

УДК 547.463; 541.64; 678.621.792

Самоініційована дисперсійна гомополімеризація інімеру – 2-гідроперокси-2-метил-гексен-3-іну-3 у воді

С.М. Варваренко

Національний університет „Львівська політехніка”
12, вул. С. Бандери, Львів, 79013, Україна

Розглянуто особливості формування частинок дисперсної фази полімерних дисперсій, отриманих при гомополімеризації інімеру 2-гідроперокси-2-метил-гексен-3-іну-3 у воді. Встановлено концентраційні та температурні межі проведення процесу самоініційованої радикальної полімеризації для отримання стабільних полімерних дисперсій. Властивості ініціатора та мономеру, які поєднуються в молекулі 2-гідроперокси-2-метил-гексен-3-іну-3, приводять до особливостей перебігу його радикальної полімеризації у воді, що супроводжується зародженням полімерних частинок з початково гомогенного водного розчину інімеру. Вивчення залежності коефіцієнта полідисперсності від конверсії мономеру у ході полімеризації дало змогу виявити перебіг процесів флокулятивної природи, які відбуваються в системі, та встановити умови, що приводять до утворення полімерних дисперсій з частинками однакових розмірів.

Ключові слова: дисперсійна полімеризація, коефіцієнт полідисперсності, конверсія, гомогенна нуклеація.

Вступ.

Сполуки, які поєднують в одній молекулі властивості ініціатора та мономеру, отримали назву «інімери» [ІМ] (рис. 1) і цікаві тим, що для отримання полімерів за їх участі нема необхідності використовувати додаткові ініціатори.

Крім того, при їх кополімеризації отримують кополімери, які містять активні групи, здатні ініціювати радикальні реакції ініціювання, і можуть використовуватися як макромолекулярні ініціатори, модифікатори та структуруючі агенти. Вивченню властивостей ІМ у полімеризаційних процесах в органічних розчинниках, у блоці, а також у моношарі на підкладках присвячено ряд робіт [1–3]. Показано, що при гомополімеризації ІМ у воді, коли його розчинність обмежена, за температури 325÷350 К відбувається утворення полімерних дисперсій з розміром частинок дисперсної фази 800–1200 нм, які відрізняються високою монодисперсністю. Дисперсії з монодисперсними частинками такого розміру часто використовують для отримання

тест-систем за принципом так званої «латексної аглютинації» [4, 5]. Додатковою перевагою отриманих дисперсій на основі ІМ є те, що на поверхні частинок наявні активні гідропероксидні групи, які дають змогу проводити модифікування поверхні функціональними полімерами за методом «прищеплення від» при ініціюванні з поверхні полімеризації акрилових або вінілових мономерів.

Експериментальна частина.

ІМ, структурна формула якого наведена на рис. 1, синтезували за відомою методикою [6, 7]. Для очищення мономер перед використанням двічі дистилювали у вакуумі (66÷133 Па) в потоці аргону і отримували продукт із вмістом 99,8 % кратних –С=С– зв'язків і 96÷97 % гідропероксидних груп.

Синтез полімерних дисперсій проводили у реакторі об'ємом 0,1 дм³ зі зворотним холодильником, без перемішування, за температури (328÷353)±1К. У ході досліджень використовували розчини з початковою концентрацією ІМ від 0,04 до 0,18 моль/дм³.

Діаметри частинок, отриманих у ході формування дисперсій, а також їх розподіл за розмірами, визначали методом динамічного світлорозсіювання (DLS). Розміри частинок після закінчення формування дисперсної фази оцінювали за даними електронної мікроскопії. Розчинність ІМ у воді та час початку утворення дисперсної фази визначали нефелометрично.

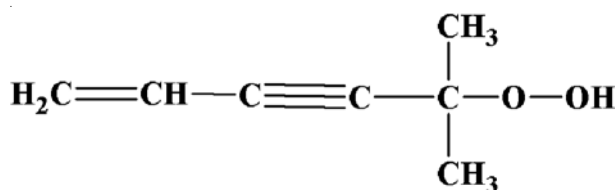


Рис. 1. Структурна формула інімеру 2-гідроперокси-2-метил-гексен-3-іну-3

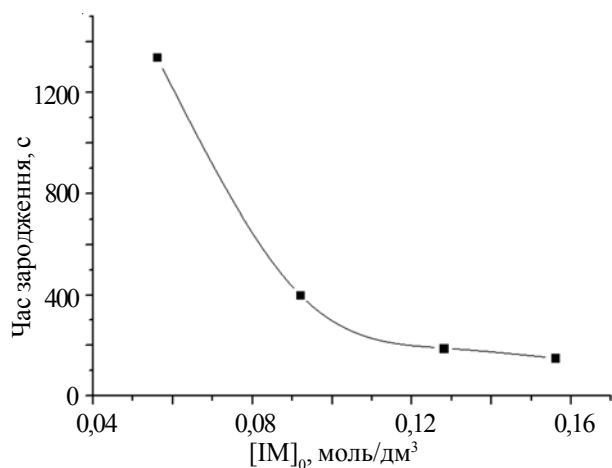


Рис. 2. Залежність часу початку зародження частинок дисперсної фази від початкової концентрації ІМ

Результати дослідження та їх обговорення.

Завдяки наявності в молекулі гідропероксидної групи ІМ проявляє властивості ініціатора процесів радикальної полімеризації, а наявність ненасиченого $C=C$ зв'язку надає йому здатності до радикальної гомополімеризації. Самоініційована радикальна полімеризація ІМ за температури 328 ± 353 К у воді приводить до утворення полімерної дисперсії. Вказані властивості стали причиною проведення детальних досліджень полімеризаційних процесів у системі ІМ–вода та встановлення закономірностей формування дисперсної фази в такій системі. На рис. 2 подано залежність часу зародження частинок від початкової концентрації ІМ за температури 343 К. Ці дослідження однозначно показують, що у системі на початку формування дисперсної фази існує проміжок часу, коли реакційна суміш є гомогенним розчином, про що свідчить відсутність світлорозсіювання. Момент, коли з'являється помітне світлорозсіювання, можна вважати часом утворення частинок дисперсної фази – розчин стає колоїдним. Видно, що зі збільшенням $[IM]_0$ час початку утворення дисперсної фази зменшується. Разом з тим попередніми дослідженнями було встановлено, що збільшення концентрації ІМ понад $0,16$ моль/дм³ призводить до переважаючих процесів коагуляції і неможливості отримання стабільної полімерної дисперсії.

За концентрацій, менших $0,16$ моль/дм³, спостерігали утворення стабільних полімерних дисперсій, що характеризувалися невисоким коефіцієнтом полідисперсності. Як було встановлено, інтервал оптимальних для синтезу дисперсій концентрацій ІМ лежить у межах його істинної розчинності у воді, яка за даними нефелометрії становить до $0,22$ моль/дм³. В цій роботі досліджували процеси за початкових концентрацій ІМ ($[IM]_0$), менших від границі розчинності, що дає змогу реалізувати дисперсійну полімеризацію, яка характеризується механізмом зародження частинок, відомим

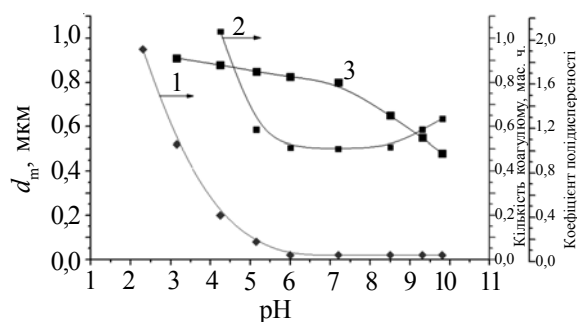


Рис. 3. Залежності кількості коагуляту (1), коефіцієнта полідисперсності (2) та діаметра частинок (3) від рН середовища, за якого проводили синтез

як «гомогенна нуклеація» [8–11].

При цьому ріст полімерних ланцюгів ініціюється у розчині і після досягнення визначеного ступеня полімеризації відбувається виділення олігомеру в окрему фазу з утворенням полімерних частинок. Полімер первинних частинок був виділений з реакційної суміші і його молекулярна маса, визначена методом ізотермічної дистиляції, становила 850 ± 1000 , що відповідає ступеню полімеризації ІМ 7–8.

При вивченні впливу умов проведення процесу було встановлено, що рН реакційного середовища в значній мірі визначає параметри отриманих дисперсій. З рис. 3 видно, що за значень $pH < 5$, спостерігається різке збільшення кількості коагуляту (крива 1). За значень $pH > 8$, спостерігається збільшення полідисперсності (крива 2), а також зменшення діаметру частинок (крива 3). За наведеними даними можна зробити висновок, що оптимальним (коефіцієнт полідисперсності 1) для синтезу стабільних полімерних дисперсій на основі ІМ є значення рН реакційного середовища, близьке до нейтрального ($5,8 \pm 7,8$).

Крім того, було встановлено, що стабільні, відтво-

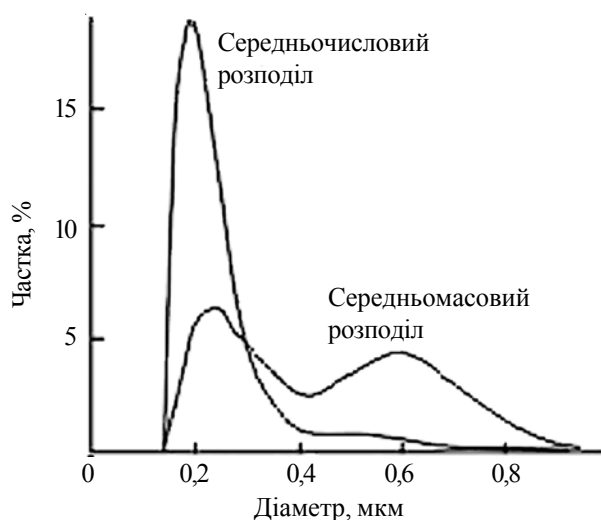


Рис. 4. Розподіл розмірів частинок дисперсної фази (за даними DLS) для зразків дисперсії, отриманої за конверсії ІМ 30 %, $T=343$ К, $[IM]_0=0,154$ моль/дм³

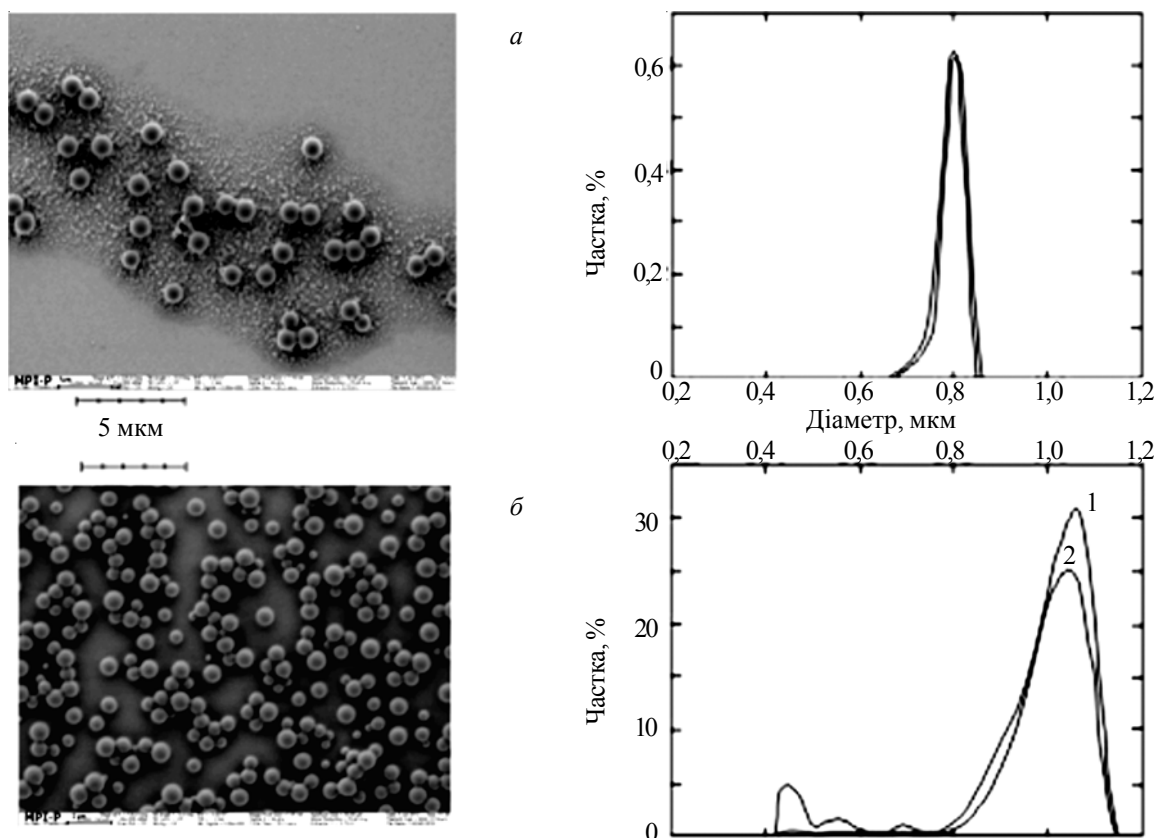


Рис. 5. Мікрофотографії та середньочисловий (1) і середньомасовий розподіл за розміром (2) полімерних дисперсій, отриманих за конверсії 75 %: $T=343$ К і $[IM]_0=0,154$ моль/дм³ (а); $T=333$ К і $[IM]_0=0,154$ моль/дм³ (б)

рювані результати отримані при проведенні гомополімеризації ІМ у воді за температури від 328 до 353 К. За цих умов утворювалися стійкі полімерні дисперсії, які відрізнялися невисоким коефіцієнтом полідисперсності та розміром частинок дисперсії в діапазоні 0,7–1,1 мкм.

На рис. 4 наведено розподіл частинок за діаметром, який типовий для дисперсії, отриманої за конверсії ІМ як мономеру 20÷50 %. Видно, що у цьому випадку середньомасовий розподіл розмірів частинок дисперсної

фази має добре виражений бімодальний характер і, відповідно, така дисперсія характеризується підвищеним коефіцієнтом полідисперсності. В межах цього повідомлення частинки полімерної дисперсії з діаметром $0,17 \pm 0,30$ мкм будуть розглядатись як частинки першої моди, а частинки, діаметр яких лежить у діапазоні $0,40 \pm 0,65$ мкм, – як другої моди.

Аналіз розмірів частинок за конверсій мономеру, більших 75 %, для цієї ж дисперсії показує, що коефіцієнт полідисперсності в цьому випадку наближається до 1. Така тенденція зберігається для більшості умов отримання стабільних дисперсій. Для прикладу, частинки дисперсної фази дисперсій, отриманих за температури 343 і 333 К і конверсії 75 %, мікрофотографії та гістограми розподілу яких зображено на рис. 5а, мають унімодальний розподіл і значення коефіцієнта полідисперсності 1.

Частинки, які зображено на рис. 5б, більш полідисперсні (є незначні додаткові фракції частинок значно меншого розміру), але унімодальний характер розподілу зберігається.

Отже коефіцієнт полідисперсності частинок дисперсії у процесі синтезу не сталий і має певну залежність від конверсії мономеру (за значень конверсії до 50 % частинки дисперсії не монодисперсні). Зміна характеру розподілу при переході від низьких (<50 %) до високих (>75 %) конверсій може свідчити про відповідний

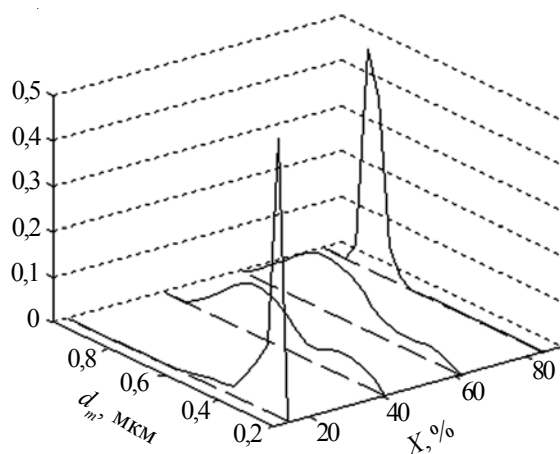


Рис. 6. Середньомасовий розподіл частинок дисперсної фази за різних значень конверсії. Умови синтезу дисперсії $T=343$ К і $[IM]_0=0,10$ моль/дм³

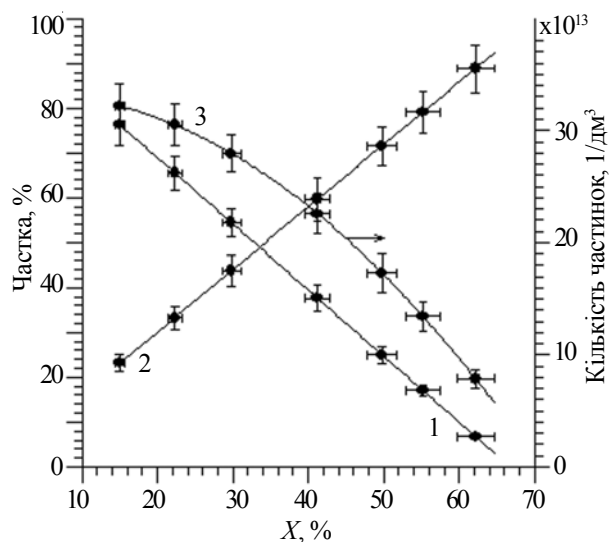


Рис. 7. Залежності масової частки частинок першої (1) і другої (2) мод від загальної маси дисперсної фази та загальної кількості частинок дисперсної фази (3) від конверсії. Умови синтезу дисперсії: $T=343\text{ K}$; $[IM]_0=0,10\text{ моль/дм}^3$

механізм формування дисперсної фази на основі ІМ.

На рис. 6 наведено середньомасовий розподіл частинок за діаметром за різних значень конверсії ІМ. Можна побачити, що: за невисоких значень конверсії (10–15 %), розподіл має унімодальний характер за середньомасового діаметру частинок 0,25 мкм (перша мода); з ростом конверсії (за її значень 30–60%) розподіл набуває бімодального характеру, причому, в межах цього розподілу з ростом конверсії частка частинок першої моди поступово зменшується, а частка частинок другої моди збільшується; і, за конверсії 85 %, спостерігається знову унімодальний розподіл (середньомасовий діаметр частинок 0,85 мкм).

За даними DLS було розраховано масову частку частинок першої та другої мод (криві 1 і 2, рис. 7) і загальну кількість частинок дисперсної фази (крива 3,

рис. 7) та отримано залежності цих параметрів від конверсії. Наведені дані показують, що зі збільшенням конверсії загальна кількість частинок зменшується. При цьому частка частинок першої моди також зменшується, а частка частинок другої моди з конверсією збільшується. Можна зробити висновок, що при формуванні дисперсної фази відбуваються процеси флокуляції. Частинки, що відповідають розміру першої моди, флокулюють і утворюють частинки другої моди. Подібний механізм у літературі описано як флокуляція, обмежена стабілізатором. За літературними даними, флокуляція в дисперсійних системах, що формуються, проходить за короткий (відносно часу формування та росту частинок) проміжок часу. Глибина перебігу флокуляції при цьому визначається кількістю і природою стабілізатора та/або полярністю самого полімеру [13–16]. Особливістю флокуляції у випадку дисперсійної полімеризації ІМ є те, що вона спостерігається протягом практично всього періоду формування дисперсної фази до високих значень конверсії мономеру. Разом з тим, зародження нових частинок після досягнення конверсії ~50–60 % уже не відбувається.

Ініціювання і ріст первинних молекул олігомерів у початковому гомогенному водному розчині приводить до досягнення деякого критичного ступеня полімеризації (7–8), при якому вони виділяються з розчину у вигляді первинних частинок дисперсної фази, які в подальшому флокулюють між собою або з уже існуючими частинками. Невисокі швидкість розкладу ініціюючої гідропероксидної групи та ефективність ініціювання за цих умов за порівняно невеликих концентрацій мономеру приводять до того, що до певного моменту радикальні процеси у самих частинках майже не відбуваються. Це створює можливість їх переформування протягом достатньо тривалого часу, що приводить до усереднення їхніх розмірів і набування ознак монодисперсності. Про це можна судити за зміною характеру розподілу частинок дисперсій у ході конверсії та за зміною коефіцієнта полідисперсності, який близький

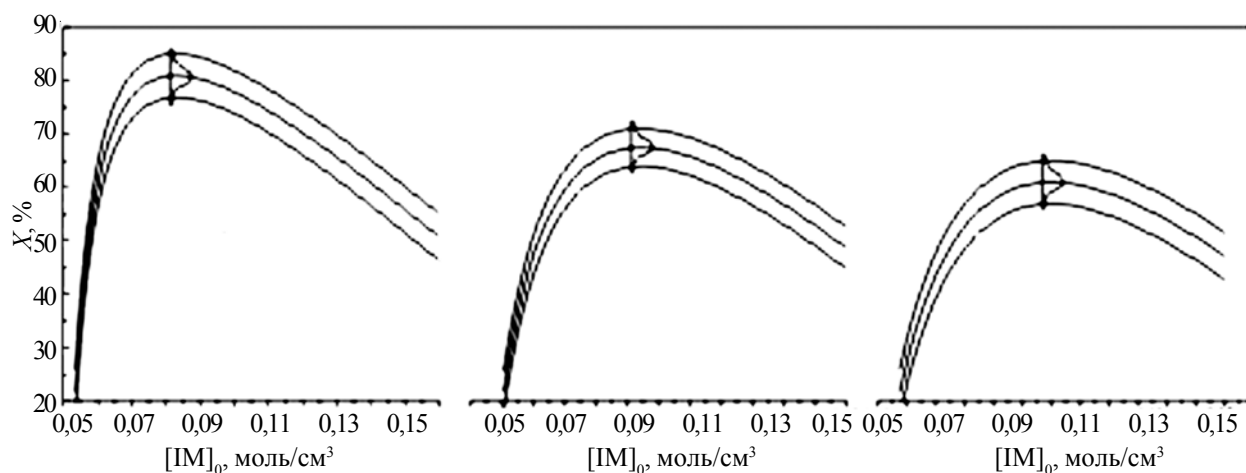


Рис. 8. Залежність тривалості процесів формування дисперсної фази від початкової концентрації $[IM]_0$ за різних температур

Таблиця. Характеристики полімерних дисперсій, отриманих за оптимальних умов синтезу

| N | Умови синтезу | | | К-ть частинок (n), 1/дм ³ | Характеристики дисперсії | |
|---|---------------|-------------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------------------|
| | T, К | C, моль/дм ³ | Конверсія (X), % | | d, мкм | Коеф. полідисперсності |
| 1 | 353 | 0,15 | 66 | $1,2 \cdot 10^{14}$ | 0,52 | 0,94 |
| 2 | 353 | 0,12 | 86 | $4,2 \cdot 10^{13}$ | 0,71 | 1,00 |
| 3 | 343 | 0,13 | 88 | $4,4 \cdot 10^{13}$ | 0,82 | 0,99 |
| 4 | 343 | 0,05 | 85 | $1,1 \cdot 10^{12}$ | 0,97 | 0,95 |

до 1,00 на початку процесу, коли існують тільки первинні частинки; за середніх значень конверсії коефіцієнт полідисперсності зростає, оскільки існують одночасно частинки різних розмірів 1 і 2 моди, і на завершальних стадіях, коли вільного ІМ вже замало, щоб ініціювати появу нових частинок, коефіцієнт полідисперсності знову наближається до одиниці.

Граничні межі процесів утворення та агрегації частинок дисперсії за різних температур залежно від конверсії у цій системі було оцінено за даними DLS і результати цієї оцінки наведено на рис. 8. Зокрема, можна показати, що швидкість агрегації сильно сповільнюється після вичерпання частинок з розмірами першої моди. Виходячи з цих даних, можна стверджувати, що

залежно від $[IM]_0$ і температури процес агрегації частинок завершується в межах 60÷75 %-вої конверсії.

Оцінка кількості первинних частинок дисперсної фази, які зароджуються через гомогенну енукеацію, показала, що залежно від умов синтезу ця величина становить $6 \cdot 10^{14} \div 5 \cdot 10^{15}$ 1/дм³. При співставленні з кількістю частинок після закінчення синтезу (таблиця), стає очевидним вплив агрегаційних процесів при формуванні дисперсної фази.

В ході вивчення дисперсійної полімеризації ІМ у водному середовищі визначені умови отримання полімерних дисперсій з вузьким розподілом частинок за розмірами (таблиця).

Висновки.

При самоініційованій гомополімеризації ІМ у водному середовищі частинки дисперсної фази зароджуються шляхом гомогенної нуклеації. Формування частинок кінцевого розміру полімерної дисперсії відбувається через контрольовану агрегацію (за механізмом флокуляції, яка обмежена стабілізатором). Агрегаційні процеси закінчуються (або значно сповільнюються) залежно від умов синтезу за $\approx 65 \div 75$ %-вої конверсії мономеру. Дисперсія, отримана за оптимальних умов, за конверсії 80÷88 % має коефіцієнт полідисперсності частинок у межах 0,94÷1,00.

Література

1. Воронов С.А., Пучин В.А., Токарев В.С., Ластухин Ю.А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1979.- № 10. - С. 828-831.
2. Киселев Е.М., Будишевская О.Г., Зайцев Ю.С., Грицкова И.А., Пучин В.А. // Коллоидн. журн.-1990.- **52**, №4.- С. 783-785.
3. Будишевская О.Г. Синтез и физико-химическое изучение полимеров и сополимеров на основе алкеналкинного гидропероксидного мономера. - Дис. ... канд. хим. наук. - Львов. - 1991. - 183с.
4. Кедик С.А., Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Станишевский Я.М., Панов А.В., Суслев В.В., Петрова Е.А. // Вестник МИТХТ. - 2013.- **8**, №4.- С.26-32.
5. Microarrays. Preparation, Microfluidics, Detection Methods and Biological Applications / Ed. by K. Dill, R. Liu, P. Grodzinski. – Springer, 2009. – 356p.
6. А.С.1225226 СССР, МКИ³ C07 с179/06. Способ получения гидропероксидов/ М.Р. Виленская, Г.А. Петровская, Ю.В. Панченко. – Опубл. 4.09.1985.
7. Панченко Ю.В., Петровская Г.А., Кушнир Л.В., Пучин В.А. // Журн. орг. химии. – 1987. – **XXII**, № 9. - С. 1844-1846.
8. P.A. Weerts, A.L. German // Macromolecules. – 1991. - № 24. – P. 1622-1628.
9. Ugelstad J., Kaggerud K.H., Hansen F.K. and Berge A. // Makromol. Chem. – 1979. - 180. - P. 730-737.
10. Ugelstad J., Hansen F.K., Lange S. // Makromol. Chem. – 1974. – 175. - P. 507-527.
11. Дисперсионная полимеризация в органических средах/ Под ред. К.Е.Дж. Барретта. – Л.: Химия, 1979. – 338с.
12. Fitch R.M., Tsai C.H. // Polymer Colloids. Plenum Press. - New York, 1971. - P. 73-103.
13. Бакаева Т.И., Елисеева В.И., Зубов П.И. // Высокомолекуляр. соединения. - 1966. - **8**, № 6. - С. 1073-1078.
14. Елисеева В.И., Бакаева Т.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 1969. - № 10. - С. 2186-2190.
15. Зуйков А.В., Василенко А.И. // Коллоидн. журн. - 1975.- **37**, № 4. - С. 640-644.

Надійшла до редакції 24 вересня 2014р.

Самоиницированная дисперсионная гомополимеризация инимера – 2-гидроперокси-2метил-гексен-3-ина-3 в воде

С.М. Варваренко

Национальный университет „Львовская политехника”
12, ул. С. Бандеры, Львов, 79013, Украина

Рассмотрены особенности формирования частиц дисперсной фазы полимерных дисперсий, полученных при гомополимеризации инимера 2-гидроперокси-2метил-гексен-3-ина-3 в воде. Установлены концентрационные и температурные пределы проведения процесса самоиницированной радикальной полимеризации для получения стабильных полимерных дисперсий. Свойства инициатора и мономера, сочетающиеся в молекуле 2-гидроперокси-2метил-гексен-3-ина-3, приводят к особенностям протекания его радикальной полимеризации в воде, которая сопровождается зарождением полимерных частиц из исходно гомогенного водного раствора инимера. Изучение зависимости коэффициента полидисперсности от конверсии мономера в ходе полимеризации позволило выявить процессы флокулятивной природы, происходящие в системе, и установить условия, которые приводят к образованию полимерных дисперсий с частицами одинаковых размеров.

Ключевые слова: дисперсионная полимеризация, коэффициент полидисперсности, конверсия, гомогенная нуклеация.

Self-initiated dispersion homopolymerization of inimer – 2 hydroperoxy-2-methyl-hexen-3-in-3 in water

S.M. Varvarenko

Lviv Polytechnic National University
12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

Features of the formation of polymer dispersed phase obtained via homopolymerization of inimer - 2 hydroperoxy-2-methyl-hexen-3-in-3 in water have been studied. Concentration and temperature ranges of self-initiated radical polymerization to form stable polymer dispersions are established. Initiator and monomer properties combined in the molecule of 2-hydroperoxy-2methyl-hexen-3-in-3 lead to the peculiarities of its radical polymerization in water and nucleation of polymer particles from initial homogeneous aqueous monomer solution. Study of the monomer conversion affect on the polydispersity coefficient allowed to confirm flocculation processes occurring in the system and to establish the conditions affecting on the formation of polymer dispersions with equal-sized particles.

Key words: Dispersion polymerization, polydispersity coefficient, conversion, homogeneous nucleation.