМ_С вздовж ланцюга макромолекули послідовно чергуються біфільні фрагменти, які складаються з гідрофобної ланки 1-октену та гідрофільної ланки – залишку малеїнової кислоти або трет-бутилпероксималеїнату [6]. Така будова є передумовою міжфазної активності О-МК-ПМ_С у водополімерних дисперсіях. Наявність гідрофобного замісника у кожній другій ланці (залишку 1-октену) зумовлює здатність О-МК-ПМ_С адсорбуватись на полімерній поверхні дисперсної фази у ПММА латексах. За подальшого нагрівання і термолізу пероксидних груп відбувається радикальне прищеплення ланцюгів О-МК-ПМ_С до поверхні латексних частинок ПММА [6] (рис.1). Хроматографічним аналізом пероксидованого в такий спосіб ПММА показано, що вміст реакційноздатного фрагмента – замісника трет-бутилпероксиметилу у сухому латексному полімері становить близько 0,61 % мас.

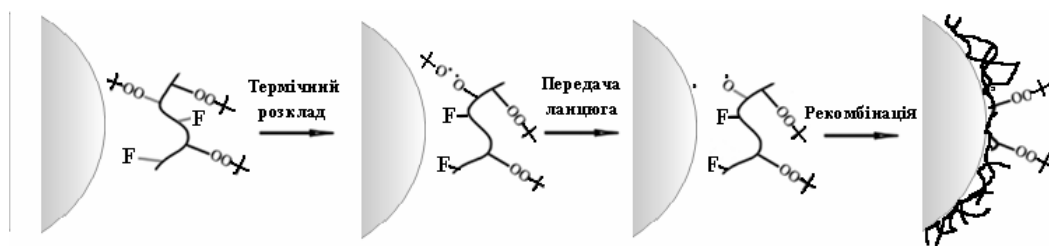


Рис. 1. Прищеплення ланців пероксидовмісного кополімеру О-МК-ПМ_С до поверхні частинок ПММА латексу з утворенням пероксидованого латексного полімеру

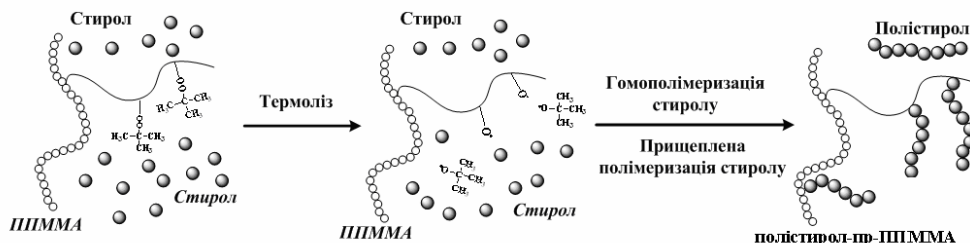


Рис. 2. Прищеплена радикальна полімеризація стиролу у присутності пероксидованого ПММА (ППММА) під час ініціювання пероксидними фрагментами у його складі з утворенням кополімеру полдістирол-пр-ППММА

Одержаний латексний пероксидований ПММА був використаний для одержання полімерного композиту ПММА і ПС за наведеною методикою. Розчинну полімеризацію Ст проводили у розчині пероксидованого ПММА за температур 343–353 К за відсутності низькомолекулярних радикальних ініціаторів. Присутність реакційноздатних первинно-третинних фрагментів у прищеплених до модифікованого латексного ПММА ланцюгах О-МК-ПМ дало можливість використати його для ініціювання радикальної прищепленої полімеризації стиролу (рис. 2). Конверсія Ст під час полімеризації становила 50–95 %. Очевидно, що в результаті радикальних реакцій передачі ланцюга і рекомбінації утворюються як прищеплені кополімери поліметилметакрилат-пр-полістирол (ПММА-пр-ПСт), так і гомополімер полістирол (ПСт). Характер диференційних УФ-спектрів отриманих полімерних зразків є аналогічним до спектрів алкілзаміщених бензенів, що підтверджує присутність ланцюгів полістиролу [9] (рис. 3).

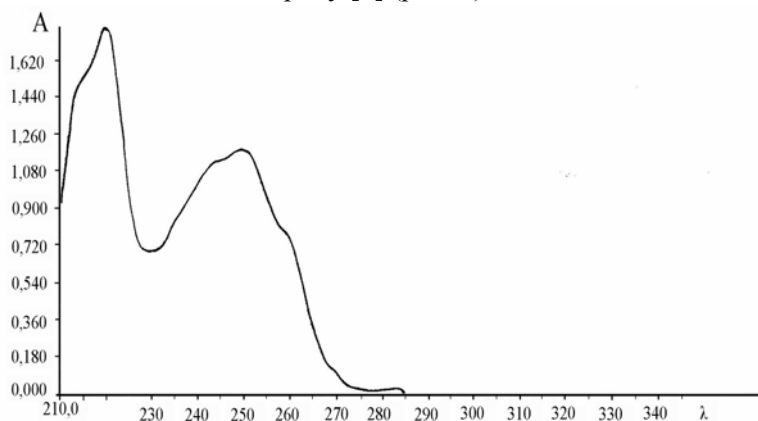


Рис. 3. Диференційний УФ-спектр взірця полімеру, одержаного радикальною полімеризацією стиролу під час ініціювання пероксидованим ПММА

Порівняння кривих ДТА полімерних взірців, одержаних прищепленою кополімеризацією Ст під час ініціювання пероксидованим ПММА з ДТА взірців ПММА і ПСт (рис. 4), свідчить про наявність у ньому прищеплених кополімерів блок-полістирол-пр-поліметилметакрилат (ПСт-пр-ПММА). Згідно з даними термогравіметричного аналізу досліджувані зразки інтенсивно втрачають масу в області 260–580 °С. Процес термічної деструкції зразків супроводжується екзотермічними ефектами, що бачимо на кривих ДТА усіх зразків.

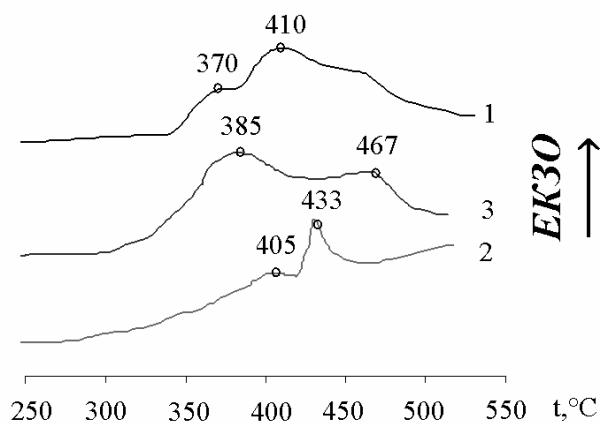


Рис. 4. Криві диференційно-термічного аналізу (ДТА) зрізів полімерів: 1 – емульсійний поліметилметакрилат; 2 – полістирол; 3 – полімерний композит, одержаний прищепленою кополімеризацією Ст. під час ініціювання пероксидованим ПММА

Показані на рис. 4 криві свідчать про те, що найменш термостійким є емульсійний ПММА (крива 1), при цьому максимуми екзотермічних ефектів зміщені в область нижчих температур (340 та 410 К). Зразок полістиролу характеризується найбільшою термостійкістю (максимуми екзоефектів зміщені в область вищих температур – 405 та 410 К). Зразок полімерного композиту, одержаний прищепленою кополімеризацією Ст під час ініціювання пероксидованим ПММА, характеризується середньою термостійкістю порівняно з попередніми. Максимум основного екзоефекту відповідає температурі 385 К, що свідчить про утворення прищеплених кополімерів, у молекулах яких існують ковалентні зв'язки між блоками полістирольних фрагментів та ланцюгів ПММА. Деструкція залишків цього зрізця відмічена екзоефектом – 467 К, що можна пояснити зшиванням під час прищепленої полімеризації ланцюгів полістиролу, ініційованим пероксидними фрагментами у складі пероксидованого ПММА.

Висновок. Проведеними дослідженнями визначено, що гетерофункціональні поліпероксиди О-МА-ПМ, які містять первинно-третинні пероксидні групи, дають змогу проводити модифікацію існуючих промислових латексів, зокрема, ПММА латексів, за температури 333 К, а в подальшому проводити прищеплену полімеризацію полістиролу (або інших вінільних мономерів) в присутності пероксидованого латексного ПММА з отриманням полімерних композитів поліметилметакрилат-пр-полістирол за невисоких температур 343–353 К.

1. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. – 1, 2 т. – М.: Мир, 1981. – 453 с. 2. Помогайло А.Д. Молекулярне полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – С.5–38. 3. Roiter Yu., Samaryk V., Nosova N., Varvarenko S., Pötschke P., Voronov S. Radikal Processes for the Creation of Compatibilizing Layers in Polyolefin Blends // Macromolecular Symposia. – 2001. – № 164. – С. 377–387. 4. Ройтер Ю.В., Носова Н.Г. Радикальне прищеплення поліпропіленових ланцюгів до пероксидованих олігомерів // Вісник ДУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 1999. – №361. – С.62–63. 5. Будішевська О.Г., Миськова І.А., Воронов А.С., Кочубей В.В., Васильєв В.П., Шафранська О.Т., Воронов С.А. Пероксидні макроініціатори – похідні кополімерів октен-ко-малеїновий ангідрид // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №1 – С.92–96. 6. О.Г. Будішевська, І.А. Миськова, В.В. Кочубей, С.А. Воронов. Модифікація латексів кополімером октен-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутил-пероксиметилмалеїнатом // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2005. – № 529. – С.229–232. 7. Воюцкий С.С., Панич Р.М. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. – М.: Химия, 1974. – 223 с. 8. Нейман Р.Э., Вережников В.Н., Кирдеева А.П. и др. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ. – М.: Высш. шк., 1972. – 176 с. 9. Казизина Л.И., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. – С.44.