

УДК 531.3:541.64:547.538:678.046

Особливості полімеризації стиролу за наявності дисперсного оксиду хрому

В.С. Дутка¹, Я.П. Ковальський², Ю.В. Дутка¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С.Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Вивчено полімеризацію стиролу за наявності дисперсного оксиду хрому (Cr₂O₃). Показано, що поверхня Cr₂O₃ впливає на швидкість розкладу пероксидних ініціаторів радикальної полімеризації та на обрив ростучих полімерних радикалів. Знайдено ступені прищеплення макромолекул полістиролу до поверхні мінерального наповнювача. Визначено константи швидкості полімеризації та розкладу пероксидних ініціаторів за гомогенних і гетерогенних умов.

Ключові слова: полімеризація, стирол, оксид хрому, ініціювання, ступінь прищеплення.

Полімеризація вінілових мономерів за наявності дисперсних мінеральних наповнювачів дає змогу отримати полімер-мінеральні композити з комплексом цінних властивостей [1–3]. В багатьох випадках як мінеральну складову застосовують дисперсні природні мінерали кліноптілоліт, монтморлоніт, кальцит та ін. [4–7]. Часто як наповнювачі використовують такі пігменти, як: Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, PbO та ін. [8–10]. Полімеризація вінілових мономерів за наявності дисперсних 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 оксиду хрому (Cr₂O₃), які безумовно можуть впливати на полімеризаційний процес та властивості композиту. Крім того, Cr₂O₃ використовується як мінеральний пігмент для фарб, тому вивчення полімеризації вінілових мономерів за наявності в полімеризаційній системі Cr₂O₃ може дати інформацію, яка дасть змогу управляти процесами твердіння полімерних покриттів і покращувати їхні експлуатаційні властивості. В цій роботі нами досліджено вплив Cr₂O₃ на швидкість полімеризації стиролу та термічний розклад деяких ініціаторів радикальних процесів і вивчено деякі властивості отриманих композитів.

У роботі застосовували дисперсний Cr₂O₃ з питомою поверхнею 0,1 м²/г, який перед дослідом прожарювали за температури 490 °С протягом 2–4 год. Полімеризацію стиролу проводили у дилатометрі розбірного типу безперервно перемішуючи реакційну суміш, яку перед полімеризацією дегазували. У всіх випадках полімеризацію проводили до ~10 %-ого

перетворення мономеру в полімер. Швидкість процесу полімеризації визначали з точністю до 2 % відн. Швидкість термічного розкладу пероксидних ініціаторів полімеризації вивчали за ампульною методикою. В ампулу, яка містила певну кількість наповнювача, додавали розчин пероксиду в стиролі. Ампулу продували аргоном, запаювали і поміщали в термостат, в якому підтримували задану температуру з точністю ±0,05 °С. В ході досліду ампули обертали, що забезпечувало перемішування реакційного середовища. Через певні проміжки часу ампули виймали з термостату, різко охолоджували та аналізували на вміст пероксиду

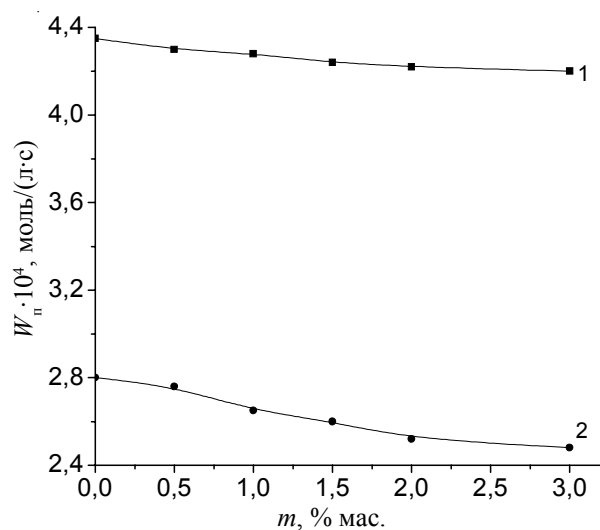


Рис. 1. Залежність швидкості полімеризації стиролу від вмісту Cr₂O₃ в системі з ініціатором: 1 – ОПСК (C= 0,04 осн. моль/л); 2 – ПБ (C= 0,03 моль/л) за температури 348 К

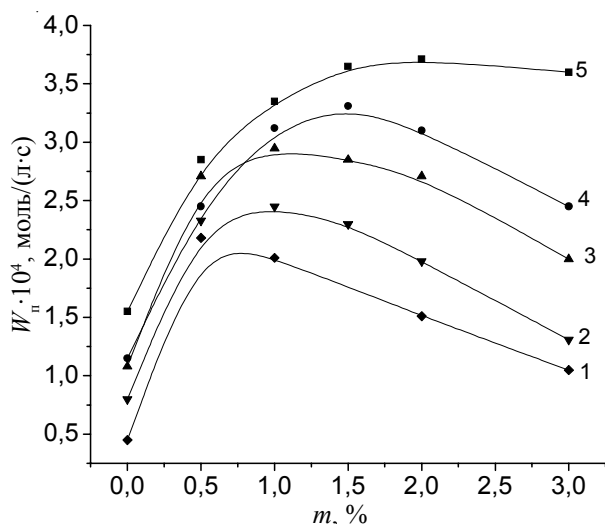


Рис. 2. Залежність швидкості полімеризації стиролу від вмісту Cr_2O_3 в полімеризаційній системі за температури 353 К і концентрації ГПТБ: 0,03 (1); 0,05 (2); 0,08 (3); 0,10 (4) та 0,15 моль/л (5)

згідно з методикою [11]. Молекулярні маси полістиролу визначали віскозиметрично, так як і в роботі [7]. Ступінь прищеплення (g) до поверхні визначали термогравіметричним методом [9]. Дериватографічні дослідження проводили на приладі $Q-1500D$. Стирол перед дослідженнями очищали згідно з методикою [12]. Олігомерний пероксид себацінової кислоти (ОПСК) отримували з дихлорангідриду себацінової кислоти та пероксиду натрію [13]. Ступінь поліконденсації ОПСК становив 9–20. Пероксид бензоїлу (ПБ) і гідропероксид *трет*-бутилу (ГПТБ) очищали за відомими методиками [12]. У полімеризаційних дослідженнях використовували зразки ПБ і ГПТБ із вмістом основної речовини не менше 98,5%. Оцінку полідисперсності полістиролу проводили турбідиметричним методом на фотоелектротурбідиметрі ФЕГ. Розчинником полістиролу, отриманого за наявності дисперсного Cr_2O_3 , був бензол, а осаджувачем – метанол.

Залежність швидкості полімеризаційного процесу від ступеня наповнення для досліджених систем

наведено на рис. 1. Введення Cr_2O_3 в полімеризаційні системи, в яких використовували як ініціатори ПБ та ОПСК, приводить до невеликого зменшення швидкості полімеризації. Залежність швидкості полімеризації від вмісту Cr_2O_3 для систем, в яких застосовували ГПТБ, має екстремальний характер. При цьому максимум на кривих залежності швидкості від ступеня наповнення зміщується в бік більшого вмісту Cr_2O_3 у системах зі збільшенням концентрації ГПТБ (рис. 2). Вивчені закономірності вказують, що досліджувані пероксидні сполуки по-різному ведуть себе в полімеризаційній системі. Причому, поверхня наповнювача впливає на розклад пероксиду та на перебіг полімеризації стиролу. Вивчення швидкості розкладу пероксидів за наявності Cr_2O_3 підтверджує цей висновок. Дослідження розкладу досліджуваних пероксидів від вмісту Cr_2O_3 вказує, що у всіх випадках наповнювач збільшує швидкість термодеструкції. Для ОПСК і ПБ з ростом вмісту Cr_2O_3 в системі сумарні константи швидкості термічного розкладу змінюються незначно. У випадку ГПТБ – вплив вмісту Cr_2O_3 на числові значення констант швидкості розкладу проявляється більшою мірою (табл.1, 3). Результати вивчення впливу температури на швидкість термічного розкладу діацильних пероксидів наведені в табл. 1. З ростом температури швидкість термічного розкладу ОПСК і ПБ зростає. Збільшення вмісту Cr_2O_3 в системі також приводить до збільшення ефективної константи швидкості термолізу (k). Слід відзначити, що процес термічного розкладу всіх досліджуваних пероксидів добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. Енергії активації процесів термодеструкції ПБ та ОПСК для процесів, проведених за наявності Cr_2O_3 , нижчі, ніж у гомогенних системах (табл. 1). Це може свідчити про взаємодію досліджуваних пероксидів з поверхнею Cr_2O_3 . Поряд з ростом швидкості термічного розкладання пероксидів ОПСК і ПБ швидкість полімеризації зменшується. Отже, на поверхні Cr_2O_3 відбувається непродуктивний розклад ініціатора. Подібну ситуацію описано в роботі [14] при вивченні впливу аеросилу на полімеризацію та

Таблиця 1. Кінетичні та активаційні параметри реакції терморозкладу пероксиду бензоїлу та олігомерного пероксиду себацінової кислоти за наявності оксиду хрому

Вміст Cr_2O_3 , % мас.	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1} \Delta k = \pm 0,03k$						$E_{\text{ак}}^*$, кДж/моль	L_p
	338	343	348	353	358	363		
Пероксид бензоїлу (ПБ) 0,03 моль/л								
0	-	1,35	2,46	5,41	-	18,60	137	0
1,0	0,77	1,55	3,05	5,83	10,70	20,00	132	0,19
2,0	0,84	1,71	3,33	6,11	12,40	-	134	0,26
3,0	0,95	2,04	3,81	6,73	13,90	-	132	0,35
Олігопероксид себацінової кислоти (ОПСК) 0,03 осн.моль/л								
0	3,46	6,47	11,50	21,70	38,50	-	119	0
2,0	3,77	6,84	11,80	22,30	38,60	-	117	0,03

*Енергія активації визначена з точністю $\pm 5,0$ кДж/моль

Таблиця 2. Ефективності ініціювання полімеризації (f) стирену за наявності оксиду хрому

Пероксид	Вміст Cr_2O_3 , %мас.	Конст. розкладу ($k \cdot 10^5$), c^{-1}	$C_{\text{інг}} \cdot 10^{2/3}$, моль/л	Індукц. період, с	f	Частка гомоліт. розкладу	Конверсія мономеру 4 %	
							$W \cdot 10^4$, моль/(л·с)	Час полім., с
ПБ	0	2,46	1,99	750	0,90	1,00	1,75	1890
ПБ	1,0	3,05	2,46	1165	0,57	0,81	1,66	1990
ПБ	2,0	3,33	2,51	1230	0,51	0,74	1,60	2070
ПБ	3,0	3,81	2,53	1285	0,43	0,65	1,54	2145
ОПСК	0	11,50	1,99	360	0,40	1,00	4,04	840
ОПСК	2,0	11,80	1,92	390	0,35	0,97	3,52	935

Таблиця 3. Кінетичні та активаційні параметри реакції терморозкладу гідропероксиду *трет*-бутилу за наявності оксиду хрому

Вміст Cr_2O_3 , % мас.	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1} \Delta k = \pm 0,03k$					$E_{\text{ак}}^1$, кДж/моль
	313 К	318 К	323 К	328 К	333 К	
0	-	-	-	-	-	96*
0,5	4,30	6,63	10,10	15,20	21,20	70
1,0	8,50	12,90	18,50	27,00	39,00	66
2,0	14,90	20,90	28,80	40,00	54,20	56

¹ $E_{\text{ак}}$ визначена з точністю $\pm 5,0$ кДж/моль; * $E_{\text{ак}}$ визначена в інтервалі температур 338–363 К

термічний розклад досліджуваних ініціаторів. Один з можливих механізмів розкладу ПБ та ОПСК – атака кислотних поверхневих груп мінералу на пероксидну групу з наступним гетеролізом O–O зв'язку. Кількісно охарактеризувати розклад на поверхні можна часткою гетерогенно-каталітичного розкладу (L_p), числові значення якого наведені в табл. 1. Величину обчислювали за формулою:

$$L_p = (k_p - k)/k_p \quad (1)$$

де: k_p і k – сумарні константи швидкості розкладу за наявності мінерального наповнювача та в гомогенній системі відповідно. Як і слід було очікувати, збільшення кількості мінералу в полімеризаційній системі приводить до зростання величини L_p (табл. 1). Непродуктивний розклад ініціаторів на поверхні Cr_2O_3 буде впливати на ефективність ініціювання реакції полімеризації стиролу (f). Результати вивчення адсорбції ПБ і дослідження термічного розкладу ініціатора за наявності Cr_2O_3 підтверджують висновок про деструкцію діацильних пероксидів на поверхні наповнювача, що не приводить до утворення радикалів [15], здатних ініціювати радикальну полімеризацію. Для знаходження числових значень величини f були проведені дослідження з полімеризації стиролу за наявності відомого інгібітора радикальних процесів – тетрахлорбензохінону. Результати цих дослідів наведені в табл. 2. Збільшення вмісту Cr_2O_3 в полімеризаційній системі до 3,0 % приводить до зменшення ефективності ініціювання полімеризації з 0,90 до 0,43 (табл. 2). Результати вивчення впливу Cr_2O_3 на розклад ГПТБ за різних температур наведені в табл. 3. Слід відзначити, що в інтервалі досліджуваних температур 313–333 К за відсутності твердого наповнювача Cr_2O_3 ГПТБ практично не розкладається. Введення Cr_2O_3 в досліджувані

системи приводить до істотного зростання швидкості розкладу пероксиду ГПТБ. Числові значення сумарної енергії активації з ростом вмісту Cr_2O_3 зменшуються з 96 кДж/моль за відсутності мінералу до 56 кДж/моль за наявності 2,0 % Cr_2O_3 в системі. Отримані результати вказують на окисно-відновний характер взаємодії ГПТБ з поверхнею мінерального наповнювача. Для гомогенних систем взаємодія пероксидних сполук з іонами металів змінного ступеня окиснення широко застосовується для ініціювання радикальної полімеризації [16]. Вклад реакції ГПТБ – поверхня Cr_2O_3 значно вищий, ніж у випадку взаємодії ОПСК і ПБ з Cr_2O_3 . На відміну від полімеризаційних систем, в яких застосовували діацильні пероксиди, полімеризація стиролу за наявності Cr_2O_3 ініційована ГПТБ, перебігає по-іншому. На залежностях кривих швидкості полімеризації від вмісту Cr_2O_3 спостерігається максимум, положення якого змінюється зі зміною концентрації ГПТБ (рис. 3). Залежність максимальної швидкості полімеризації стиролу від площі наповнювача Cr_2O_3 (S) зміщується в бік зростання концентрації гідропероксиду, що підтверджує висновок про генерування радикалів, здатних ініціювати полімеризацію, при взаємодії пероксиду з поверхнею наповнювача. Виходячи з результатів полімеризаційних дослідів і даних термічного розкладу можна зробити висновок, що у випадку ОПСК і ПБ поверхня Cr_2O_3 слабо впливає на полімеризацію стиролу. Вказаний висновок підтверджують результати вивчення впливу концентрації цих пероксидів на швидкість полімеризації. Як і очікували, порядок за ініціатором для ОПСК і ПБ для всіх випадків рівний 0,5 і не залежить від вмісту Cr_2O_3 в системі. Результати дослідження порядку за ініціатором (n) для дослідів з ГПТБ за різного вмісту Cr_2O_3

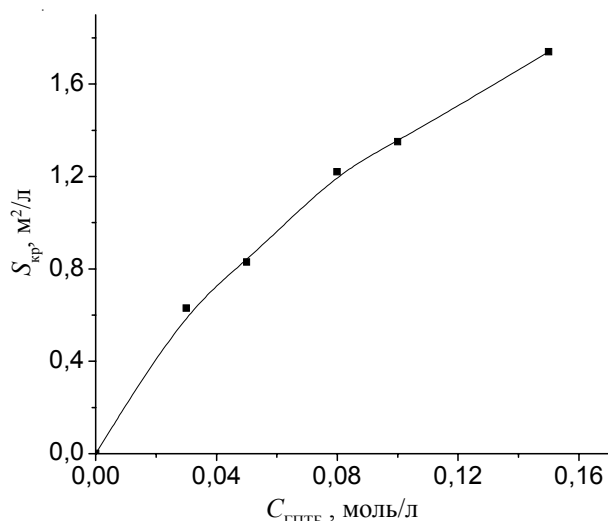


Рис.3. Залежність вмісту Cr_2O_3 (S , м²/г), яке відповідає максимальній швидкості полімеризації стирену, від концентрації ГПТБ за температури 353 К

в полімеризаційній системі наведено в табл. 4. За невисоких ступенів наповнення полімеризаційної системи за наявності ГПТБ числове значення n рівне 0,32, що значно нижче для процесів полімеризації, в яких обрив ростучих полімерних ланцюгів перебігає за бімолекулярним механізмом. Однією з можливих причин зменшення порядку реакції за ініціатором може бути значний вклад у сумарну реакцію обриву ростучих полімерних радикалів на первинних радикалах [17]. Враховуючи концентрування ГПТБ на поверхні Cr_2O_3 та генерування вільних радикалів, імовірність процесу обриву на первинних радикалах істотно зростає. Поступове збільшення вмісту Cr_2O_3 в полімеризаційній системі призводить до зростання числового значення n до 0,86 (табл. 4). Отже, за високих ступенів наповнення поряд з квадратичним обривом ростучих полімерних ланцюгів спостерігається лінійний обрив на поверхні Cr_2O_3 . При вивченні полімеризації вінілових мономерів за наявності дисперсних оксидів свинцю та аеросилу [9, 18] нами також був відзначений вклад лінійного обриву ростучих полімерних ланцюгів у сумарний процес. Таким чином, поверхня Cr_2O_3 в полімеризаційній системі проявляє себе двояко: прискорює

Таблиця 4. Кінетичний порядок реакції (n) полімеризації за ініціатором (ГПТБ) за наявності Cr_2O_3 за температури 353 К

Cr_2O_3 , мас %	$W_{п} \cdot 10^4$, моль/л с за концентрації ГПТБ, моль/л					n
	0,03	0,05	0,08	0,10	0,15	
0	0,66	0,83	1,05	1,18	1,44	0,49
1,0	1,99	2,46	2,95	3,03	3,44	0,32
1,5	-	2,22	2,79	3,12	3,67	0,46
2,0	1,41	1,89	2,64	2,97	3,59	0,60
3,0	0,94	1,23	1,92	2,27	3,48	0,82

Похибка у визначенні $W_{п}$ не перевищувала 2 %

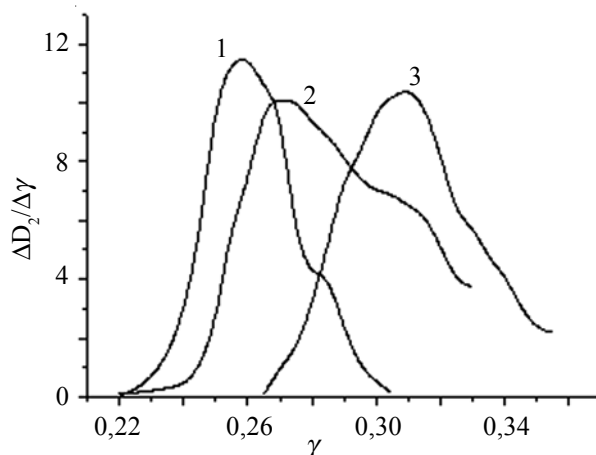


Рис. 4. Диференціальні криві турбідиметричного титрування полістиролу, отриманого за наявності Cr_2O_3 : 2,5 (1) і 2,0 % мас. (2, 3). Ініціатор ГПТБ (0,08 моль/л) – 1; ОПСК (0,03 осн. моль/л) – 2; ПБ (0,03 моль/л) – 3

швидкість розкладу пероксидних ініціаторів, причому швидкість полімеризації стиролу зростає, та здатна обривати ростучі полімерні радикали, гальмуючи процес. Накладання цих двох реакцій і викликає екстремальний хід залежності швидкості полімеризації стиролу за наявності Cr_2O_3 при ініціюванні процесу ГПТБ (рис. 2). Слід відзначити, що інгібуючу дію буде проявляти і *трет*-бутиловий спирт, який може утворюватись при розкладі ГПТБ за наявності Cr_2O_3 . Отримані результати свідчать, що полімеризація стиролу в наповнених системах перебігає за двома механізмами, а саме: в розчині та за участю поверхні мінерального наповнювача. Дослідження полідисперсності полістиролу, який формується за досліджуваних умов, підтверджують цей висновок. Результати турбідиметричного титрування вказують на складний характер

Таблиця 5. Молекулярні маси полістиролу та ступені прищеплення макромолекул до поверхні Cr_2O_3

Вміст Cr_2O_3 , %мас.	Молекулярна маса $M \cdot 10^{-3}$	Ступінь прищеплення (g)
Пероксид бензоїлу 0,03 моль/л		
0	50	-
1,0	50	0,98
2,0	49	1,10
3,0	48	1,00
ОПСК, 0,03 осн. моль/л		
0	40	-
1,0	42	0,97
3,0	45	1,20
ГПТБ, 0,03 моль/л		
0	135	-
0,5	89	5,80
1,0	84	6,10
2,0	80	5,90
3,0	76	6,00

молекулярно-масового розподілу полімеру, який отриманий за наявності Cr_2O_3 (рис. 4). Диференціальні криві турбідиметричного титрування будували в координатах $\Delta D_2/\Delta \gamma$ від γ , де D_2 – оптична густина системи, зумовлена осаждением полістиролом, а γ – об'ємна частка осаджувача. Полістирол, отриманий в наповнених системах при ініціюванні полімеризації ОПСК і ПБ, має широкий молекулярно-масовий розподіл, характерний для систем, полімеризація в яких перебігає за декількома механізмами одночасно [19].

Частина молекул полістиролу, який утворюється в полімеризаційній системі за наявності Cr_2O_3 , прищеплюється до поверхні наповнювача. Результати термогравіметричного аналізу вказують, що ступінь прищеплення полімеру (g), який формується за наявності ГПТБ, високий і становить 6 %, тоді як для систем,

ініціювання в яких здійснювали пероксидами ОПСК і ПБ, числові значення величини g значно менші. Природа ініціатора та характер взаємодії поверхні Cr_2O_3 – пероксидні групи впливають на молекулярні маси полістиролу, який утворюється (табл. 5). Термічна деструкція макромолекул полістиролу, прищепленого до поверхні Cr_2O_3 , проходить за нижчих на 30° температур, ніж механічних сумішей Cr_2O_3 та полістиролу. Автор роботи [20] вказує, що наповнювач може стабілізувати або істотно зменшувати термічну стабільність наповнених мінерал-полімерних композитів.

Отже, на основі отриманих результатів можна зробити висновок, що поверхня Cr_2O_3 впливає як на розклад пероксидної сполуки, так і параметри полімеризаційного процесу.

Література

1. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. - К.: Наук. Думка, 1981. - 288 с.
2. Волков С.В., Ковальчук С.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. - К.: Наук. думка, 2008. - 424 с.
3. Воронов С.А., Варваренко С.М. Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. - Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. - 312 с.
4. Park C.I., Park O.O., Lim J.G., Kim H.J. // Polymer – 2001. - **42**, N 17 - P. 74
5. Akat H., Tasdelen M.A., Du Prez F., Yagci Y. // European Polym. J.- 2008. - **44**, P. 1949-1954.
6. Faucheu J., Gauthier C., Chazeau L., Cavaille J.Y., Mellon V. // Polymer – 2010. - **51**, N 1 - P. 65-74.
7. Дутка В.С. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 2.- С. 166-169.
8. Дутка В.С. // Полімер. журн. - 2013. – **35**, №2.- С. 134–139.
9. Дутка В.С. // Полімер. журн. - 2011. – **33**, №3. - С 276–281.
10. Наполнители для полимерных композиционных материалов // Под. ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски.- М.: Химия, 1981. - 736 с.
11. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидов. - М.: Химия, 1978. - 308 с.
12. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторний практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. - Л.: Химия, 1972. - 425 с.
13. Цветков Н.С., Марковская Р.Ф. // Кинетика и катализ. - 1969 – **10**, № 1. - С. 57-63.
14. Цветков Н.С., Остапович Б.Б., Марковская Р.Ф., Дутка В.С. // Кинетика и катализ- 1985.- **26**, № 2.- С. 308–312.
15. Дутка В.С., Ковальский Я.П., Дутка В.С. // Коллоид. журн. - 2013. – **75**, № 6. - С. 710–717.
16. Долгопосок Б.А., Тинякова Е.А. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов.- М.: Наука. 1972.- 240 с.
17. Цветков Н.С., Белецкая Е.С., Бондарчук А.И. // Высокомолекуляр. соединения. Сб. Карбоцепные соединения.- 1963. - №4. - С.131-135.
18. Цветков Н.С., Ковальский Я.П., Панкевич Р.В. // Укр. хим. журн. - 1983. – **43**, № 4. - С. 303–310.
19. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. - М.: Наука, 1974. - 240 с.
20. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. - М.: Химия, 1989. – 192 с.

Надійшла до редакції 25 листопада 2013 р.

Особенности полимеризации стирола в присутствии дисперсного оксида хрома

В.С. Дутка¹, Я.П. Ковальский², Ю.В. Дутка¹

¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко

6, ул. Кирилла и Мефодия, Львов, 79005, Украина

²Национальный университет «Львовская политехника»

12, ул. С.Бандеры, Львов, 79013, Украина

Изучено полимеризацию стирола в присутствии дисперсного оксида хрома (Cr_2O_3). Показано, что поверхность Cr_2O_3 влияет на скорость распада пероксидных инициаторов радикальной полимеризации и на обрыв растущих полимерных радикалов. Найдены степени прививки макромолекул полистирола к поверхности минерального наполнителя. Определены константы скорости полимеризации и распада пероксидных инициаторов в гомогенных и гетерогенных условиях.

Ключевые слова: полимеризация, стирол, оксид хрома, инициирование, степень прививки.

Features of styrene polymerization in the presence of the disperse chromium oxide

V.S. Dutka¹, Ya.P. Kovalskyi², Yu.V. Dutka¹

¹Ivan Franko National University of Lviv

6, Kyryla & Mefodiya str., Lviv, 79005, Ukraine

²Lviv Polytechnic National University

12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

The influence of chromium oxide (Cr_2O_3) on styrene polymerization has been studied. It is shown that Cr_2O_3 causes the increase of the rate of dearrage of peroxides and the rate of styrene polymerization. The values of the effective activation energies of initiators destruction and polymerization processes of styrene in the presence of the filler Cr_2O_3 were calculated. The degree of grafting of polystyrene molecules to the surface of Cr_2O_3 was found. The constants of rate polymerization and destruction of initiators were founded.

Keywords: polymerization, styrene, chromium oxide, initiation, degree of grafting.