

Н.Ю. Соломко, О.Г. Будішевська, В.В. Кочубей
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ЕМУЛЬСІЙНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СТИРОЛУ В ПРИСУТНОСТІ ПЕРОКСИДОВМІСНОГО ХІТОЗАНУ

© Соломко Н.Ю., Будішевська О.Г., Кочубей В.В., 2006

Шляхом емульсійної полімеризації стиролу в присутності кополімеру хітозан–ко–5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (хітозан-ко-ПМ), який виявляє ефективну антибактеріальну дію і є ініціатором полімеризації і модифікатором полімеру, одержано латекси, частинки яких містять ланцюги хімічно прищепленого хітозан-ко-ПМ.

Emulsion polymerization of styrene in presence of copolymer chitosan-co-5-tert-butylperoxy-5-methyl-1-hexene-3-in (chitosan-co-PM), which has good antibacterial properties and is initiator of polymerization and modification of polymer, was use, to synthesize latexes, with particles, which contain with the chains chitosan-co-PM bonded to them with chemical bonds.

Постановка проблеми. Використання модифікованих природних матеріалів в останні роки набуває великого значення. Особливу увагу і зацікавленість викликають дослідження зі створення і застосування похідних природного полісахариду хітозану. Модифікація хітозану дає змогу використовувати його для створення сорбентів важких металів, сорбентів для очищення води, препаратів захисту рослин, застосовувати у ветеринарії та медицині. Похідні хітозану виявляють антипроменеві, антимікробні, консервуючі властивості, можуть використовуватись як антикоагулянти, ентеросорбенти, а також для капсулювання медичних препаратів, клітин тощо [1].

Аналіз останніх досліджень. Відома модифікація хітозану шляхом емульсійної полімеризації вінільних мономерів, коли як стабілізатор був використаний хітозан із ступенем деацетилювання 86 %, а ініціатором – калій персульфат [2, 3]. В багатьох повідомленнях відмічено, що під час полімеризації персульфати спричиняють радикальну деградацію ланцюга хітозану, що сповільнює реакцію полімеризації мономерів. Показано, що полімерні ініціатори-емульгатори є пероксидними фрагментами, що ініціюють емульсійну полімеризацію і одночасно стабілізують колоїдну систему за рахунок прищеплення полімерних ланцюгів до поверхні частинок [4].

Мета роботи – дослідження емульсійної полімеризації стиролу в присутності кополімеру хітозан-ко-5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (хітозан-ко-ПМ) як ініціатора радикальної полімеризації та модифікатора латексного полістиролу.

Хітозан-ко-ПМ, одержаний за [5], являє собою низькомолекулярні ланцюги хітозану з прищепленими ланцюгами полімерного 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну. Нами показано, що хітозан-ко-ПМ виявляє ефективну антибактеріальну дію стосовно культури *Sarcina flava* [5].

Експериментальна частина. Емульсійну полімеризацію стиролу проводили у водному розчині хітозан-ко-ПМ. Вміст поліпероксидної частини кополімеру визначали за втратою маси зразка методом термогравиметрії. [6]. Визначено, що втрата маси на ділянці інтенсивної втрати маси, яка зумовлена повним термічним розкладом дитретинних пероксидних фрагментів у прищеплених полімерних ланцюгах 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ) у складі хітозан-ко-ПМ, який був використаний для емульсійної полімеризації, становить 18 % мас. у сухому зразку.

Емульсійну полімеризацію проводили за температур 333–353 К у дилатометрах за співвідношення водної і мономерної фаз, як 9:1 і рН 4,4. Швидкість полімеризації визначали дилатометричним методом і підтверджували гравіметричним.

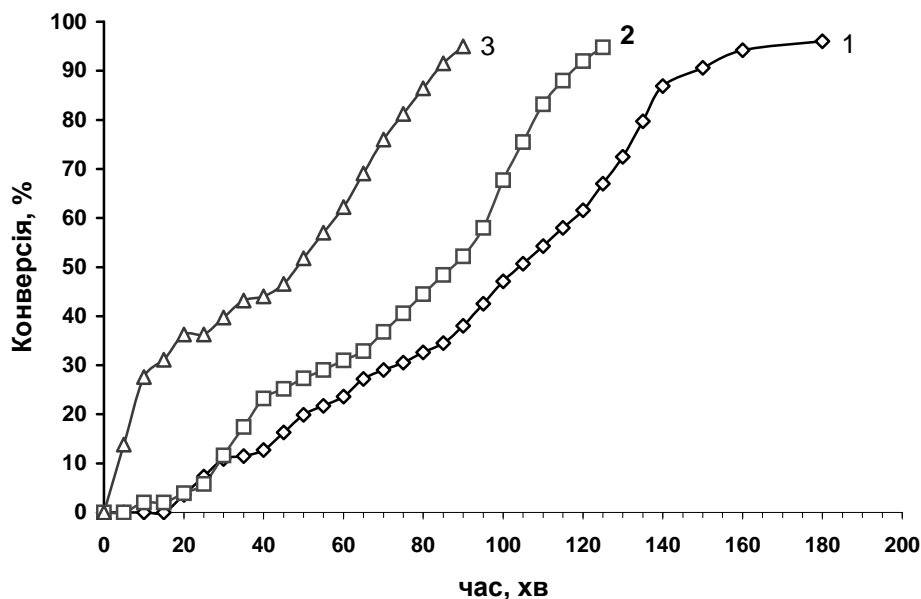
Латексний полістирол виділяли шляхом руйнування латексів виморожуванням, після чого полімер відцентрифугували, багаторазово промивали підкисленою дистильованою водою (рН 4,4) для

видалення вільного хітозан-ко-ПМ і низькомолекулярного емульгатора. Полістирол сушили, визначали вміст азоту і розраховували кількість прищепленого до полістиролу хітозан-ко-ПМ.

Розміри частинок латексу визначали за світлорозсіюванням розведених латексів [7].

Показано, що немодифікований хітозан може бути використаний в емульсійній полімеризації стиrolу як стабілізатор, а хітозан-ко-ПМ не є достатньо ефективним стабілізатором для одержання полімерних суспензій. З цієї причини для ефективно́ї стабілізації емульсії додатково використовували катіоактивний емульгатор триметилцетиламонійбромід (МЦАБ). При цьому кополімер хітозан-ко-ПМ є ініціатором емульсійної полімеризації і модифікатором латексного полістиролу.

На рисунку показано кінетичні залежності емульсійної полімеризації стиrolу в присутності хітозан-ко-ПМ і МЦАБ за співвідношення водної і мономерної фаз, як 9:1. Як бачимо, полімеризація стиrolу відбувалась протягом 1–3 годин до конверсії 98–99 %.



Кінетичні криві емульсійної полімеризації стиrolу в 1% розчині хітозан-ко-ПМ за співвідношення водної і мономерної фаз, як 9:1, 343 K і різної концентрації МЦАБ (відсоток від маси мономера): 1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 3%

Використання поверхнево-активного ініціатора хітозан-ко-ПМ передбачає його адсорбцію на поверхні полімерно-мономерних частинок (ПМЧ) за рахунок гідрофобно-гідрофобної взаємодії фрагментів прищеплених ланцюгів полімерного ПМ та полістиролу. Очевидно, що утворення ініціюючих радикалів при цьому відбувається в адсорбційних шарах ПМЧ.

З огляду на це, нами була використана відома загальна залежність швидкості полімеризації $W \sim k [\text{хітозан-ко-ПМ}]^n [\text{МЦАБ}]^m [\text{стирол}]^l$ [8]. Для розрахунків використовували значення середньої швидкості. Визначено, що порядок емульсійної полімеризації за ініціатором хітозан-ко-ПМ n за температури 343–353 K близький до 0,5 ($n = 0,41$), а порядок за емульгатором МЦАБ m дорівнює 0,36. Тобто процес емульсійної полімеризації в досліджуваних умовах може розглядатись в межах теорії Медведєва [8].

В табл. 1 наведено розміри частинок латексів, одержаних в різних умовах. Зрозуміло, що діаметр частинок дещо зростає із збільшенням концентрації хітозан-ко-ПМ, причому температура не має істотного впливу на розміри.

Зростання діаметра частинок латексів за збільшення концентрації ініціатора хітозан-ко-ПМ може відбуватись в результаті зменшення стабільності і часткової флокуляції латексних частинок. Воно зумовлено хімічним прищепленням молекул хітозан-ко-ПМ до фрагментів полістиролу на поверхні частинок внаслідок реакції передачі ланцюга і рекомбінації, які ініційовані розкладом

пероксидних фрагментів хітозан-ко-ПМ. Хімічне прищеплення пероксидовмісних кополімерів до поверхні латексних частинок супроводжується витісненням з поверхні низькомолекулярних поверхнево-активних емульгаторів [4]. Підтвердженням цього є зменшення поверхневого натягу кінцевих латексів за зростання концентрації хітозан-ко-ПМ і діаметра частинок.

Таблиця 1

Вплив концентрації хітозан-ко-ПМ на розмір частинок полістирольних латексів*

Вміст хітозан-ко-ПМ, % мас від стиролу	Діаметр частинок кінцевого латексу D, нм		
	333 К	343 К	353 К
3,3	–	–	230
5,5	–	234	230
8,8	246	–	–
11,0	244	246	248
22,0	272	272	290

* Емульсійну полімеризацію проводили в присутності 2 % МЦАБ від маси стиролу.

З табл. 2 зрозуміло, що концентрація емульгатора МЦАБ не впливає на розмір латексних частинок, в той час, коли дані табл. 1 свідчать, про те, що розміри частинок більшою мірою залежать від концентрації хітозан-ко-ПМ.

Таблиця 2

Вплив концентрації МЦАБ на розмір частинок полістирольних латексів*

Вміст МЦАБ, % мас від стиролу	1,0	1,5	2,0	3,0
Діаметр частинок, нм	268	260	268	268

* Емульсійну полімеризацію проводили в присутності 11 % хітозан-ко-ПМ від маси стиролу.

Одержаний латексний полістирол містить 0,2–0,3 % хімічно зв'язаного азоту, що відповідає 4–6 % прищепленого до полістиролу хітозан-ко-ПМ.

Висновок. Отже, показано, що під час емульсійної полімеризації стиролу в присутності кополімеру хітозан-ко-ПМ і катіоноактивного емульгатора МЦАБ утворюються латекси з хімічно прищеплених до поверхні латексних частинок хітозан-ко-ПМ.

1. Новые аспекты в исследовании хитина и хитозана: Материалы VI Междунар. конф. – Москва–Щелково, 22–24 октября 2001 г. – 398 с. 2. Shih–Chang Hsu, Trong–Ming Don, Wen–Yen Chiu Synthesis of Chitosan–Modified Poly(methyl methacrylate) by Emulsion Polymerization// Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – №.86. –Р. 3047–3056. 3. Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Тихобаева Я.Г., Пастухова Н.В. Привитая полимеризация метилакрилата на хитозан // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2001. – Т. 43, № 2. – С. 353–356. 4. Дацюк В.В., Токарев В.С., Воронов С.А., Троценко С.С. Електростерична стабілізація полімерних дисперсій поліпероксидими емульгаторами: Доповіді НАН України. – 1998. – № 6. – С. 145–149. 5. Будішевська О.Г., Соломко Н.Ю., Воронов С.А., Кочубей В.В., Паляниця Л.Я. Пероксидовмісні кополімери хітозану // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія і хімічна технологія”. – 2000. – № 529. 6. Васильев В.П. Гомолитический распад алкеналкинного пероксидного мономера и его сополимеров. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04. – Львов, 1989. – 146 с. 7. Нейман Р.Э, Варезников В.Н., Кирдеева А.П. и др. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно–активных веществ. – М., 1972. 8. Аскарлов М.А., Рашидова С.Ш., Джалилов А.Т., Трубицына С.Н. Регулирование процесса радикальной полимеризации // Изд. “ФАН” Узб. ССР. – Ташкент. – 1975.