

мической природы), сформированных *in situ* по разным типам одновременных реакций, оценены степени сегрегации α ПУ в ПУ-обогащенную фазу. Показано, что величина α определяется термодинамической совместимостью компонентов, а также зависит от состава смеси и химической природы ПУ. На степень сегрегации значительно влияет и введение минерального наполнителя, что обусловлено в основном резким падением скорости фазового разделения, связанным с ограничением подвижности макромолекул в результате взаимодействия с поверхностью наполнителя и существенным увеличением вязкости системы.

SUMMARY. For the blends of linear polymers (poly(methyl methacrylate) and polyurethanes (PU) of the different chemical nature) formed *in situ* according to the different types of simultaneous reactions the segregation degrees of PU into PU-enriched phase have been evaluated. It is shown that the segregation degree is determined by thermodynamic compatibility of the components. The filler introduction influences on the segregation degree too. The effect observed may be explained by the rough decrease of phase separation rate, which is related with the restriction of macromolecules mobility imposed by the interactions with solid and the considerable increase of system viscosity.

1. *Lipatov Yu.S.* Phase-separated interpenetrating polymer networks. -Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
2. *Lipatov Yu.S., Nesterov A.E.* Thermodynamics of polymer blends. -Lancaster-Basel: Technomic Publ. Co, 1997.

3. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E.* // *Polym. Int.* -2002. -**51**, № 9. -P. 772—780.
4. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E., Antonenko O.I.* // *Ibid.* -2003. -**52**, № 5. -P. 664—669.
5. *Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И.* // *Укр. хим. журн.* -2007. -**73**, № 5. -С. 53—57.
6. *Lipatov Yu.S., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V.* // *Europ. Polym. J.* -2006. -**42**, № 11. -P. 3102—3107.
7. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* -2006. -**102**, № 5. -P. 4545—4651.
8. *Beckman E.J., Karasz F.E., Porter R.S. et al.* // *Macromolecules.* -1988. -**21**, № 4. -P. 1193—1194.
9. *Camberlin Y., Pascault J.P.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* -1984. -**22**, № 10. -P. 1835—1844.
10. *Kim W.N., Burns C.M.* // *Macromolecules.* -1987. -**20**, № 8. -P. 1876—1882.
11. *Couchman P.R.* // *Ibid.* -1978. -**11**, № 6. -P. 1156—1161.
12. *Hourston D.J., Song M., Hammiche A. et al.* // *Polymer.* -1997. -**38**, № 1. -P. 1—7.
13. *Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -2004. -**46**, № 9. -С. 1549—1557.
14. *Hashimoto T., Kumaki J., Kawai H.* // *Macromolecules.* -1983. -**16**, № 4. -P. 641—648.
15. *Pu Y., Rafailovich M.H., Sokolov J. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* -2001. -**87**, № 20. -P. 206101 (1—4).
16. *Lipatov Yu.S., Nesterov A.E., Ignatova T.D., Nesterov D.A.* // *Polymer.* -2002. -**43**, № 3. -P. 875—880.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 27.02.2008

УДК 541.64.057, 678.744.3

В.С. Дутка, Ю.В. Деркач, Н.М. Сіховська

ПЕРОКСИДОВАНІ КОПОЛІМЕРИ СТИРОЛУ ТА МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ

Модифікацією кополімеру стиролу і малеїнового ангідриду довголанцюговою аліфатичною пероксикислою отримано пероксидовмісні полімерні продукти (ПСМА). Показано, що змінюючи співвідношення між ангідридними ланками макромолекули кополімеру і кількістю модифікатора — пероксидекановою кислотою, можна отримувати пероксидовмісні продукти з різним вмістом діацильних пероксидних груп. Знайдено ефективні константи швидкості термічного розпаду пероксидних груп макромолекули ПСМА і енергії активації процесу термолізу, які лежать в межах 91.1—127.2 кДж/моль.

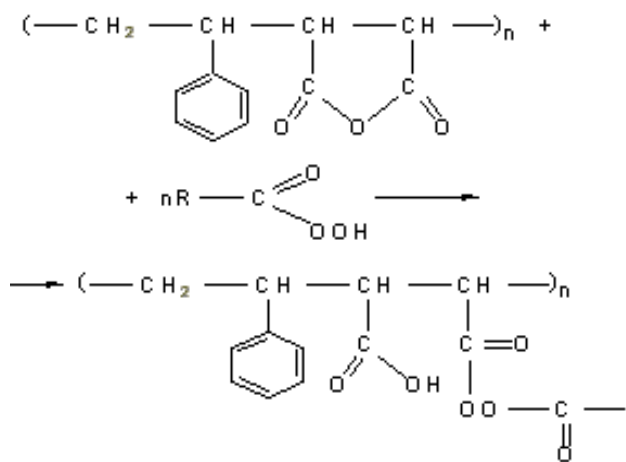
Реакційноздатні пероксидовмісні полімери широко застосовуються як ініціатори радикальної полімеризації, модифікатори поверхні мінеральних наповнювачів, компоненти для синтезу композиційних матеріалів та ін. [1—4]. Полімерні пероксидовмісні сполуки, які крім —О—О— групи міс-

тять і інші функціональні групи, можуть застосовуватись як структуруючі агенти полімерних композиційних матеріалів або використовуватись для обробки твердих поверхонь [5—7]. У циклі робіт, виконаних під керівництвом професора С. Воронова [7—10], показано, що гетерофункціональні

© В.С. Дутка, Ю.В. Деркач, Н.М. Сіховська, 2008

поліпероксидні сполуки є перспективними для конструювання міжфазних шарів визначеної структури зі спеціальними властивостями.

У даній роботі синтезовані та вивчені деякі фізико-хімічні властивості пероксидовмісних кополімерів. Пероксидовмісні продукти одержали за реакцією модифікації кополімеру стиролу з малеїновим ангідридом (СМА) аліфатичною пероксидекановою кислотою (ПКК) в ацетоновому чи діоксановому розчині. Вихідний кополімер СМА отримували методом радикальної полімеризації еквімолекулярних кількостей стиролу і малеїнового ангідриду в толуолі в присутності пероксиду бензоїлу. Як відомо, в ході полімеризації вінілових мономерів з малеїновим ангідридом утворюються кополімери, мономерні ланки в яких чергуються [11, 12]. В досліді по модифікації використовували зразок СМА з молекулярною масою, рівною 66000. Реакцію СМА з пероксидкислотою проводили в розчині сухого діоксану або ацетону при кімнатній температурі протягом 4—6 год. Реакція низькомолекулярного гідроксипероксиду з малеїновим ангідридом перебігає гладко та дає пероксидний мономер з досить високим виходом [13]. У випадку кополімеру СМА показано, що взаємодія ангідридної групи з пероксидами різної будови приводить до утворення поліпероксидів [5]. Для регулювання вмісту пероксидних груп у макромолекулі в ході синтезу змінювали мольне співвідношення СМА/ПКК. Реакція пероксидування протікала за схемою:



В результаті модифікації утворюється пероксидований кополімер (ПСМА), що містить в бічному ланцюзі діацильні пероксидні групи.

Отриманий пероксидовмісний кополімер декілька разів розчиняли в діоксані та осаджували гексаном, висушували до постійної маси та аналі-

Т а б л и ц я 1

Умови синтезу і характеристики пероксидовмісних кополімерів (розчинник — діоксан)

A^*	Вміст активного кисню, %	Кількість ангідридних ланок, що прореагували, %	Характеристична в'язкість, η , дл/г	Кислотне число, K_c , мг/г
0	0	0	0.45	511
0.25	1.61	24.9	0.43	366
0.50	2.69	49.4	0.42	269
0.75	3.35	71.3	0.38	196
1.0	3.64	88.7	0.34	140
1.5	3.73	91.0	0.27	138

* A — мольне співвідношення ПКК/ангідридні ланки СМА.

зували на вміст пероксидних та карбоксильних груп, вимірювали характеристичну в'язкість та електропровідність водно-діоксанових (1:1) розчинів. Вивчення ІЧ-спектрів плівок отриманих модифікованих продуктів вказує на наявність характеристичних смуг поглинання в межах 1790—1816 та 825—830 cm^{-1} , що поряд з даними йодометричного титрування та визначення кислотних чисел дозволяє стверджувати про наявність діацильних пероксидних груп у досліджуваних кополімерах. Характеристичну в'язкість отриманого кополімеру визначали віскозиметрично в розчині діоксану, кислотні числа вихідного кополімеру СМА та продуктів модифікації — за методикою [14]. Пероксидеканову кислоту (ПКК) синтезували згідно з методикою [15] і декілька разів перекристалізували. Для проведення досліджень використовували зразки ПКК с чистотою не нижче 99.5%. Кількість пероксидних груп у макромолекулі пероксидованих полімерів (ПСМА) визначали йодометрично за методикою [16].

Умови модифікації та фізико-хімічні властивості ПСМА наведено в табл. 1.

Згідно з отриманими результатами, змінюючи співвідношення між кількістю модифікатора ПКК і ангідридними ланками СМА (A), можна регулювати кількість пероксидних груп у макромолекулі кополімеру. Слід відзначити, що при малих значеннях A практично всі молекули ПКК реагують з ангідридними ланками СМА. Збільшення вмісту ПКК у реакційній суміші приводить

до зростання вмісту активного кисню в кінцевому продукті, однак, судячи з одержаних даних, не всі ангідридні ланки в макромолекулі вихідного СМА доступні для ПКК. Так, при мольному співвідношенні (А) ПКК/ангідридні ланки СМА, рівному 1.0, тільки 88.7 % ангідридних груп вступає в реакцію. Навіть при 1.5-кратному надлишку ПКК конверсія ангідридних груп складає приблизно 91 % (табл. 1). Збільшення кількості пероксидних груп у макромолекулі ПСМА приводить до зменшення характеристичної в'язкості полімеру. Характеристична в'язкість, визначена при 303 К в діоксані для ПСМА, зменшується при збільшенні вмісту пероксидних груп більш ніж в 1.6 рази (табл. 1). Як і слід було очікувати, із збільшенням кількості ангідридних груп, що вступають в реакцію, зменшуються кислотні числа (K_q) пероксидовмісних кополімерів (табл. 1). Дослідження електропровідності водно-діоксанових розчинів одержаних ПСМА підтверджує висновок про зменшення кількості карбоксильних груп у макромолекулі кополімеру (рис. 1). Зменшення кислотного числа пероксидованого кополімеру приводить до зниження електропровідності його водно-діоксанових розчинів.

Віскозиметричні дослідження вихідного полімеру (СМА) і пероксидованих зразків, отриманих модифікацією в діоксані (ПСМА-1) та ацетоні (ПСМА-2), наведені в табл. 2. Характеристичні в'язкості вихідного та модифікованого кополі-

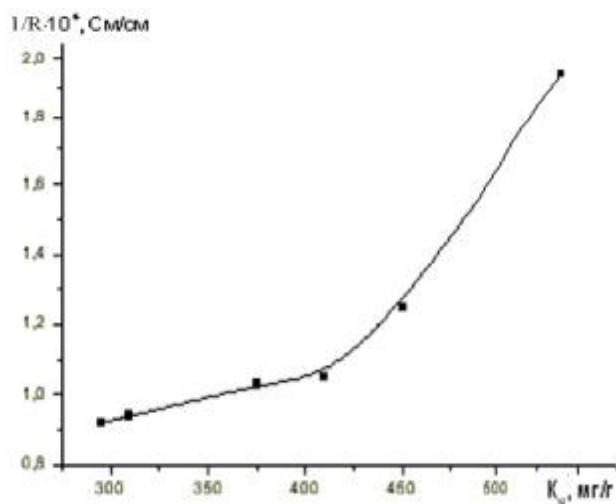


Рис. 1. Залежність електропровідності ($1/R$) водно-діоксанових (1:1) розчинів ПСМА від кислотного числа (K_q). Концентрація полімеру — 1 г/дл.

Т а б л и ц я 2

Характеристичні в'язкості вихідного полімеру (СМА) та пероксидованих кополімерів у різних розчинниках ($T = 303 \text{ K}$)

Кополімер	Розчинник при модифікації	Вміст активного кисню, %	Характеристична в'язкість, η , дл/г		
			Ацетон	Діоксан	ДМФА
СМА	—	0	0.27	0.45	0.56
ПСМА-1	Діоксан	3.73	0.11	0.27	0.30
ПСМА-2	Ацетон	3.75	0.10	0.25	0.32

мерів визначали при 303 К із розчинів ацетону, діоксану та ДМФА.

Найбільша характеристична в'язкість спостерігається для СМА в розчині ДМФА, оскільки цей розчинник має найбільшу сольватуючу здатність. Величина макромолекулярного клубка пероксидовмісних кополімерів у вивчених розчинах менша, ніж вихідного СМА. Характеристичні в'язкості пероксидовмісних кополімерів в ацетоні найменші і відрізняються від відповідних величин для ДМФА більш ніж у два рази.

Очевидно, розчинник, який використовували у віскозиметричних дослідах, буде чинити вплив не тільки на величину макромолекулярного клубка в розчині, але й змінювати реакційну здатність пероксидної групи.

Наявність діацильної пероксидної групи в бічному ланцюгу пероксидовмісного кополімеру робить його перспективним полімерним ініціатором радикальних процесів. Виходячи із структури синтезованого пероксидовмісного кополімеру, він може застосовуватись для отримання гребінчастих полімерів.

Результати дослідження швидкості термічного розпаду О—О-груп у макромолекулі ПСМА-1 в ацетоні наведені на рис. 2.

Вивчення термічної деструкції пероксидних груп у макромолекулах ПСМА проводили за ампульною методикою [17] в атмосфері аргону. Пероксидований кополімер чи його розчин у досліджуваному розчиннику поміщали в ампулу, яку добре продували аргонем та запаювали. Ампули поміщали в термостат із заданою температурою та через певні проміжки часу виймали, різко охолоджували та аналізували на вміст пероксидних ланок, які залишилися. Процес розпаду пероксидних груп добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. Зростання температури приводить до збільшення швидкості термолізу (рис. 2).

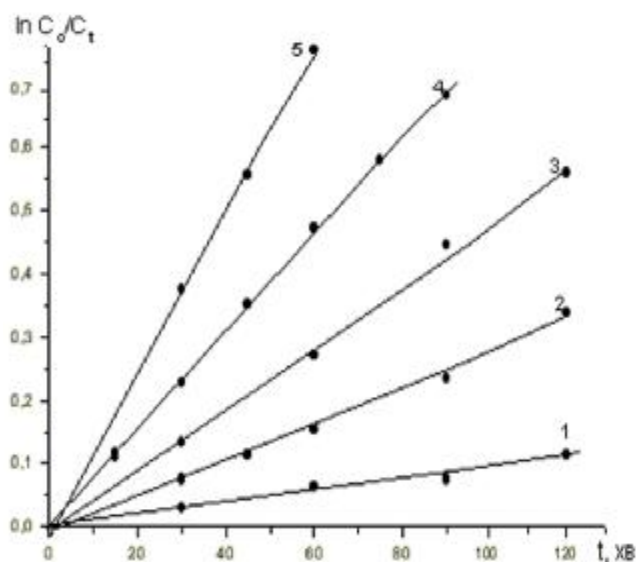


Рис. 2. Напівлогарифмічні анаморфози кривих реакції термічної деструкції пероксидних груп у ПСМА. Розчинник — ацетон, концентрація кополімеру — 1.0 г/дл. Температура, К: 1 — 333; 2 — 338; 3 — 343; 4 — 348; 5 — 353.

Ефективні константи швидкості термолізу пероксидних груп, розраховані на початкових стадіях процесу в твердому полімері та в розчині, приведені в табл. 3. За температурною залежністю констант швидкості термолізу було розраховано сумарні енергії активації цього процесу (табл. 3), які знаходяться в межах 91.1—127.2 кДж/моль і близькі до аналогічних параметрів для реакції розпаду пероксидів [6]. Слід відмітити, що швидкість термолізу пероксидних груп, що знаходяться в

Т а б л и ц я 3

Сумарні константи термодеструкції пероксидних зв'язків у макромолекулі пероксидовмісних кополімерів

Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$, $\Delta k = \pm 0.03k$						Енергія активації, E , кДж/моль, $\Delta E = 5$ кДж/моль
	333	338	343	348	353	358	
Полімер*	1.67	—	4.69	7.75	12.8	21.5	98.9
Діоксан	2.14	4.20	8.08	15.4	26.9	—	127.2
Ацетон	2.20	3.61	5.48	8.37	13.7	—	91.1
ДМФА	6.26	9.39	15.1	22.6	38.2	—	105.3
ПВА*	1.31	2.89	6.06	13.6	26.5	—	144.3**
ПМАК*	5.09	8.70	14.4	27.6	46.4	—	109.2**
ПС*	1.38	2.77	5.00	10.1	—	—	27.7***

* Розклад проводили без розчинника, ** результати роботи [17], *** [18].

основному ланцюгу полівінілацетату (ПВА), близькі до відповідних параметрів для ПСМА [17], а енергії активації вищі. Ефективні константи швидкості термолізу О—О-груп, введених у полімерну матрицю, що містить карбоксильні групи, дещо вищі, а енергії активації нижчі, ніж відповідні параметри для полістиролу (ПС) [13] чи полівінілацетату [12]. Про вплив карбоксильних груп на термічну стійкість О—О-груп як в основному ланцюгу полімеру (ПМАК), так і в боковому положенні в досліджуваних ПСМА свідчать дещо більші числові значення ефективних констант швидкості деструкції та зменшення енергії активації процесу термічного розкладу. З найменшою швидкістю термічний розпад протікає в твердому полімері (табл. 3). При 353 К сумарні константи швидкості термолізу зростають від $13.7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ в ацетоні до $38.2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ в ДМФА. Слід відзначити, що в цій же послідовності росте і розмір макромолекулярного клубка в розчині. На швидкість термолізу діацильних пероксидних груп суттєвий вплив чинить розчинник, в якому ведеться процес [19, 20]. Термічна обробка синтезованих пероксидовмісних полімерів на протязі 8 год як в твердому вигляді, так і в розчині не приводить до значних змін характеристичної в'язкості попри те, що в ході термічного розпаду діацильних груп дещо змінюється склад макромолекул.

Імовірно, при термічному розпаді пероксидних груп у макромолекулах ПСМА не спостерігається суттєвої зміни молекулярних мас вихідного полімеру. Крім того, оцінка зміни молекулярно-масового розподілу вихідного зразка ПСМА і зразків, підданих термообробці методом турбідиметричного титрування, вказує на відсутність відчутного впливу на молекулярно-масові характеристики процесів, що протікають у полімерній матриці при нагріванні.

РЕЗЮМЕ. Модификацией сополимера стирола и малеинового ангидрида длинноцепочными алифатическими пероксикислотами получены пероксидсодержащие полимерные продукты (ПСМА). Показано, что изменение соотношения между ангидридными звеньями макромолекулы сополимера и количеством модификатора — пероксидекановой кислотой, можно получать пероксидсодержащие продукты с различным содержанием диацильных пероксидных групп. Найдены эффек-

тивні константи швидкості термічного розпаду пероксидних груп макромолекули ПСМА і енергії активації процесу термолізу, які знаходяться в межах 91.1—127.2 кДж/моль.

SUMMARY. Modification of copolymer of styrene and maleic anhydride of length-chain aliphatic peroxide acids is get peroxide-containing polymeric products (PSMA). It is shown that change of correlation between the links of anhydrides of macromolecule of copolymer and by the amount of modifier — peroxidecarboxylic acid, it is possible to get peroxide-containing products with different maintenance of diacidic peroxide groups. The effective constants of speed of thermal disintegration of peroxide groups of macromolecule of PSMA and energies of activating of process of thermolysis are found, which are within the limits of 91.1—127.2 kDj/mol.

1. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. -Л.: Химия, 1985. -С. 280.
2. *Попов В.А., Зверева Ю.А., Гришин А.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. -1982. -**24**, № 8. -С. 1654—1658.
3. *Попов В.А., Зверева Б.А., Климов Е.С. и др.* // Там же. -1982. -**24**, № 4. -С. 729—734.
4. *Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М. и др.* // Доп. НАН України. -2002. -№ 6. -С. 147—150.
5. *Федорова В.О., Селиванова И.М.* // Там же. -1995. -№ 10. -С. 113—116.
6. *Антоновский В.Л., Хурсан С.Л.* // Успехи химии. -2003. -**72**, № 11. -С. 1055—1080.
7. *Voronov S., Samaryk V.* // Chemistry and Chem. Technol. -2007. -**1**, № 1. -P. 1—13.
8. *Токарев В.С., Шафранська О.Т., Воронов А.С. та ін.* // Доп. НАН України. -2002. -№ 1. -С. 146—152.
9. *Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V. et al.* // Appl. Polym. Sci. -2000. -**76**, № 8. -P. 1228—1239.
10. *Voronov A., Shafranska O.* // Langmuir. -2002. -**18**. -P. 4471—4477.
11. *Реакции в полимерных системах / Под ред. С.С. Иванчева.* -Л.: Химия, 1987. -С. 304.
12. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. -М.: Химия, 1987. -С. 256.
13. *Флейчук Р.И., Гевусь О.И., Воронов С.А.* // Журн. орган. химии. -2003. -**39**, № 12. -С. 1870—1871.
14. *Одабашиян Г.В., Швец В.Ф.* Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1992. -С. 240.
15. *Parker W.E., Riccinti C., Ogg G.L., Swern D.* // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -**77**, № 15. -P. 4037—4041.
16. *Антоновский В.Л., Бузуланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978. -С. 308.
17. *Цветков Н.С., Дутка В.С., Марковская Р.Ф.* // Укр. хим. журн. -1981. -**47**, № 4. -С. 412—415.
18. *Tsvetkov N.S., Markovskaya R.P., Lukuaniets V.M.* // Europ. Polym. J. Suppl. -1969. -P. 489—493.
19. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972. -С. 448.
20. *Дутка В.С., Цветков Н.С., Марковская Р.Ф.* // Кинетика и катализ. -1982. -**23**, № 5. -С. 1071—1074.