

Полімеризація стиролу за наявності дисперсного оксиду заліза

В.С. Дутка

Львівський національний університет імені Івана Франка
6, вул. Кирила і Мефодія, Львів, 79005, Україна

Вивчено особливості полімеризації стиролу за наявності дисперсного оксиду заліза. Показано, що поверхня Fe_2O_3 бере участь у реакції ініціювання полімеризації та обриву полімерних ланцюгів. Знайдено ступінь прищеплення макромолекул полістиролу до поверхні наповнювача. Запропоновано кінетичне рівняння, яке описує полімеризаційний процес за наявності дисперсного Fe_2O_3 в системі.

Ключові слова: полімеризація, оксид заліза, ініціювання, ступінь прищеплення, енергія активації полімеризації.

Метод полімеризаційного наповнення дає змогу отримати полімер-мінеральні композити з комплексом цінних властивостей [1–3]. В багатьох випадках як мінеральну складову застосовують природні мінерали кліноптілоліт, монтморилоніт, кальцит та ін. [4–7]. Дуже часто як наповнювачі використовують пігменти Cr_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , PbO [8]. Полімеризація вінілових мономерів за наявності цих мінеральних сполук малодосліджена, а фізико-хімічні властивості таких композицій не вивчені. Більшість природних мінеральних наповнювачів, які застосовуються для отримання композиційних матеріалів, можуть містити невеликі домішки Fe_2O_3 , тому дослідження впливу цього наповнювача на полімеризаційний процес є актуальним завданням. Нами досліджено вплив Fe_2O_3 на швидкість полімеризації стиролу, термічний розклад ініціаторів радикальної полімеризації та знайдено ступінь прищеплення макромолекул полістиролу до поверхні мінералу Fe_2O_3 .

Перед дослідженнями зразки оксиду заліза прожарювали протягом 2–3 год. за температури 473 К у вакуумі. Питома поверхня Fe_2O_3 , визначена седиментаційним методом, становила 0,1 м²/г. Очищення стиролу проводили за методикою [9]. Перед полімеризацією мономер фракціонували у вакуумі в атмосфері аргону. Як ініціатори полімеризації використовували пероксид бензоїлу (ПБ), олігомерний пероксид себацінової кислоти (ОПСК) і дибензоїлдиперадипінат (ДП). Синтез ОПСК і ДП проводили згідно з методиками [10, 11]. Ступінь поліконденсації ОПСК становила 9–20. Очищення ПБ проводили за методикою [9]. За даними йодометрії чистота досліджуваних пероксидів ПБ і ДП була не нижчою 98,5 %. Полімеризацію стиролу проводили в дилатометрі розбірного типу при безперервному перемішуванні до ~10 % конверсії

мономеру в полімер. Перед полімеризацією реакційну суміш дегазували. Швидкість полімеризації визначали з точністю $\pm 2\%$ в інтервалі температур 333–353 К. Температуру в термостаті підтримували з точністю $\pm 0,05$ К. Після полімеризації отриманий полімер осаджували та висушували. Полістирол, який не був зв'язаний з поверхнею наповнювача, відмивали на апараті Сокслета. Швидкість термічного розкладання досліджуваних пероксидних сполук визначали за ампульною методикою. В ампулу об'ємом 40–50 мл поміщали розраховану кількість Fe_2O_3 і додавали певний об'єм розчину пероксиду в стиролі. Ампули продували аргонем, запаювали та поміщали в термостат із заданою температурою. Під час дослідів ампули постійно обертали. Через визначені проміжки

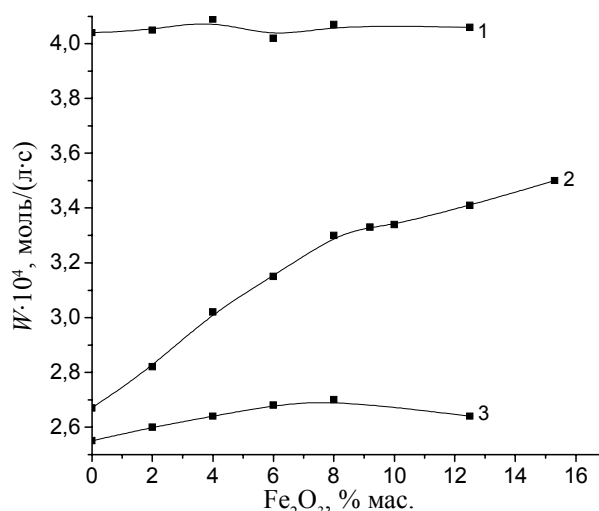


Рис. 1. Залежність швидкості полімеризації стиролу від вмісту Fe_2O_3 в полімеризаційній системі за температури 348 К. Концентрація пероксидних груп 0,03 моль/л. Ініціатор: ОПСК – 1; ПБ – 2 і ДП – 3

Таблиця 1. Швидкість полімеризації стиролу за наявності Fe_2O_3 за різних температур та енергії активації реакції полімеризації (E_n)

Ініціатор	Вміст Fe_2O_3 , %	Швидкість полімеризації, $W \cdot 10^4$ моль/(л·с)						$*E_n$
		333К	338К	343К	348К	353К	358К	
ПБ	0	0,69	1,14	1,75	2,67	4,42	-	86
	4,0	0,92	1,38	2,08	3,02	4,48	6,42	77
	8,0	1,06	1,54	2,27	3,30	4,71	6,66	73
	9,2	1,09	1,59	2,31	3,33	4,78	6,73	72
	15,3	1,19	1,72	2,45	3,50	4,86	6,80	69
ДП	0	0,62	1,01	1,66	2,55	4,14	6,35	92
	4,0	0,66	1,07	1,72	2,64	4,19	6,37	90
	8,0	0,68	1,10	1,78	2,70	4,25	6,44	89
ОПСК	0	1,02	1,55	2,68	4,04	6,10	9,50	89
	4,0	1,04	1,65	2,66	4,09	6,31	9,59	88
	8,0	1,04	1,67	2,67	4,07	6,32	9,62	88

*Похибка у визначенні E_n не перевищувала $\pm 4,0$ кДж/моль.

часу ампули виймали з термостата, різко охолоджували, відкривали та аналізували на вміст ПБ, який не розклався йодометрично [12]. Похибка у визначенні числових значень сумарних констант швидкості термодеструкції не перевищувала 2 % відн. Молекулярні маси полістиролу визначали віскозиметрично [4]. Для визначення ступеня прищеплення полістиролу до поверхні наповнювача полімер-мінеральні композити, отримані в ході полімеризації, аналізували методом термогравиметрії [13]. Отриманий мінерал з прищепленим полімером нагрівали від кімнатної температури до 600 °С на дериватографі Q-1500 D. За різницею маси вихідного композиту (m_0) та маси зразка після вигорання полімеру (m_1) знаходили ступінь прищеплення (g) за формулою: $g = (m_0 - m_1) \cdot 100 \% / m_0$.

Залежність швидкості полімеризації стиролу від вмісту Fe_2O_3 в полімеризаційній системі наведена на рис. 1. Найбільшою мірою Fe_2O_3 впливає на полімеризацію, ініційовану ПБ. Зростання вмісту Fe_2O_3 від 0 до 15,3 % мас. приводить до збільшення сумарної швидкості полімеризації в 1,8 раза. Для полімеризаційних систем, що містять ДП, вплив Fe_2O_3 на

швидкість процесу – менший, а в системах, ініційованих ОПСК, швидкість полімеризації практично не залежить від вмісту наповнювача (рис. 1). Швидкість полімеризації стиролу за різних температур за наявності Fe_2O_3 наведена в табл. 1. За температурною залежністю швидкості полімеризації були розраховані сумарні енергії активації полімеризаційного процесу (E_n). Для полімеризаційних систем, ініційованих ПБ, з підвищенням вмісту Fe_2O_3 E_n зменшується з 85 до 69 кДж/моль за вмісту наповнювача 15,3 %. Для систем, які містили як ініціатор ДП та ОПСК, при збільшенні ступеня наповнення зменшення E_n незначне. Така різниця зміни E_n може вказувати на різну адсорбцію ініціаторів на поверхні Fe_2O_3 . Крім того, зниження E_n з ростом вмісту Fe_2O_3 в полімеризаційній системі може свідчити про окиснювально-відновний характер ініціювання реакції полімеризації. Для гомогенних систем реакції пероксидних сполук з іонами перехідних металів відомі та часто використовуються для ініціювання реакції полімеризації [14]. Для підтвердження цього висновку було вивчено термічний розклад досліджуваних пероксидів у наповнених

Таблиця 2. Кінетичні та активаційні параметри реакції термодеструкції пероксидів у стиролі за наявності Fe_2O_3 . Концентрація пероксидних груп 0,03 моль/л

Пероксид	Fe_2O_3 , % мас.	$k \cdot 10^5$, c^{-1} ; $\Delta k = \pm 0,02k$					$*E_a$, кДж/моль
		338 К	343 К	348 К	353 К	358 К	
ПБ	0	-	1,35	2,46	5,41	-	137
ПБ	4,0	0,95	1,80	3,02	5,90	9,35	116
ПБ	9,2	1,40	2,31	3,56	6,52	9,42	98
ПБ	15,3	2,00	3,10	4,46	7,23	10,6	84
ДП	0	1,20	2,28	5,25	10,5	18,2	140
ДП	4,0	1,51	2,70	5,62	10,8	18,5	129
ДП	8,0	1,85	3,10	6,04	10,8	18,8	118
ОПСК	0	3,46	6,47	11,5	21,7	38,5	119
ОПСК	4,0	3,72	6,98	11,8	22,0	39,5	116
ОПСК	8,0	3,91	7,23	11,9	22,4	40,0	114

*Похибка у визначенні E_a не перевищувала $\pm 3,0$ кДж/моль.

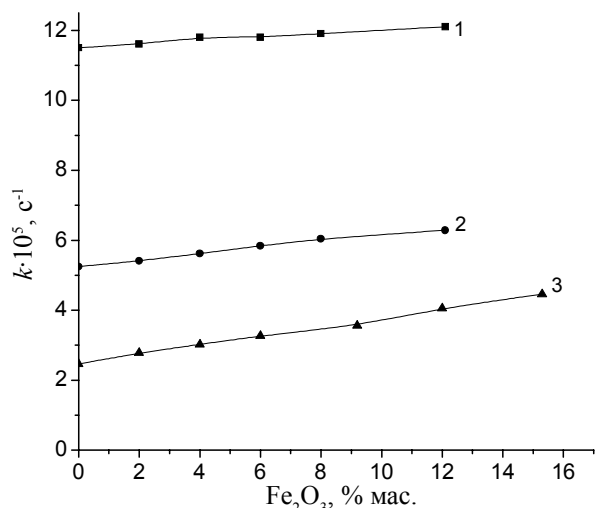


Рис. 2. Залежність сумарної константи швидкості термічного розкладу ініціаторів у стиролі від вмісту Fe₂O₃ в системі. Температура 348 К. Концентрація пероксидних груп 0,03 моль/л. Ініціатор: 1 – ОПСК; 2 – ДП і 3 – ПБ

системах. Як свідчать отримані результати, збільшення вмісту Fe₂O₃ в полімеризаційних системах приводить до росту константи швидкості термічного розкладу (k) ініціатора (рис. 2). Причому, як для ПБ, так і для ДП та ОПСК числові значення величини k зростають. Числові значення величини k , визначені за різних температур, наведені в табл. 2. За температурною залежністю було розраховано сумарні енергії активації реакції термічного розкладу ($E_{ак}$) пероксидів. Як і слід було очікувати, числові значення $E_{ак}$ при збільшенні ступеня наповнення зменшуються (табл. 2). Зростання вмісту Fe₂O₃ до 15,3 % мас. приводить до зменшення $E_{ак}$ процесу термолізу ПБ зі 137 до 84 кДж/моль. Для ДП числові значення $E_{ак}$ з ростом ступеня наповнення зменшуються зі 140 кДж/моль за відсутності Fe₂O₃ в суміші до 118 кДж/моль за

вмісту 8,0 % наповнювача. Числові значення $E_{ак}$ для процесів за участю ОПСК змінюються меншою мірою (табл. 2). Отримані результати з вивчення термічного розкладу досліджуваних пероксидів підтверджують висновок про окиснювально-відновний характер взаємодії ініціатора з поверхнею Fe₂O₃.

Для в'ясування впливу поверхні Fe₂O₃ на параметри полімеризаційного процесу були проведені дослідження за різного вмісту ініціатора в полімеризаційних системах. Для пероксидів ДП та ОПСК, адсорбція яких на поверхні Fe₂O₃ невелика, порядок реакції за ініціатором не змінюється зі збільшенням ступеня наповнення (табл. 3). У випадку застосування як ініціатора полімеризації ПБ порядок за ініціатором (n) зменшується з 0,5 за відсутності наповнювача до 0,24 при введенні в полімеризаційну систему 15,3 % мас. Fe₂O₃. Зменшення числового значення n як у гомогенних, так і в гетерогенних системах зумовлено участю первинних радикалів в обриві ростучих полімерних ланцюгів [15, 16]. Концентрування ініціатора ПБ на поверхні Fe₂O₃ робить вклад реакції обриву на первинних радикалах при полімеризації стиролу високим у порівнянні з системами, в яких використовували ДП та ОПСК. Вказаний факт може свідчити про дещо меншу адсорбцію ДП та ОПСК у порівнянні з ПБ.

Реакція полімеризації стиролу, який містить Fe₂O₃, перебігає в розчині та на поверхні наповнювача. Сумарну швидкість процесу (W) можна подати у вигляді:

$$W = W_g + W_s \quad (1)$$

де: W_g і W_s – швидкості полімеризації в розчині та на поверхні Fe₂O₃ відповідно. Швидкість полімеризації стиролу в розчині можна описати рівнянням [17]:

$$W_g = K_1 [I]^n [M] \quad (2)$$

Полімеризація за участю поверхні Fe₂O₃ може бути записана у вигляді:

$$W_s = K_2 S^\alpha [I]^m [M] \quad (3)$$

Таблиця 3. Швидкості полімеризації стиролу та порядки за ініціатором (n) реакції полімеризації за наявності Fe₂O₃. Температура 348 К

Ініціатор	Вміст Fe ₂ O ₃ , % мас.	Швидкість полімеризації, W , моль/(л·с)							* n
		Концентрація ініціатора, моль/л							
		0,010	0,015	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060	
ПБ	0	1,54	1,86	2,16	2,67	3,06	3,33	-	0,50
	4,0	2,02	2,33	2,61	3,06	3,42	3,69	-	0,38
	8,0	2,38	2,66	2,91	3,32	3,65	3,96	-	0,32
	9,2	2,49	2,72	2,99	3,33	3,72	4,01	-	0,30
	15,3	2,72	2,94	3,18	3,53	3,81	4,07	-	0,24
ДП	0	2,09	2,55	-	3,70	4,15	4,71	5,16	0,50
	4,0	2,17	2,64	-	3,73	4,24	4,75	5,19	0,49
	8,0	2,22	2,70	-	3,80	4,34	4,85	5,30	0,48
ОПСК	0	2,34	-	3,30	4,04	4,62	5,14	5,68	0,49
	4,0	2,32	-	3,27	4,09	4,68	5,17	5,66	0,49
	8,0	-	-	3,28	4,07	4,68	5,15	5,66	0,49

*Похибка у визначенні порядку за ініціатором не перевищувала $\pm 0,03$.

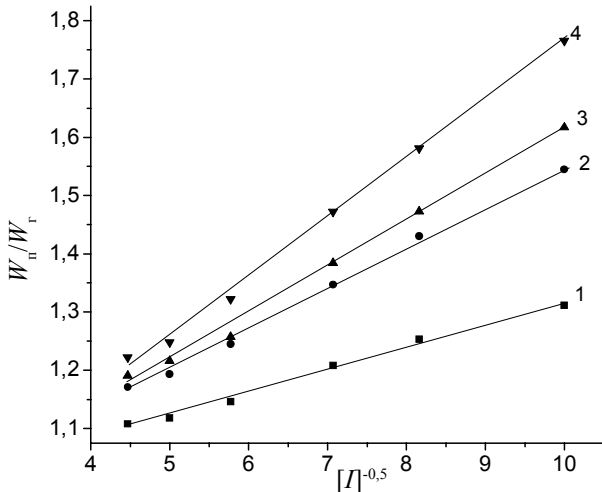


Рис. 3. Залежність W_n/W_r від концентрації пероксиду бензоїлу $[I]^{-0.5}$. Температура 348 К. Вміст Fe_2O_3 : 4,0 (1); 8,0 (2); 9,2 (3) і 15,3 % мас. (4)

де: K_1 та K_2 – сумарні константи швидкості реакції полімеризації стиролу в гомогенній та наповненій системах відповідно; n і m – порядок реакції за ініціатором у гомогенній та в наповненій Fe_2O_3 системах відповідно; $[I]$ та $[M]$ – концентрації ініціатора та мономеру; S – загальна площа поверхні наповнювача; α – формально-кінетичний порядок реакції по S . За рахунок адсорбції ініціатора концентрація його в розчині зменшується. Розподіл пероксиду між розчином і поверхнею Fe_2O_3 визначає внесок (μ) в швидкість полімеризації:

$$W = (1 - \mu)K_1[I]^n[M] + \mu K_2 S^\alpha [I]^m [M]. \quad (4)$$

Якщо поділити рівняння (4) на (2) можна отримати рівняння, яке дасть можливість визначити числове значення μ :

$$W/W_s = (1 - \mu) + K_2/K_1 S^\alpha [I]^m 1/[I]^n. \quad (5)$$

Як і слід було очікувати, залежність $W/W_s = f([I]^{-n})$ – лінійна (рис. 3), що дало змогу визначити числові значення μ (табл. 4). Залежність μ від площі поверхні наповнювача описується лінійним рівнянням:

$$\mu = 1,94 \cdot 10^{-2} S - 4,1 \cdot 10^{-3}. \quad (6)$$

На основі рівняння (5) можна знайти числові значення величин m та α . Величина α практично не залежить від концентрації ініціатора в полімеризаційній

системі і може бути додатковим аргументом на користь запропонованої моделі полімеризації. Дробове значення α свідчить про складність процесів, які відбуваються в полімеризаційних системах за участю поверхні Fe_2O_3 .

Величини m за різних концентрацій ПБ близькі до нуля внаслідок однакової концентрації ПБ на одиницю площі поверхні Fe_2O_3 за умов наших дослідів, що визначається значенням його адсорбції. Так, за температури 303 К адсорбційно-десорбційна рівновага встановлюється дуже швидко протягом 5–7 хв., причому максимальна адсорбція ПБ на Fe_2O_3 рівна $16,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Визначити числове значення A_∞ за температур проведення полімеризації неможливо, оскільки спостерігається бурхливий розклад ініціатора. Але можна очікувати, що і за вищих температур параметр m не змінюватиметься і буде близьким до нуля. На основі розрахованих параметрів μ , α та m було знайдено числове значення константи (K_2) (табл. 4). Отримані значення свідчать про те, що K_2 не залежить від ступеня наповнення і чисельно рівна $1,55 \cdot 10^{-4} (\text{м}^2/\text{л})^{-\alpha} \cdot \text{с}^{-1}$, що може служити додатковим аргументом на користь запропонованого механізму полімеризації за наявності дисперсного Fe_2O_3 .

Використавши рівняння (4) та розраховані значення m та α можна розрахувати частку процесу ініційованого внаслідок гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду (L_n) у сумарному процесі полімеризації:

$$L_n = \mu K_2 S^{0.32} [M]/W. \quad (7)$$

Отримані значення L_n , наведені в табл. 4, відповідають частці гетерогенно-каталітичного розкладу в сумарному процесі для відповідних ступенів наповнення [18]. Вказаний факт свідчить про те, що весь ПБ, який розпадається на поверхні, бере участь у процесі полімеризації. Про участь поверхні Fe_2O_3 в реакції полімеризації вказують результати вивчення молекулярних мас полімерів, отриманих за досліджуваних умов. (табл. 5). У випадку ініціювання полімеризації ПБ і ДП зі зростанням вмісту мінералу в системі молекулярна маса полістиролу (M) зменшується на 17–20 %. Застосування ОПСК як ініціатора з ростом вмісту Fe_2O_3 молекулярні маси зростають з 40000 до 72000. Таке зростання числових значень M зумовлене можливістю реакції реініціювання, яка характерна для поліфункціональних пероксидних сполук [19].

Таблиця 4. Параметри процесу полімеризації, ініційованого гетерогенно-каталітичним розкладом пероксиду бензоїлу за наявності Fe_2O_3 за температури 348 К

Вміст Fe_2O_3 , % мас.	S , м ² /г	- α						-($m-0,5$)	μ	* K_2	L_n
		Концентрація ПБ, моль/л									
		0,010	0,015	0,020	0,030	0,040	0,050				
4,0	3,62							0,50	6,0	1,54	0,18
8,0	7,25	0,30	0,37	0,35	0,28	0,30	0,33	0,49	13,5	1,60	0,29
9,2	8,34							0,49	16,9	1,53	0,34
15,3	13,86							0,50	26,0	1,54	0,43

* розмірність константи K_2 ($\text{м}^2/\text{л})^{-\alpha} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблиця 5. Молекулярні маси полістиролу (М) та ступені прищеплення (f) до поверхні Fe₂O₃. Температура 348 К

Вміст оксиду Fe ₂ O ₃ , % мас.	Молекулярна маса М·10 ⁻³	Ступінь прищеплення, g, %
Пероксид бензоїлу 0,03 моль/л		
0	45	-
4,0	43	4,6
8,0	39	4,5
12,2	36	4,1
Дипероксид, 0,03 моль/л		
0	68	-
4,0	65	3,8
8,0	59	3,9
12,2	56	4,2
ОПСК, 0,03 моль/л		
0	40	-
4,0	40	4,6
8,0	62	4,4
12,2	72	4,6

Ступінь прищеплення макромолекул полістиролу (g)

до поверхні Fe₂O₃ для всіх досліджених випадків практично однакова (табл. 4). Слід відзначити, що деструкція полістиролу, зв'язаного з поверхнею Fe₂O₃, починається за температури на 20–30 К нижчої, ніж для механічних сумішей полімеру з наповнювачем. Вказаний факт свідчить про значний вплив наповнювача на термоокисну деструкцію полістиролу, прищепленого до поверхні Fe₂O₃. Зменшення температури початку деструкції полімерів, прищеплених до поверхні кліноптилоліту та оксидів свинцю, було відзначено нами в роботах [4, 20]. Автор роботи [21] вказує на те, що, залежно від умов, наповнювач полімерних композиційних матеріалів може як стабілізувати, так і істотно знижувати термічну стійкість полімерної складової.

Отже, на основі отриманих результатів можна зробити висновок про те, що поверхня оксиду заліза істотно впливає на кінетичні параметри реакції полімеризації, термічного розкладу пероксидних ініціаторів і молекулярні характеристики полістиролу, який формується за наявності мінерального наповнювача.

Література

1. Волков С.В., Ковальчук С.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. – К.: Наук. думка, 2008. – 424 с.
2. Воронов С.А., Варваренко С.М. Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. – 312 с.
3. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. – К.: Наук. думка, 1981. – 288 с.
4. Дутка В.С. // Полімер. журн. – 2010. – 32, № 2. – С. 166-169.
5. Park C.I., Park O.O., Lim J.G., Kim H.J. // Polymer – 2001. – 42, N 17 - P. 7465-7475.
6. Akat H., Tasdelen M.A., Du Prez F., Yagci Y. // Europ. Polym. J. - 2008. – 44. - P. 1949-1954.
7. Faucheu J., Gauthier C., Chazeau L., Cavaille J.Y., Mellon V. // Polymer – 2010. - 51, N 1. - P. 6-17.
8. Наполнители для полимерных композиционных материалов./ Под. ред. Г.С.Каца и Д.В. Милевски. - М.: Химия, 1981. - 736 с.
9. Торощева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. - Л.: Химия, 1972. - 425 с.
10. Цветков Н.С., Марковская Р.Ф. // Кинетика и катализ. – 1969. – 10, № 1. - С. 57- 63.
11. Дутка В.С., Панкевич Р.В., Ковальський Я.П. // Укр. хим. журн. 1988. - 54, № 4. - С. 429- 433.
12. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидов. М.: Химия, 1978. - С. 308 .
13. Практикум по химии и физике полимеров. / Под ред. В.Ф.Куренкова. - М.: Химия, 1990. - С. 254.
14. Долгопосок Б.А., Тинякова Е.А. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов.- М.: Наука, 1972. - С. 240.
15. Цветков Н.С., Белецкая Е.С., Бондарчук А.И. // Высокомолекуляр. соединения. Сб. Карбоцепные соединения.- 1963. - №4. - С. 131- 135.
16. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. - М.: Наука, 1974. - С. 240.
17. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации.- М.: Наука, 1966. - С. 300.
18. Панкевич Р.В., Дутка В.С.// Кинетика и катализ. – 1992. - 33, № 5-6. - С. 1087-1092.
19. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. - 280 с.
20. Дутка В.С. // Полімер. журн. – 2011. – 32, № 3. - С. 276-281.
21. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. - М.: Химия, 1989. – 192 с.

Надійшла до редакції 21 листопада 2012 р.

Полимеризация стирола в присутствии дисперсного оксида железа

В.С. Дутка

Львовський національний університет ім. Івана Франко
6, ул. Кирила и Мефодия, Львов, 79005, Украина

Изучены особенности полимеризации стирола в присутствии дисперсного оксида железа. Показано, что поверхность Fe_2O_3 принимает участие в реакции инициирования полимеризации и обрыва полимерных цепей. Найдено степень прививки макромолекул полистирола к поверхности наполнителя. Предложено кинетическое уравнение, которое описывает процесс полимеризации стирола в присутствии дисперсного Fe_2O_3 в системе.

Ключевые слова: полимеризация, оксид железа, инициирование, степень прививки, энергия активации полимеризации.

Styrene polymerization in presence of the disperse iron oxide

V.S. Dutka

Ivan Franko Lviv National university
6, Kyril and Mefodiy str., Lviv, 79005, Ukraine

Features of styrene polymerization in the presens of disperse iron oxide. It was shown, the iron oxide surface takes part in the initiation polymerization reaction and termination polymer chains. Degrees of grafting of polysterene macromolecules to the mineral surface were determinate. The equation of polymerization rate in the presens of Fe_2O_3 was proposed.

Key words: polymerization, iron oxides, initiation, degree of grafting , energy of activating polymerization.