

У результаті відбувається блокування амідних груп та утворення асоціатів, що зменшує взаємодію кислоти з ланцюгами поліаміду. Це явище повинно сприяти підвищенню біологічної стійкості пористих плівок на основі сумішей ПА-6/ПВП, що, своєю чергою, відкриває перспективу для використання цих плівок в медицині.

**Висновки.** Дослідженнями встановлено, що під час змішування ПА-6 і ПВП в мурашино-кислих розчинах, які використовуються для формування мембран, відбувається фізична взаємодія між макромолекулами полімерів з утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків, яка впливає на надмолекулярну структуру кінцевої полімерної суміші, а отже, на технологічні властивості розчинів і властивості плівок, отриманих з них. Виявлено, що найбільш стійка взаємодія між ПА-6 і ПВП в розчинах спостерігається за їх співвідношень в сумішах 98:2 % мас. Також встановлено, що вода, яка входить до складу формувального розчину, може бути як співрозчинником, так і розбавлювачем, залежно від способу його приготування.

1. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. – М., 1991. 2. Хопфф Г., Мюллер А., Венгер Ф. Полиамиды. – М., 1958. 3. Коршунова Т.А., Жаркевич Л.В., Поплевко И.Г., Артамонов В.А. Влияние состава растворителя на свойства микрофильтрационных капроновых мембран // Вестн. АН БССР, Сер. хим. наук. – 1991. – № 1. – С. 75–78. 4. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.В. Полимерные комплексы и катализаторы. – Алма-Ата, 1982.

УДК 678.743

Мих. Мих. Братичак, О.І. Лавренюк

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СТИРОЛУ В ПРИСУТНОСТІ ЕПОКСИПЕРОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРУ

© Братичак Мих. Мих., Лавренюк О.І., 2006

**Вивчено основні кінетичні закономірності реакції полімеризації стиролу з використанням як ініціатора 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропану. Запропоновано методику і синтезовано полістирол з епоксидними групами. Визначено молекулярну масу синтезованого полімеру.**

**The basic (main) kinetic regularities of styrene polymerization reaction with using of 1,2-epoxy-3-tert-butylperoxidepropan as initiator are investigated. The method of receiving of polystyrene with epoxy groups is proposed. The molecular weight of synthesized polymer is determined**

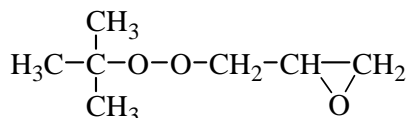
**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Дослідників завжди цікавили полімеризаційні системи з застосуванням компонентів (мономерів, ініціаторів, емульгаторів) поліфункціонального характеру, здатних до реакцій за різними функціональними групами [1]. Такі полімеризаційні системи дають змогу скоротити кількість компонентів в рецептурах полімеризаційних систем, наприклад, за рахунок поєднання функцій мономера і ініціатора в одній молекулі, спростити технологію проведення процесу, отримати нові за хімічною будовою реакційноздатні полімерні системи, здатні (без спеціальних добавок) до подальшої хімічної або

структурної зміни. Такі полімери можуть застосовуватись для одержання блок-кополімерів або прищеплених полімерів [2] в процесах рідкого формування полімерних виробів [3], створення самоструктурувальних каучуків тощо [4].

Використовуючи поліфункціональні компоненти у полімеризаційних системах, за певних умов можливе послідовне здійснення перетворень за відповідними функціональними групами і формування завчасно заданої структури утворюваної полімерної матриці. Такий підхід дає змогу регламентувати одержання лінійних, розгалужених або тривимірних макромолекул, реакційно-здатних олігомерів і полімерів [5].

Полістирол широко використовується в різних галузях промисловості. Але молекула стиролу не містить функціональних груп, які давали б можливість суміщати його з іншими високомолекулярними сполуками, наприклад, термопластами (епоксидні смоли, фенолоформальдегідні смоли тощо). Відомо, що поєднання різних за природою полімерів, уможливило отримувати вироби, яким притаманні властивості високомолекулярних сполук, з яких складається такий виріб. Для того, щоб молекули полістиролу могли хімічно зв'язуватися з молекулами іншої сполуки, необхідно, щоб вони містили функціональні групи, які б могли реагувати.

**Мета роботи** – створити полістирол, молекули якого містили б кінцеві епоксидні групи. На наш погляд, такий полімер може бути синтезований, якщо як пероксидний ініціатор використати сполуку, яка поряд з –О–О– зв'язками містить епоксидну групу, наприклад, 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропан (епокси-пероксид):

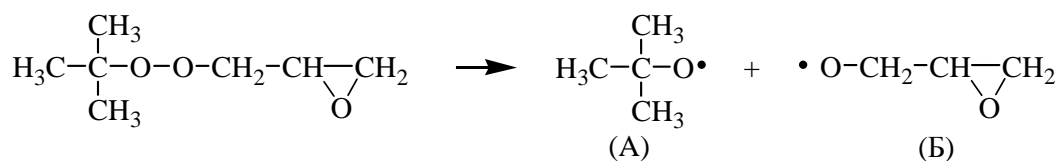


Для розробки методу одержання полістиролу з епоксидними групами (полістиролу Е) необхідно було:

- вивчити основні закономірності полімеризації полістиролу в присутності ЕП;
- синтезувати і дослідити полістирол Е.

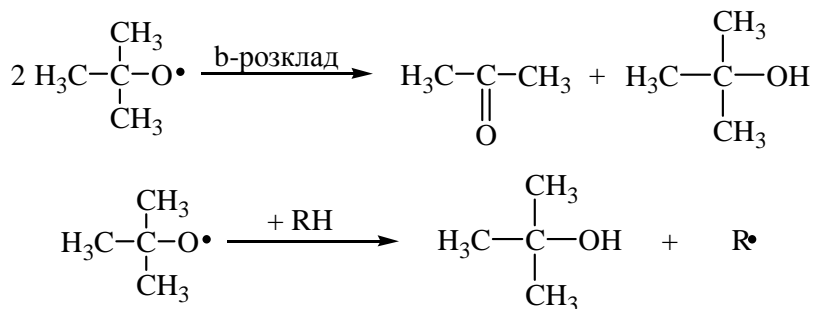
**Результати досліджень та їх обговорення.** Молекула ЕП містить дві реакційноздатні групи. Одна з них є пероксидна, здатна за нагрівання 60 °С і вище розкладатися з утворенням вільних радикалів. Епоксидна група за цих умов є стабільною і тому разом з радикальним фрагментом входить в структуру утвореного полімеру.

Розклад епоксипероксиду можна подати в такий спосіб:



Обидва ці радикали можуть ініціювати реакцію полімеризації стиролу. Причому радикал (Б) приводить до утворення полімеру, який матиме в своїй структурі епоксидні групи. За полімеризації за допомогою радикала (А) не можна отримати полістирол з епоксидними групами.

Водночас радикал (А) може надалі розкладатися з утворенням інших продуктів за рівнянням



З наведених вище схем розкладу молекули ЕП зрозуміло, що тільки радикал (Б) буде відповідальним за утворення полістиролу, що містить кінцеві епоксидні групи. Усі інші радикали призведуть до утворення дефектних молекул, тобто таких, які не будуть містити епоксидні групи.

Полімеризацію стиролу в масі (блоці) вивчали в дилатометрах за методикою, описаною в [17]. Температура реакції була 65, 70 і 75°C. Концентрація епоксипероксиду становила 0,6; 1,0 і 1,4 % мас. Отримані результати подані в табл. 1. Як бачимо з цієї таблиці, із збільшенням ініціатора зростає конверсія мономера. Аналогічно підвищення температури дає змогу збільшити вихід полімеру. Так, наприклад, для того, щоб досягнути конверсії стиролу 1,5 % за 30 хв, необхідна температура 70 °С і кількість ініціатора 1,4 % мас. Конверсія 2,5% може бути досягнута за той самий час, але за T=75 °С і меншої кількості ініціатора (1 % мас.).

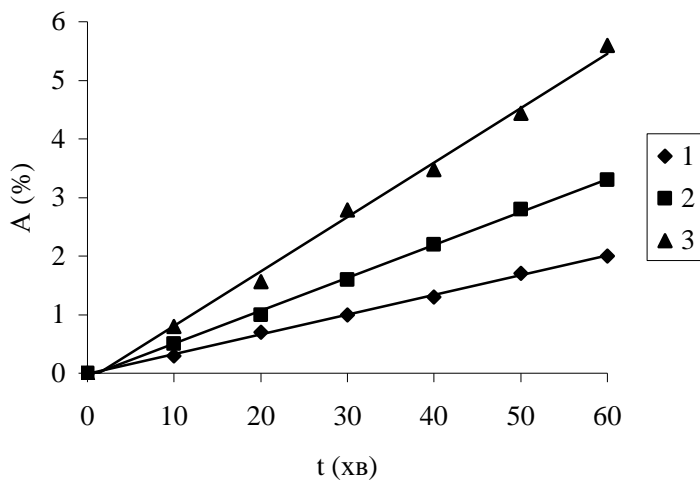
Отримане значення порядку реакції за ініціатором, що відповідає 0,53, свідчить про те, що така реакція підпорядковується основним закономірностям радикальної полімеризації з використанням як ініціатора епоксипероксиду.

З метою визначення величини порядку реакції за мономером, який становить 1,48, вивчали реакцію полімеризації стиролу в розчині.

Як розчинник був використаний толуол, тобто сполука, яка здатна розчиняти як вихідний мономер, так і одержаний на її основі полімер. Кількість ініціатора в усіх випадках була однаковою і становила 1 % мас. на вихідний мономер.

Співвідношення стирол : толуол становило 4:1, 1:1, 1:4 відповідно. Температура реакції, за якої вивчалась полімеризація, була 70 °С. Отримані результати показано на рисунку.

Отримані результати швидкості полімеризації, порядків реакції за ініціатором і мономером були використані для визначення величин констант швидкостей реакції полімеризації та енергії активації процесу.



*Залежність конверсії стиролу від часу полімеризації у розчині в присутності 1 % мас. епоксипероксиду та співвідношення мономер : толуол 4:1 (1), 1:1 (2) і 1:4 (3) мас.*

*Таблиця 1*

**Кінетичні параметри полімеризації стиролу в присутності епоксипероксидного ініціатора**

| Температура полімеризації, °С | Кількість ЕП на 100 г ММА, г | Конверсія (A) за 30 хв, % | Швидкість полімериз. $V \cdot 10^5$ , моль/л·с | n | m | $K \cdot 10^5$ , $c^{-1}$ | $E_a$ , кДж/моль |
|-------------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|---|---|---------------------------|------------------|
| 65                            | 0,6                          | 0,5                       | 2,41                                           |   |   | 0,89                      |                  |
|                               | 1                            | 0,6                       | 3,41                                           |   |   | 0,97                      |                  |

|    |     |     |       |      |      |      |             |
|----|-----|-----|-------|------|------|------|-------------|
|    | 1,4 | 0,8 | 3,86  | 0,53 | 1,48 | 1,08 | 113,2 ± 0,5 |
| 70 | 0,6 | 0,8 | 3,86  |      |      | 2,01 |             |
|    | 1   | 1,2 | 5,79  |      |      | 2,07 |             |
|    | 1,4 | 1,5 | 7,24  |      |      | 2,06 |             |
| 75 | 0,6 | 1,7 | 8,21  | 3,58 |      |      |             |
|    | 1   | 2,5 | 12,08 | 3,88 |      |      |             |
|    | 1,4 | 3,5 | 16,91 | 4,23 |      |      |             |

Як бачимо з табл. 1, константи швидкості цієї реакції знаходяться в межах від  $0,89 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$  до  $4,23 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$ . Це вказує на те, що за температури 65–75 °С ця реакція перебігає досить повільно. Це зумовлено тим, що епоксипероксид порівняно з іншими пероксидами, які найчастіше використовуються для таких температурних умов, має дещо вищу температуру розкладу.

Дилатометричний метод вивчення основних закономірностей реакції полімеризації стиролу в присутності ЕП не може бути використаний для більш високих температур, враховуючи такі міркування. Для реакції використовується досить висока кількість ініціатора (0,6 – 1,4 % мас.). Доволі велика кількість запропонованого ініціатора необхідна для того, щоб отримувати полімер з невеликою молекулярною масою і достатньо високим вмістом епоксидних груп. Це зумовлено необхідністю надалі його використовувати для створення взаємно сумісних композицій. Велика кількість ЕП з підвищенням температури приводить до інтенсивного виділення газоподібних продуктів (див. розклад епоксипероксиду), які утруднюють точне визначення зменшення об'єму в процесі полімеризації. Тому полімеризацію стиролу проводили в ампулах ємністю 8,4 мл кожна за температури  $T=95^\circ\text{C}$  впродовж 6 год. Перед завантаженням ініціатор розчиняли в мономері. Концентрація ініціатора становила 0,6; 1,0 і 1,4 % мас. на 100 г мономера Після закінчення вказаного часу полімер виділяли з ампули, визначали вихід та його молекулярну масу (табл. 2).

Таблиця 2

#### Залежність виходу і молекулярної маси полістиролу від кількості ініціатора

| Кількість ЕП на 100 г ММА | Вихід, G (%) | Молекулярна маса, $M_n \times 10^{-3}$ |
|---------------------------|--------------|----------------------------------------|
| 0,6                       | 88,1         | 1091,8                                 |
| 1,0                       | 93,4         | 844,1                                  |
| 1,4                       | 96,2         | 663,4                                  |

**Висновки.** Вивчено основні кінетичні закономірності реакції полімеризації стиролу з використанням як ініціатора 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропану. Встановлено, що порядок реакції за ініціатором становить 0,53, за мономером – 1,48. Запропоновано методику і синтезовано полістирол з епоксидними групами. Визначено молекулярну масу синтезованого полімеру.

1. Иванчев С.С., Дмитренко А.В. // *Успехи химии.* – 1982. – Т. 51. – С. 1178. 2. Иванчев С.С. // *Высокомолекулярные соединения.* – 1978. – Т. 20А. – С. 1923. 3. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. *Комплекснорадикальная полимеризация.* – М., 1987. 4. Пучин В.А., Виленская М.Р., Петровская Г.А. и др. // *Химия органических пероксидов.* – Волгоград, 1982. 5. Иванчев С.С. // *Успехи химии.* – 1991. – Т. 60, Вып. 7. – С. 1368–1390. 6. Піліховський Ян. Я., Пушинський А.А. *Технологія пластичних мас.* – К., – 1995.