

М.В. Коротич, Л.В. Долинська, Н.М. Букартик, В.С. Токарев
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ГЕТЕРОФАЗНИЙ СИНТЕЗ ГРАФТ-КОПОЛІМЕРІВ З ГІДРОФІЛЬНИМИ ТА ГІДРОФОБНИМИ БІЧНИМИ ЛАНЦЮГАМИ

© Коротич М. В., Долинська Л. В., Букартик Н. М., Токарев В. С., 2014

Пропонується новий підхід до керованого синтезу амфіфільних графт-кополімерів, який полягає у проведенні одночасної або послідовно-паралельної гетерофазної прищеплювальної полімеризації різних за полярністю мономерів на межі розділу фаз за умов їх локалізації у різних фазах. Досліджено стабілізаційні властивості одержаних кополімерів з гідрофільними і гідрофобними бічними ланцюгами для прямих та зворотних систем.

Ключові слова: графт-кополімери, гетерофазна прищеплювальна полімеризація, стабілізація емульсій.

In this paper a new approach to the controlled synthesis of amphiphilic graft copolymers is proposed. The approach consists in the conduction of simultaneous or serial-parallel heterophase grafting polymerization of monomers, different by their polarity, at the interface of phases under conditions of their localization in the separated phases. The stabilizing properties of the obtained copolymers with hydrophilic and hydrophobic side chains for direct and reverse systems are investigated.

Key words: graft copolymers, heterophase grafting polymerization, emulsion stabilization.

Постановка проблеми. Створення стійких прямих та зворотних емульсій, суспензій та інших дисперсних систем є невід’ємним етапом виробництва косметичних, фармацевтичних та харчових продуктів [1]. Однією з основних проблем, що виникають під час виробництва кремів, гелів, сироваток, паст та інших дисперсій, є забезпечення агрегативної стабільності, запобігання агломерації та коагуляції у процесах їх виробництва (фільтрування, центрифугування, сушіння тощо). Для підвищення стійкості дисперсій використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР), які адсорбуючись на поверхні мікрокрапель, забезпечують створення електростатичного та стеричного бар’єрів [2]. Високі стабілізаційні властивості притаманні полімерним ПАР, особливо амфіфільним блок- і графт- (комб) кополімерам [3].

Аналіз досліджень і публікацій. Агрегативна стабільність прямих та зворотних емульсій залежить від багатьох чинників, і насамперед від природи (аніон-, катіоноактивні, неіоногенні), молекулярної маси, співвідношення гідрофільних та гідрофобних фрагментів у структурі поверхнево-активних речовин, використаних для їх формування, природи і співвідношення фаз, іонної сили полярної фази. Причому, залежно від природи ПАР, вони можуть бути ефективними для стабілізації емульсій типу “олія у воді” (О/В) або “вода в олії” (В/О) [4]. Відомі методи одержання стабільних емульсій різного типу олій, де одночасно використовуються низькомолекулярні емульгатори та полімерні стабілізатори одержаних емульсій, наприклад, терполімери розчинних та нерозчинних у воді вінілових мономерів [5]. На кафедрі органічної хімії НУ “Львівська політехніка” розроблено методи синтезу пероксидовмісних полімерів, що уможливають вводити в їхню структуру різні функціональні ланки (аніон-, катіоноактивні) і регулювати у такий спосіб їх ГЛБ [6]. Такі гетерофункціональні олігопероксиди мають поверхнево-активні властивості і можуть застосовуватись як емульгатори-ініціатори емульсійної полімеризації, стабілізатори емульсій і дисперсій [7].

Ефективний стабілізатор (гіперстабілізатор) являє собою структуру, що складається з двох частин [8]. З'єднувальна група (група-якір) забезпечує незворотну адсорбцію на поверхню дисперсної речовини, а полімерні ланцюги, прикріплені до груп-якорів, забезпечують стабілізацію дисперсії. Зокрема, графт-кополімери, які мають довгі гідрофільні і олеофільні ланцюги, що виконують ролі груп-якорів і стабілізаційної "корони", виявляють цей ефект. Такі графт-кополімери мають здебільшого або гідрофільний основний ланцюг і гідрофобні бічні, або навпаки, гідрофобний основний ланцюг і гідрофільні бічні, залежно від типу дисперсії, яку потрібно стабілізувати. На наш погляд, ефективнішими і універсальнішими стабілізаторами повинні бути амфіфільні графт-кополімери (АГК), які б мали одночасно гідрофільні та гідрофобні бічні ланцюги, прищеплені до основного ланцюга. Для синтезу АГК використовують радикальну або іонну кополімеризацію макромерів, наприклад, олігостиролів з кінцевою стирольною групою і поліоксетиленів з кінцевою акрилатною групою [9]. Інший підхід полягає у кополімеризації α -олефінів з малеїновим ангідридом з подальшим прищепленням до одержаного кополімеру монометилового етеру поліетиленгліколю [10, 11]. Графткополімери з різними за природою прищепленими ланцюгами отримували послідовною полімеризацією різних мономерів, ініційованою макроініціатором, що містив різні за термічною стабільністю групи: гідропероксидні та пероксидні [12, 13]. Спочатку прищеплювали поліакрилонітрильні ланцюги за низькотемпературного ініціювання –ООН групами, одержаний при цьому прищеплений кополімер виділяли, очищали переосадженням, після чого до нього прищеплювали полістирольні ланцюги.

У цій роботі пропонується інший підхід, який полягає у проведенні одночасної або послідовно-паралельної гетерофазної прищеплювальної полімеризації різних за полярністю мономерів на межі розділу фаз за умов їх локалізації у різних фазах. Це дає змогу отримувати АГК в одному реакторі (*one-pot process*) без виділення проміжного кополімеру, що утворюється після прищеплення першого типу полімерних ланцюгів.

Мета роботи – розробити простий та ефективний метод керованого синтезу амфіфільних графт-кополімерів з гідрофільними і гідрофобними бічними ланцюгами радикальною прищепленою полімеризацією та їх дослідження як стабілізаторів прямих та зворотних систем.

Поставлена мета досягалась проведенням процесу гетерофазної радикальної полімеризації різних за полярністю мономерів, локалізованих у різних фазах, в той час, як макроініціатор іммобілізується на межі розділу фаз.

Експериментальна частина. Вихідною сполукою для синтезу АГК вибрано коолігомер ВЕП-МА, синтезований на кафедрі органічної хімії НУ "Львівська політехніка" радикальною кополімеризацією малеїнового ангідриду (МА) та 5-метил-5-третбутил-преокси-1-гексен-3-іну (ВЕП) [5], будову і властивості якого показано на рис. 1. Цей коолігомер добре розчинний у полярних органічних розчинниках і водних розчинах лугів, але погано у мало- і неполярних органічних розчинниках. Для підвищення його розчинності в малополярних середовищах проводили його модифікацію н-бутанолом (БС) в результаті реакції ацилування ланками МА (рис. 1) за співвідношення [МА]:[БС]=2:1 та температури 60 °С, в присутності триетиламіну як каталізатора. В результаті частина ланок малеїнового ангідриду перетворюються на моноестер – моно-н-бутилмалеїнат (БМа).

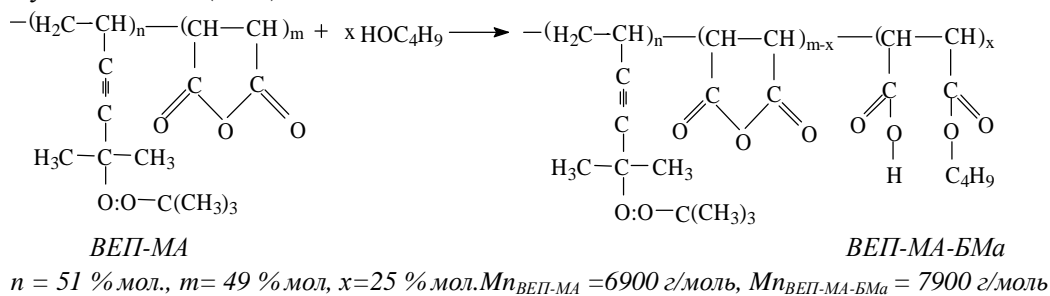


Рис. 1. Схема синтезу ВЕП-МА-БМа

Синтез АГК здійснювали радикальною прищепленою кополімеризацією акрилової кислоти (гідрофільні ланцюги) та стирену (гідрофобні ланцюги) за різних співвідношень цих мономерів, ініційованою –OO– групами пероксидних коолігомерів ВЕП-МА або ВЕП-МА-БМа (рис. 2) у зворотних емульсіях вода–хлороформ чи вода–толуен. Синтез проводили у дилатометрі, оснащеному магнітною мішалкою за температури 80 °С. Конверсію акрилової кислоти визначали потенціометричним титруванням після осадження графт-кополімерів. Конверсію стиролу визначали за результатами газо-рідинної хроматографії реакційної суміші (СЕЛМІХРОМ-1).

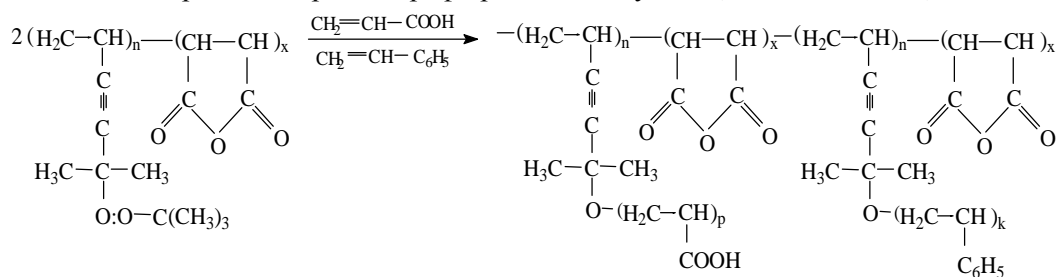


Рис. 2. Схема прищепленої кополімеризації акрилової кислоти та стирену, ініційованої пероксидними фрагментами ВЕП-МА.

ІЧ-спектри кополімерів в діапазоні 600–3700 см⁻¹ записані на спектрофотометрі Specord M-80 (VEB Carl Zeiss, Німеччина).

Для оцінки стабілізаційної здатності синтезованих АГК в системах “олія у воді” та “вода в олії” проводили дослідження процесу розшарування емульсії (співвідношення фаз 1:1, 1 %-й розчин АГК у неперервній фазі) у мірній колбі, за критерій була вибрана швидкість відшарування однієї з фаз на початковій стадії.

Результати та обговорення. 1. Гетерофазний синтез арфіфільних графт-кополімерів. У таблиці наведено співвідношення вихідних речовин, умови проведення та деякі характеристики процесу прищеплюваної полімеризації. Фазове розділення мономерів досягало завдяки переважній розчинності кожного з них в одній із фаз: Ст – в органічній фазі, оскільки його розчинність Ст у воді є мізерною (0,0125 г); а АК, навпаки, – у водній, коефіцієнт перерозподілу [АК]_{вод.ф.}: [АК]_{орг.ф.} становить 5–7 і різко зростає за збільшення рН. Пероксидний коолігомер має поверхнево-активні властивості, тому у гетерофазній системі адсорбується на межі розділу фаз, тобто до його макромолекул з водної фази прищеплюється переважно гомополімер АК (пАК), а з органічного – гомополімер Ст (пСт), в результаті чого утворюються амфіфільний графт-кополімер з гідрофільними та гідрофобними бічними ланцюгами.

Перші два синтези (таблиця) відрізняються загальною низькою концентрацією мономерів за співвідношення [Ст]:[АК] = 2. У синтезах М3 та М4-М7 збільшено загальну концентрацію мономерів, а також співвідношення [Ст]:[АК], яке дорівнювало 3:1 та 4:1 відповідно. Бачимо, що швидкість процесу зростає зі збільшенням вихідної концентрації мономерів. Як і очікувалось, за однаковий час конверсія АК є вищою, ніж Ст у всіх проведених синтезах, оскільки цей мономер є активнішим.

Співвідношення вихідних речовин у синтезованих полімерах

Номер синтезу	Вихідний коолігомер*	Розчинник	m _{орг.ф.} :m _{во} д.ф.	[Ст], %	[АК], %	Конверсія Ст., %	Конверсія АК, %	V**, %/хв.
М1	ВЕП-МА	хлороформ	13:1	3,1	1,5	9,4	27,1	0,038
М2	ВЕП-МА	хлороформ	6:1	6,1	3,0	18	70,9	0,076
М3	ВЕП-МА	хлороформ	6:1	9,0	3,0	30,1	62,4	0,087
М4	ВЕП-МА	хлороформ	6:1	12,0	3,0	30,8	52,5	
М6	ВЕП-МА-БМа	толуен	6:1	12,0	3,0	32,9	58,8	
М7	ВЕП-МА-БМа	толуен	6:1	12,0	3,0	31,2	54,1	

* Концентрація коолігомерів у неперервній органічній фазі становила 5 % мас.

** V – сумарна швидкість прищеплювальної полімеризації.

У синтезах М1-М4 прищеплення АК і Ст відбувалось одночасно, але оскільки розчинність отриманих графт-кополімерів в органічній фазі була недостатньою (<0,1г/100 г), для збільшення вмісту пСт в продукті синтез М6 проводили у дві стадії: спочатку полімеризували тільки Ст, а потім (коли конверсія по стирену досягла 25 %) додавали АК і процес продовжували. Синтез М7 проводили так само, як і М6, але не виділяли АГК селективним осадженням, натомість отриманий продукт висушували вакуумною відгонкою. У результаті кінцевий продукт М7 містив як АГК, так і утворені гомополімери пСт і ПАК.

2. ІЧ-спектрометричне дослідження структури стабілізатора. ІЧ-спектри підтверджують будову вихідних коолігомерів і прищеплених кополімерів та перебіг реакцій за передбаченими схемами 1-2, поданими вище. Так, на рис. 3 показані порівняльні спектри ВЕП-МА, ВЕП-МА-БМа, та ВЕП-МА-БМа-*gr*-пСт-*gr*-пАк (синтез М-6).

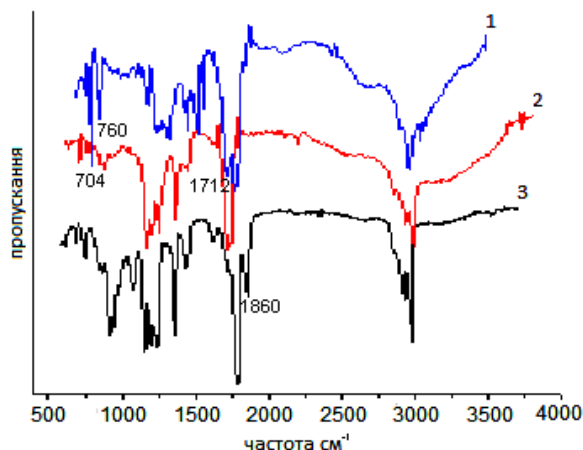


Рис. 3. ІЧ-спектри: 1 – ВЕП-МА;
2 – ВЕП-МА-БМа;
3 – ВЕП-МА-БМа-*gr*-пСт-*gr*-пАк

Як бачимо з рис. 3, після модифікації н-бутанолом у речовині ВЕП-МА-БМа достатньо різко зменшилась інтенсивність поглинання в області 1860 cm^{-1} , що свідчить про зменшення кількості ангідридних груп у цьому кополімері. Також з'являється смуга, що відповідає коливанням естерних карбонілів ланок БМа (1724 cm^{-1}), після прищеплення АК – карбонілів АК ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$), для стиролу – з'являються три піки в області $1400\text{--}1600$ ($1600, 1580, 1460\text{ cm}^{-1}$), що відповідають бензольному кільцю.

3. Стабілізаційна здатність графт-кополімерів

Усі синтезовані АГК проявляють певну стабілізаційну здатність, але вона сильно залежить від умов синтезу АГК.

Дослідження стабільності емульсії вода-хлороформ свідчать, що кополімери, М1 і М2 не проявляють бажаних стабілізаційних властивостей. Збільшення співвідношення [Ст]:[Ак] до 3:1 і 4:1 в дослідах М3 і М4 дещо покращило стабілізаційні властивості АГК (рис. 4), але вони все ще залишаються незадовільними.

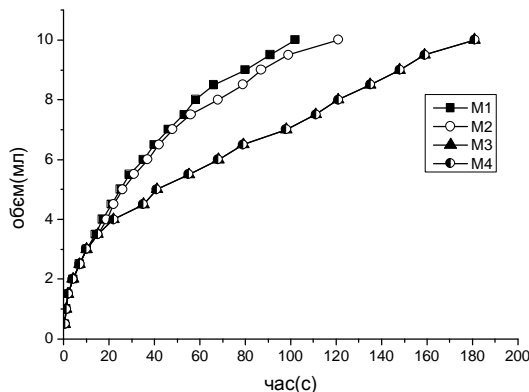


Рис. 4. Кінетика розширення прямої емульсії (вода-хлороформ), стабілізованої прищепленими кополімерами ВЕП-МА-*gr*-пСт-*gr*-пАк

Стабілізаційну здатність зворотної емульсії для АГК із синтезів М1-М4 виміряти не вдалось, оскільки синтезований стабілізатор фактично не розчинявся у хлороформі.

Використання як вихідної речовини коолігомеру ВЕП-МА-БМа, а також двостадійний синтез (синтези М6-М7) покращило розчинність отриманих АГК в органічній малополярній фазі і, як наслідок, їх стабілізаційну здатність (рис. 5 і 6).

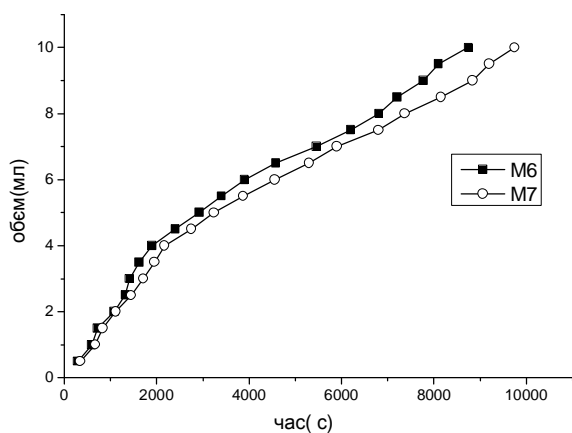


Рис. 5. Кінетика розширення прямої емульсії (вода-толуен), стабілізованої прищепленими кополімерами ВЕП-МА-БМа-*gr*-*n*Ст-*gr*-*n*АК

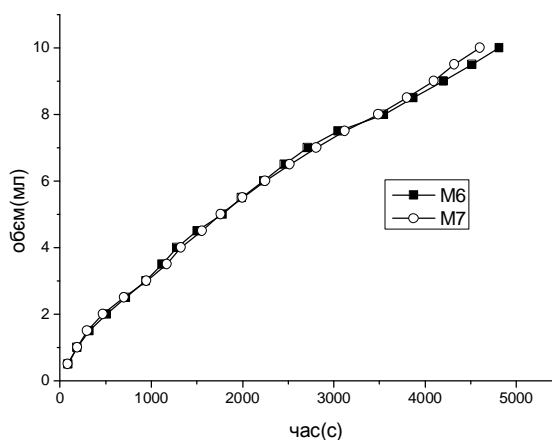


Рис. 6. Кінетика розширення зворотної емульсії (хлороформ-вода), стабілізованої АГК ВЕП-МА-БМа-*gr*-*n*Ст-*gr*-*n*АК

Цікаво, що продукт М7, який містив суміш графт-кополімеру з гомополімерами, має кращі стабілізаційні властивості для прямих емульсій порівняно з виділеним і очищеним графт-кополімером. У той самий час для зворотних емульсій різниці між продуктами М6 і М7 фактично немає.

Як відомо, сама пАК має слабку стабілізаційну здатність у водному середовищі. У малополярному органічному середовищі вона нерозчинна. Тому можна припустити, що деяке покращення стабілізаційних властивостей М7 у прямих емульсіях зумовлено переважно наявністю у ньому саме пАК, яка до того ж може проявляти певну синергетичну дію, підсилюючи властивості графт-кополімеру (рис. 5), побічні продукти реакції полімеризації – гомополімери стирену і акрилової кислоти у суміші з прищепленим кополімером (стабілізатором)

Висновок. Підсумовуючи, можна зробити висновок, що синтезований АГК з будовою ВЕП-МА-БМа-*n*Ст-*gr*-*n*АК проявляє стабілізуючу та емульгуючу дію як для прямих, так і для зворотних емульсій. Найкращі стабілізаційні властивості проявляє продукт полімеризації, який є сумішшю графт-кополімеру з гомополімерами акрилової кислоти і стирену.

1. Вилесова М.С., Айзенштадт Н.И., Босенко М.С. и др. Разработка микрокапсулированных и гелеобразных продуктов и материалов для различных отраслей промышленности // Рос. хим. Журнал. – 2001. – Т. XLV, № 5–6. – С. 1–10. 2. Reynhout X.E.E, Hoekstra L., Meuldijk J., Drinkenburg A. A. H. Contribution of steric and electrostatic repulsion forces to the stability of styrene latices copolymerized with acrylic acid // J. Pol. Sci.: Part A: Polymer Chem.– 2003.– V. 41.– P. 2985–2995. 3. Holmberg K., Jönsson Bo, Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd. – 2002. – 545 p. 4. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Р.Э. Нейман, В.Н Вережников., А.П. Курдеева и др. – М.: Высш. шк., 1972. – 176 с. 5. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // Высокомолекул. соед. – 1983. – Т (А) 25 № 5. – С. 997–1004. 6. Minko S., Voronov S., Tokarev V., Luzinov I. Polymer at interface: Synthesis, adsorption, conformation and reactivity. – Lviv: State University “Lvivska

Polytechnica”, 1994. – 72 р. 7. Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Чобіт М.Р., Троценко С.Є. Агрегативно стабільні емульсії, одержані за участі багатофункціональних олігопероксидів // Вісн. НУ “Львівська політехніка”. – 2009. – № 644. – С. 260–264. 8. Schofield J.D. Hyperdispersants: a new approach to dispersion // *Polymers Paint Colour J.* – 1980. – 170 (4037). – 914–920. 9. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Volume 5 / Ed. P. Somasundaran.* – FL, USA: Taylor & Francis Group, 2006. – 6675 р. 10. Кудіна О.О., Будішевська О.Г., Воронов А.С., Козут А.М., Воронов С.А. Амфифільні гребінчасті кополімери малеїнового ангідриду як нанореактори для синтезу наночастинок срібла // *Доповіді НАН України.* – 2010. – № 7. – С.120–125. 11. Kudina O., Budishevskaya O., Voronov A., Kohut A., Khomenko O., Voronov S. Synthesis of new amphiphilic comb-like copolymers based on maleic anhydride and α -olefins // *Macromol. Symp.* – 2010. – 298. – P.79–84. 12. Авт. свид. СССР № 446514. Способ получения модифицированных сополимеров / М.С. Британ, С.А. Воронов, В.А. Пучин, В.С. Токарев. – Опубл. 15.10.1974. 13. Воронов С.А., Токарев В.С., Мамчур Л.П., Ластухин Ю.А. Синтез многократно модифицированных перекиснофункциональных сополимеров // *Вестник Львовск. политех. ин-та. “Химия и технол. органич. веществ”.* – Львов: Высш. шк. № 96. – 1975 – С.18–22.