

Synthesis of heterofunctional acrylic copolymers for microcapsulation of hydrocarbons

Borova Solomiya, Buben Ruslana, Serdiuk Vitalii, Tokarev Viktor

Organic Chemistry Department, Lviv Polytechnic National University, UKRAINE, Lviv, S. Bandery street 12, E-mail: serdiuklvov@gmail.com

It is known that polymeric materials with desired properties can be synthesized by multicomponent copolymerization of several different monomers. The right choice of initial components in the synthesis of encapsulating polymer determines essentially the success in obtaining microcapsules with the desired characteristics.

In this work the choice of comonomers during the synthesis of tetrapolymers is determined by properties that are inherent for homopolymers of selected monomers. Thus, the presence of acrylonitrile (AN) links provides the resistance to hydrocarbons, the availability of styrene (ST) and butylmethacrylate (BMA) links affects to the thermomechanical properties of copolymers. Links of maleic anhydride (MA) can provide a surface-active properties of copolymer, and allow the subsequent modification of copolymer.

Synthesis of tetrapolymers was performed by radical copolymerization of AN, BMA, ST and MA at their different ratios (Table 1) in ethyl acetate solution.

The kinetic of copolymerization was studied and the rate of each monomer consumption as well as the total monomer conversion were determined.

The presence and content of functional fragments in tetrapolymers were defined by IR spectroscopy, elemental analysis, gas-liquid chromatography, potentiometric titration.

The influence of MA, ST and BMA links content in tetrapolymer onto the T_g was studied. The wetting angles (θ) of tetrapolymers by water and CH_2I_2 were determined, and the values of surface energy components were calculated.

Синтез гетерофункціональних акрилатних кополімерів для мікрокапсулювання вуглеводнів

Борова Соломія, Бубен Руслана, Сердюк Віталій, Токарев Віктор

Кафедра органічної хімії, Національний університет "Львівська політехніка", УКРАЇНА, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, E-mail: serdjuklvov@gmail.com

Синтезовано ряд гетерофункціональних акрилатних тетраполімерів з мономерної суміші: акрилонітрил, бутіл-метакрилат, стирен і малеїновий ангідрид для мікрокапсулювання вуглеводнів. Синтез кополімерів здійснено радикальною кополімеризацією в розчині етилацетату при різному співвідношенні мономерів. Вивчено особливості їх кополімеризації, досліджено фізико-хімічні і термомеханічні властивості синтезованих тетраполімерів.

Ключові слова – кінетика, мономер, радикальна кополімеризація, гетерофункціональні тетраполімери, мікрокапсулювання

I. Вступ

Для мікрокапсулювання найбільший інтерес становлять, насамперед, такі властивості полімерів, як розчинність, фізичний стан, температури склування, розм'якшення, термічна стійкість. Відомо [1], що полімерні матеріали із заданими властивостями можна синтезувати шляхом багатокомпонентної кополімеризації декількох різних мономерів, хоча гомополімери кожного з них не володіють бажаним комплексом властивостей. Таким чином, вірний вибір вихідних компонентів при синтезі інкапсулюючого полімеру значною мірою визначає успіх в рішенні поставленої задачі – отримання мікрокапсули з потрібними характеристиками.

Для процесів створення і застосування мікрокапсул, що здатні роздуватися за рахунок інкапсульованих летких неполярних речовин, таких як вуглеводні C_5 - C_6 , та мікрокапсул, що містять тверді парафіни, необхідно:

- по-перше, щоб оболонка була досить щільною і жорсткою за нормальних умов ($T = 298$ K),
- по-друге, набувала достатньої еластичності, але була термостійкою при підвищених температурах (в інтервалі 363-433 K),
- нарешті, вона повинна бути непроникнутою для цих вуглеводнів за нормальних умов і при підвищенні температури вище температури топлення (для твердих) і кипіння (для рідких) вуглеводнів.

Тому, насамперед, було поставлено завдання шляхом багатокомпонентної кополімеризації синтезувати полімерні матеріали із заданими властивостями і дослідити вплив складу кополімерів на їхні фізичні, хімічні і механічні властивості.

II. Результати і обговорення

Вибір комономерів при синтезі тетраполімерів обумовлений властивостями, що притаманні гомополімерам вибраних мономерів. Так, присутність ланок акрилонітрилу визначає стійкість до дії вуглеводнів, вміст ланок стирену і бутілметакрилату впливає на термомеханічні властивості кополімерів – змінюючи вміст останніх, можна регулювати температуру розм'якшення (склування) кополімерів. Ланки малеїнового ангідриду дозволяють надати кополімерам поверхнево-активних властивостей, і забезпечують можливість наступної модифікації кополімерів.

Синтез тетраполімерів здійснено радикальною кополімеризацією АН, БМА, СТ і МА при їх різному співвідношенні (табл. 1) у розчині етилацетату. Концентрація мономерів $C_{\text{мон.}}=3$ кмоль/м³; концентрація ініціатора $C_{\text{ініц.}}=3 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³ температура синтезу $T=333 \pm 1$ К.

Таблиця 1

Вихідне співвідношення мономерів для синтезу тетраполімерів

Кополімер	АН, % мол.	БМА, % мол.	СТ, % мол.	МА, % мол.
АБСМ-5311	50	30	10	10
АБСМ-5131	50	10	30	10
АБСМ-3511	30	50	10	10
АБСМ-3412	30	40	10	20
АБСМ-3313	30	30	10	30
АБСМ-2125	20	10	20	50

Вивчення кінетики кополімеризації показало, що тетраполімеризація цих мономерів відбувається з достатньо високими швидкостями до високих конверсій, а кінетичні криві мають вигляд, характерний для процесів радикальної полімеризації.

За даними хроматографічних досліджень реакційної суміші побудовано кінетичні криві і розраховано швидкості витрати мономерів (табл. 2).

Таблиця 2

Швидкість витрачання мономерів у процесі тетраполімеризації на початковій стадії

Кополімер	$W_{\text{мономер}} \cdot 10^5$, моль/л·с				$W_{\Sigma} \cdot 10^5$, моль/л·с
	АН	БМА	СТ	МА	
АБСМ-5131	9,6	2,4	9,6	2,8	24,4
АБСМ-5311	2,1	2,0	1,5	0,5	6,1
АБСМ-2125	1,3	0,9	2,0	2,0	6,2

Швидкість витрати як кожного мономера окремо, так і їх сумарної витрати залежить від початкового мольного співвідношення мономерів. Якщо у початковій мономерній суміші вміст СТ є вищим за вміст БМА, то і швидкості процесу в цілому, і витрати кожного з мономерів суттєво зростають.

Наявність та вміст функціональних фрагментів в складі тетраполімерів визначено ІЧ-спектроскопією, елементним аналізом, газо-рідинною хроматографією, потенціометричним титруванням.

Як і очікувалось, значення T_c (Табл. 4) зростає зі збільшенням вмісту МА та СТ і зменшенням БМА в тетраполімері.

Таблиця 3

Значення температури склування тетраполімерів

Кополімер	Склад кополімерів, % мол.				T_c , К
	АН	БМА	СТ	МА	
АБСМ-5311	50,2	27,9	14,3	7,6	356
АБСМ-5131	41,6	9,4	36,4	12,6	375
АБСМ-3511	-	-	-	-	339
АБСМ-3412	-	-	-	-	350
АБСМ-3313	-	-	-	-	367
АБСМ-2125	17,3	11,8	30,5	40,5	395

Визначено кути змочування тетраполімерів водою ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$) і CH_2I_2 ($\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$), на основі яких розраховано поверхневу енергію (γ) та її складові (Табл. 5). Як видно, зі збільшенням кількості МА в складі кополімеру $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ зменшується, а γ і насамперед її воднева складова γ_s^h зростає. В той же час, при близькому вмісті МА, відповідно, і θ , і складові γ є доволі подібними.

Таблиця 4

Кути змочування поверхні та складові поверхневої енергії кополімерів

Кополімер	θ , град.		$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^d$, мН/м	$\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^d$, мН/м	γ_s , мН/м
	H_2O	CH_2I_2			
АБСМ-3511	77,9	53,0	27,4	7,5	34,9
АБСМ-3412	73,5	49,6	28,7	9,1	37,8
АБСМ-3313	68,5	48,8	27,9	12,4	40,3
АБСМ-2125	32,2	42,3	25,1	37,7	62,8
АБСМ-5131	56,7	39,8	30,8	17,3	48,1
АБСМ-5311	77,1	51,4	28,1	8,7	36,8

Висновок

Здійснено цілеспрямований синтез гетерофункціональних акрилатних тетраполімерів для використання при мікрокапсулюванні вуглеводнів. Кінетичні дослідження тетраполімеризації показали, що найактивнішим з комономерів у синтезі є СТ. Збільшення концентрації СТ у вихідній мономерній суміші приводить до зростання загальної швидкості полімеризації внаслідок більш високих констант швидкостей перехресного росту з його участю порівняно з константами гомополімерного росту інших комономерів. Найменш активним виявився МА. Варіюючи початкове співвідношення мономерів, можна регулювати склад кополімеру, температуру склування кополімерів, їх поверхнево-активні властивості, отримуючи продукти з необхідними фізичними властивостями.

Література

- [1] Beginn U. Gradient Copolymer / U. Beginn // Colloid & Polymer Science. – 2008. – Vol. 286, No. 13. – P. 1465-1474.