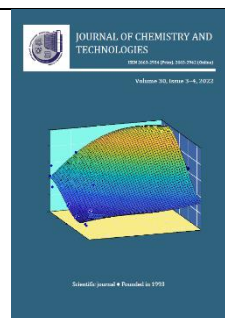




Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 661.183.9.2-3:678.7:547.7

COPOLYMERS OF MALEIC ANHYDRIDE AND STYRENE AND ION-EXCHANGE FILM MATERIALS BASED ON THEM

Konstantyn E. Varlan, Kateryna R. Shevtsova

Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 19 November 2022; accepted 28 December 2022; available online 26 January 2023

Abstract

In order to determine the influence of the nature of the solvent on the molecular weight, copolymers of styrene and maleic anhydride (SMA) and terpolymers of styrene, maleic anhydride and acrylonitrile (SMN) were synthesized. The synthesis was carried out by the method of radical polymerization in individual solvents or their mixtures, having solvent parameters according to Hildebrand δ_i in the range of $18.3 \div 20.55 \text{ MJ} \cdot 0.5 \text{ m}^{-1.5}$. The research objects were selected due to the presence of reactive anhydride cycles in the polymer chains. It is shown that the degree of polymerization of the synthesized compounds can be estimated by the closeness of the contributions of the associative solubility parameters δ_a/δ to the corresponding solubility parameters of the polymer δ_2 and the solvent δ_1 . The value of the solubility parameters was calculated based on the three-dimensional concept of the solubility parameter of M. Hansen and using the method of A. Askadskii.

On the basis of synthesized polymer compounds and commercial block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, film flexible materials with ion exchange properties were obtained, in which the static exchange capacity is $(4.28 \div 6.37) \text{ meq/g}$. It was determined that the content of the gel fraction of the materials is $(86 \div 97)\%$ and depends on the nature of the solvent from which the films are obtained, and the increase in the content of the gel fraction is facilitated by the closeness of the δ_a/δ values of the solvent and SMA/SMN.

The ability of film materials to swell was investigated. It was determined that at $\text{pH} > 6$, the degree of swelling increases in leaps and bounds, and the dynamics of swelling and its maximum value depends on the static exchange capacity and the content of oxyethylene component links in the mesh structure.

Keywords: maleic anhydride-styrene copolymer; ethylene-propylene oxide block copolymer; solvent; solvent parameter; static exchange capacity; gel fraction; swelling.

СПІВПОЛІМЕРИ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ І СТИРОЛУ ТА ІОНООБМІННІ ПЛІВОЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

Костянтин Є. Варлан, Катерина Р. Шевцова

Дніпровський національний університет імені Олеса Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро 49010, Україна

Анотація

З метою визначення впливу природи розчинника на молекулярну масу синтезовано співполімери стиролу і малеїнового ангідриду (SMA) та терполімери стиролу, малеїнового ангідриду і акрилонітрилу (SMN). Синтез здійснювали методом радикальної полімеризації в індивідуальних розчинниках або їх сумішах, що мають параметри розчинності за Гільдебрандом δ_i в межах $18.3 \div 20.55 \text{ МДж} \cdot 0.5 \text{ м}^{-1.5}$. Об'єкти дослідження вибрано з огляду на наявність в полімерних ланцюгах реакційноздатних ангідридних циклів. Показано, що ступінь полімеризації синтезованих сполук можна оцінити за близькістю внесків асоціативних параметрів розчинності δ_a/δ у відповідні параметри розчинності полімеру δ_2 і розчинника δ_1 . Значення параметрів розчинності розраховано з огляду на тривимірну концепцію параметра розчинності М. Хансена та з використанням метода А. Аскадського. На основі синтезованих полімерних сполук і комерційних блокспівполімерів окисів етилену і пропілену отримано плівочні гнучкі матеріали з іонообмінними властивостями, у яких статична обмінна ємність має значення $(4.28 \div 6.37) \text{ мекв/г}$. Визначено, що вміст гел-фракції матеріалів становить $(86 \div 97)\%$ і залежить від природи розчинника, з якого отримано плівки, а збільшенню вмісту гел-фракції сприяє близькість значень δ_a/δ розчинника і SMA/SMN. Досліджено здатність плівочних матеріалів до набрякання. Визначено, що за $\text{pH} > 6$ ступінь набрякання стрибкоподібно збільшується, а динаміка набрякання та її максимальне значення залежить від статичної обмінної ємності та вмісту оксіетиленових складових ланок у сітчастій структурі.

Ключові слова: співполімер малеїнового ангідриду і стиролу; блокспівполімер окису етилену і пропілену; розчинник; параметр розчинності; статична обмінна ємність; гел-фракція; набрякання.

*Corresponding author: e-mail address: konstvarlan@meta.ua

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i4.268119

Вступ

Наукове і практичне значення полімерів на основі малеїнового ангідриду (МА) обумовлено комплексом корисних властивостей, зокрема хімічних та антимікробних [1]. Значний інтерес становлять співполімери МА із стиролом (SMA), а також співполімери стиролу, МА та інших полімеризаційних мономерів [2]. Їх привабливість обумовлена особливостями будови макромолекулярних ланцюгів, а саме суворим чергуванням мономерних ланок стиролу та МА, легкістю синтезу, доступністю вихідних сполук, біосумісністю, легкістю функціоналізації відомими органічними реакціями. Через означені особливості цей клас полімерів набув широкого різноманіття застосувань.

Останніми роками зростає інтерес до розробки методів синтезу SMA та аналогів, що дозволяють контролювати будову і довжину макромолекулярних ланцюгів. У цьому напрямку метою досліджень є визначення впливу умов полімеризації на макромолекулярну структуру співполімерів, контроль молекулярної маси (ММ), молекулярно-масовий розподіл, кінетику процесу [3–6], гідрофільно-гідрофобні властивості полімерів [7].

SMA і продукти їх модифікації отримали широке застосування у якості диспергаторів, компонентів лаків і плівочних покриттів [8]. Зокрема, натрієву сіль гідролізованого SMA використано як емульгатор в процесі створення термохромних мікроінкапсульованих фазоперемінних матеріалів з визначною здатністю до зберігання та вивільнення прихованої теплової енергії [9]. На основі безпосередньо SMA виготовлено мікросфери з поліпшеними властивостями шляхом обробки газоподібними амінами [10].

Наноккомпозити на основі продуктів модифікації SMA запропоновано як основу суперконденсаторів, що поєднують високу питому електричну ємність з біосумісністю [11–13].

Продукти модифікації SMA виявили здатність до ефективної сорбції тяжких металів із водних розчинів [14]. Зокрема, шляхом модифікації аліфатичними моно- і діамінами отримано матеріал, що має сорбційну ємність за ураніл-іонами із сульфатних розчинів на рівні $62 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ в певному інтервалі рН [15]. На основі SMA

отримано пористий магнітний сорбент урану з ємністю $178 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ за рН = 6 [16]. SMA, модифікований дитизоном, виявив сорбційну здатність до іонів Ce (III), що досягає $682 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ [17]. SMA, модифікований продуктом конденсації меламіну з оксалатною кислотою, запропонований як основа ефективного сорбенту іонів Ni (II). Максимального видалення досягнуто за рН = 6 [18]. Здатність до сорбції нікелю Ni (II) показали також продукти естерифікації SMA з молекулярною масою до $4\cdot 10^4$ [8]. На основі SMA з різними молекулярними масами та олігодіолів синтезовано гнучкі матеріали, здатні помірно набрякати у воді та сорбувати іони Cu (II) з нейтральних і кислих розчинів [19].

Нано-поліелектролітні комплекси гідролізованих і сульфованих SMA з хітозаном виявили високу сорбційну здатність за катіонними і аніонними барвниками: за Конго червоним – 234 і $116 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, та за Максилоном синім – 702 і $1830 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ відповідно [20].

Гребенеподібні полімери, які отримано функціоналізацією SMA азидопропиламіном і амінованим поліетиленгліколем (PEG), показали себе як перспективні препарати для отримання білково-полімерних біокон'югатів [21]. Стирол-МА терполімери, функціоналізовані PEG, виявилися ефективними диспергаторами дисперсних барвників [22; 23].

Перелік сфер застосування SMA та продуктів їх модифікації постійно розширюється, що свідчить про ще не вичерпані потенційні можливості таких полімерів і актуальність досліджень в цьому напрямку.

Постановка задачі. Результати опублікованих останніми роками досліджень SMA і продуктів їх модифікації свідчать про таке:

– прийнятність полімерної сполуки для певного застосування пов'язана з її ММ, тому зараз значну увагу приділяють синтетичним методам, які дозволяють контролювати довжину макромолекулярних ланцюгів. Одним із чинників, що впливає на ММ SMA, є природа розчинника [8; 19];

– різноманіття застосувань SMA обумовлено реакційною здатністю ангідридного циклу відносно нуклеофільних агентів та виникненням після хімічної модифікації іоногенних карбоксилатних груп. Останні, очевидно, підвищують спорідненість полімеру до водних середовищ, обумовлюють

здатність до набрякання і виникнення сорбційних, іонообмінних та інших властивостей, притаманних електроактивним матеріалам;

– корисні властивості SMA та модифікатів, а також терполімерів на основі стиролу і МА реалізують через їх розчини, агрегати з мінеральними і органічними дисперсними носіями або полімер-полімерні комплекси [14; 16; 18; 20].

Разом з цим такий перспективний, на нашу думку, підхід, що полягає у створенні на основі SMA та його аналогів, зокрема терполімерів стирол-МА-акрилонітрил (SMN), сітчастих еластичних структур з іонообмінними та іншими властивостями електроактивних полімерів, висвітлений вкрай обмежено. Зокрема, такі матеріали із помірною, до 2 мекв·г⁻¹, статичною обмінною ємністю (SVC), запропоновано отримувати на основі SMA та блокспівполімерів окисів етилену та пропілену (PEPG) [19]. Інші повідомлення про продукти взаємодії співполімерів МА з PEG стосуються виготовлення гребенеподібних структур.

Метою дослідження стало визначення можливості прогнозування впливу природи розчинника на ММ SMA, синтезованих радикальною співполімеризацією, а також дослідження залежності властивостей

плівочних матеріалів (FM) на основі SMA, SMN та PEPG від умов отримання.

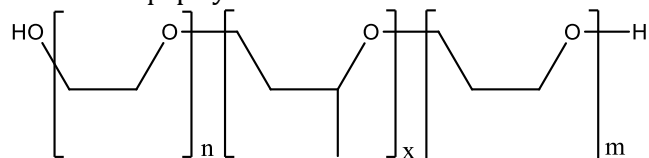
Матеріали та методи

Розчинники: бензол, 1,4-діоксан, етилацетат, тетрагідрофуран, толуол, усі кваліфікації ч. д. а., використовували без попередньої підготовки.

Стирол і акрилонітрил (AN) (Sigma-Aldrich) очищали від стабілізаторів дистиляцією (стирол – під вакуумом). Пероксид бензоїлу (BP) (Luperox A75 виробництво Arkema) підсушували у тонкому шарі на фільтрувальному папері до сипкого стану і використовували без додаткового очищення. МА перекристалізували з ацетону.

Синтез SMA і SMN здійснювали відповідно до відомих методик, наведених у [8; 19].

У якості PEPG використано комерційні блокспівполімери етиленоксиду і пропіленоксиду: Pluronic PE 9400 (виробництва BASF); Proxanol TsL-3 (виробництва ПАТ «ЗТОС «Барва»). із загальною формулою:



Їх характеристики наведені у табл. 1.

Table 1

Characteristics of ethylene oxide and propylene oxide block copolymers

Таблиця 1

Характеристики блокспівполімерів окисів етилену та пропілену

Шифр	PEG	ММ, а.о.м. (прибл.)	n + m	δ_2 , МДж ^{0.5} м ^{-1.5}	δ_1/δ_2
G1	Proxanol TsL-3	3670	33.3	21,68	0,705
G2	Pluronic PE 9400	4580	41,6	21,43	0,702

Віскозиметричні дослідження SMA і SMN проводили з їх ацетоновими розчинами в інтервалі концентрацій (0.21÷1.0) г·дл⁻¹ за температури 30 ± 0.05 °С, використовуючи віскозиметр Пінкевича з діаметром капіляра 0.33 мм. Середньов'язкісну молекулярну масу \bar{M}_η співполімерів розраховували за рівнянням Марка-Куна-Хувінка. Коефіцієнти рівняння $K = 8.69 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0.74$ взято з [8].

Параметри розчинності $\delta = (\Delta E_{\text{cog}}/\bar{V})^{0.5}$, де, за Гільдебрандом, ΔE_{cog} – енергія когезії, Дж·моль⁻¹; \bar{V} – молярний об'єм, м³·моль⁻¹, розраховували:

– для розчинників – через приховані теплоти пароутворення:

$$\delta_1 = \left(\frac{I_{\text{vap}} - RT}{\bar{V}} \right)^{0.5}, \quad (1)$$

де I_{vap} – молярна прихована теплота пароутворення, Дж·моль⁻¹; R – універсальна газова стала, Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (J·mol⁻¹·K⁻¹); T – температура, К;

– для полімерів і полімерних матеріалів – відповідно до [24]:

$$\delta_2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i} \right)^{0.5}, \quad (2)$$

де ΔE_i^* – внесок кожного атома і типу міжмолекулярної взаємодії в енергію когезії сполуки;

N_A – число Авогадро; ΔV_i – інкремент об'єму i-го атома.

Значення δ_a розраховували подібно до δ_2 , враховуючи внесок у енергію когезії лише диполь-дипольних, водневих та інших специфічних взаємодій.

Фракціонування SMA здійснювали частковим осадженням з розчину в етилацетаті. У якості осадника використовували ізооктан.

FM отримували за такою методикою. SMA або SMN змішували з розчинником у співвідношенні 1 г співполімеру до 10 мл рідини у герметичному мікрореакторі за кімнатної температури до повного розчинення. Додавали розраховану кількість PEPG і вміст реактора перемішували до утворення однорідної маси. За цим масу нагрівали до 60 °C і термостатували з перемішуванням 40 хв. Суміш охолоджували і наносили тонким рівномірним шаром на горизонтальну підкладку з антиадгезійним покриттям. Зразок витримували у витяжній шафі за кімнатної температури протягом доби, після чого піддавали термообробці за атмосферного тиску в інтервалі 80–120 °C, збільшуючи температуру на 10 °C кожен годину.

Визначення SVC FM виконували титриметричним методом. Для цього аналітичну наважку близько 0.3 г матеріалу, попередньо подрібненого та висушеного за 105 °C до сталої маси, занурювали у точно 50 мл 0.1 N водного розчину NaOH, витримували у герметично закритому стані протягом доби і титрували аліквоту 0.1 N водним розчином

HCl. Шукане значення SVC у мекв·г⁻¹ знаходили за різницею вмісту луку в розчині до і після іонообмінного процесу.

Вміст гель-фракції (GF) в FM визначали за залишковою масою 1 г подрібнених зразків після тридобового перебування у 100 мл дистильованої води за звичайних умов.

Ступінь набрякання FM знаходили через збільшення площі поверхні зануреного у рідину зразка, що набув рівноважного стану. Для цього прямокутний зразок (20×20×0.25) мм занурювали у чашку Петрі з 50 мл рідини і витримували за звичайних умов протягом доби. Вимірювали повздовжній та поперечний розміри набряклого зразка у не менше як 3 місцях і визначали середні значення. Ступінь набрякання W розраховували за формулою

$$W = \frac{(\bar{a}_s \cdot \bar{b}_s) - (\bar{a}_0 \cdot \bar{b}_0)}{(\bar{a}_0 \cdot \bar{b}_0)} \cdot 100, \% \quad (3)$$

де \bar{a}_s і \bar{b}_s – середні повздовжній і поперечний розміри набряклого зразка; \bar{a}_0 і \bar{b}_0 – середній і повздовжній розміри вихідного зразка.

Значення pH регулювали, додаючи до 0.1 M водного розчину фосфатної кислоти 1 N водний розчин NaOH.

Результати та їх обговорення

Для визначення впливу природи розчинника на ММ SMA здійснено серію синтезів в різних розчинниках та їх сумішах. Склад вихідних реакційних мас та результати експериментів наведені у табл. 2.

Table 2

Conditions and results of syntheses of SMA and SMN

Таблиця 2

Умови проведення та результати синтезів SMA та SMN

Code	Склад вихідної реакційної суміші, моль·л ⁻¹					Параметри розчинності розчинників**		Характеристики співполімерів	
	Стирол	MA	AN	BP (× 10 ³)	Розчинник*	δ_1 , МДж ^{0.5} м ^{-1.5}	δ_a/δ_1	$[\eta]$, дл·г ⁻¹	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$, а. о. м.
S1	1.0	1.0		0.83	Toluene	18.30	0.308	0.158	25.4
S2	1.0	1.0		0.83	Benzene	18.78	0.407	0.282	55.6
S2-3(1)	1.0	1.0		0.83	75Bz+25EA	18.69	0.449	0.324	67.0
S2-3(2)	1.0	1.0		0.83	50Bz+50EA	18.60	0.500	0.355	75.9
S2-3(3)	1.0	1.0		0.83	25Bz+75EA	18.51	0.551	0.377	82.3
S3	1.0	1.0		0.83	Ethyl acetate	18.41	0.602	0.394	87.3
S4	1.0	1.0		0.83	1,4-Dioxane	20.55	0.552	0.362	77.8
SN1	1.0	0.9	0.1	0.83	Benzene	18.78	0.407	0.544	-
SN2	1.0	0.85	0.15	0.83	Benzene	18.78	0.407	0.585	-

* Bz – бензол; EA – етилацетат;

** Через виявлені відмінності довідкових значень δ_1 розчинників в різних джерелах, наведено значення, що розраховані за формулою (1)

З огляду на виявлену залежність ММ синтезованих співполімерів від природи

розчинника виникло питання щодо кількісної характеристики, за якою можна прогнозувати

значення ММ. Цілком слушним є припущення щодо можливого впливу на ММ полімеру його термодинамічної спорідненості з розчинником. Відомо, що спорідненість полімеру і розчинника можна оцінити за близькістю значень їх параметрів розчинності: $|\delta_1 - \delta_2| \leq 4.1 \text{ МДж}^{0.5} \text{ м}^{-1.5}$. Для SMA розраховане за формулою (2) значення $\delta_2 = 21.87 \text{ МДж}^{0.5} \text{ м}^{-1.5}$. Наведені в табл. 2 величини δ_1 для використаних розчинників мають близькі значення і відповідають умові термодинамічної спорідненості з SMA. Але ММ SMA, синтезованих в розчинниках з близькими значеннями δ_1 за інших однакових умов, суттєво відрізняються.

Відповідно до тривимірної концепції М. Хансена [25] параметр розчинності є адитивною величиною, що складається з внесків різних типів взаємодії: дисперсійної, полярної та за рахунок водневих зв'язків, а сукупний внесок двох останніх типів взаємодії позначено як асоціативний параметр розчинності δ_a . Припустивши, що δ_a можна визначити, відповідно до методу А.

Аскадського [24], через внески диполь-дипольних, водневих та інших специфічних взаємодій в молярну енергію когезії, виконано розрахунки цього параметру для розчинників і SMA. Результати розрахунків показали, що за близькості значень δ_1 значення δ_a використаних розчинників помітно відрізняються. З даних, наведених у табл. 2, випливає, що ММ SMA, отриманих в різних розчинниках з близькими значеннями δ_1 , збільшуються із наближенням значень δ_a/δ_1 цих розчинників до відповідного значення δ_a/δ_2 для SMA, яке дорівнює 0.623.

Враховуючи наведене, можна припустити, що на формування ММ синтезованих сполук певним чином впливає відповідність внесків δ_a в δ полімеру і розчинника, в якому проводять синтез, а ступінь полімеризації можна прогнозувати за цією ознакою.

Фракціонування синтезованих SMA показало, що природа розчинника несуттєво впливає на молекулярно-масове розподілення (рис. 1).

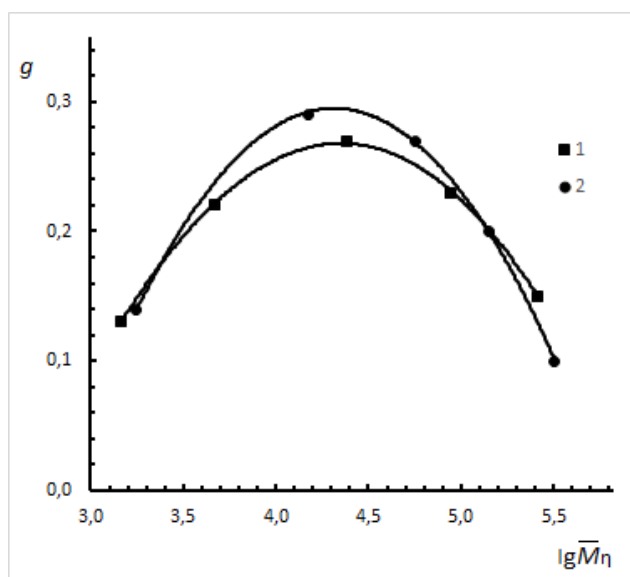


Рис. 1. Молекулярно-масовий розподіл зразків SMA: 1 – S2, 2 – S3; g – масова доля фракції, \bar{M}_n – середньов'язкісна молекулярна маса фракції
 Fig. 1. Molecular mass distribution of SMA samples: 1 – S2, 2 – S3; g is the mass fraction of the fraction, \bar{M}_n is the average viscosity molecular mass of the fraction

Отримання плівочних матеріалів на основі SMA і SMN виконано з врахуванням даних [19], відповідно до яких гнучкі матеріали з помірним набряканням і іонообмінними властивостями можна отримати з використанням PEPG, серед яких найбільш прийнятними є сполуки з ММ = 3000 ÷ 4000 а. о. м. та вмістом поліоксипропіленового блоку 40 %. Але запропоновані молярні співвідношення SMA і PEPG (1 : 0.5 екв.) з

огляду на значення еквівалентних мас (ЕМ) PEG, що суттєво перевищують ЕМ SMA (відповідно 1500 ÷ 2000 і 202), обумовлюють отримання FM з низькими значеннями SVC (1.45–1.80 мекв·г⁻¹). Оскільки іонообмінні характеристики є одним із визначальних факторів практичного використання електроактивних матеріалів, перевірена можливість отримання плівок з прийнятними властивостями та підвищеними значеннями

SVC за умов, наведених у табл. 3. З огляду на їх виготовлення, для подальших досліджень виявлений раніше вплив ММ SMA на вибрано зразки S2 і SN1. властивості FM та міркувань технологічності

Table 3

Obtaining conditions* and properties of film materials

Таблиця 3

Умови отримання* і властивості плівкових матеріалів

Шифр	SMA	PEG	Співвідношення SMA:PEG		δ_2	δ_a/δ_2	SVC, мекв·г ⁻¹	
			масове	еквівал.			знайдено	розраховано
SG1-0.5	SM2	G1	1:0.5	1:0.055	21.68	0.651	6.11	6.42
SG1-1.0	SM2	G1	1:1	1:0.109	21.60	0.664	4.28	4.68
SG2-0.5	SM2	G2	1:0.5	1:0.044	21.68	0.651	6.37	6.45
SG2-1.0	SM2	G2	1:1	1:0.088	21.57	0.663	4.57	4.73
NG1-0.5	SN1	G1	1:0.5	1:0.062	21.58	0.642	5.55	5.63
NG1-1.0	SN1	G1	1:1	1:0.125	21.52	0.658	4.14	4.08
NG2-0.5	SN1	G2	1:0.5	1:0.050	21.57	0.656	5.63	5.66
NG2-1.0	SN1	G2	1:1	1:0.100	21.52	0.656	4.31	4.14

* Розчинник – етилацетат

В усіх випадках отримано прозорі еластичні плівки. Співставлення знайдених і розрахованих значень SVC дозволяє припустити, що в умовах експерименту незначна частина ангідридних циклів не піддається гідролізу з утворенням іонообмінних карбоксилатних груп. Але у випадку матеріалів на основі терполімеру SN1 не спостерігається помітних відмінностей експериментальних значень SVC від розрахованих. Це може бути обумовленим впливом нітрильних груп на лужний гідроліз

ангідридних циклів, а також частковим гідролізом самих нітрильних груп. На прийнятність такого припущення вказують завищені порівняно з розрахованими значення SVC для зразків NG1-1.0 та NG2-1.0, в яких вміст нітрильної складової є більшим за NG1-0.5 та NG2-0.5.

В залежності від умов отримання, вміст GF в FM становив від 86 % до 97 %. Помічено, що на значення GF впливає природа розчинника, з якого отримували FM (табл. 4).

Table 4

The content of the gel fraction in the film materials

Таблиця 4

Вміст гель-фракції у плівкових матеріалах

Плівочні матеріали і компоненти	Вміст гель-фракції, %, в FM, отриманих у розчинниках:							
			етилацетат		тетрагідрофуран		ацетон	
Code	δ_2^*	δ_a/δ_2	$\delta_1=18.41$	$\delta_a/\delta_1=0.602$	$\delta_1=19.08$	$\delta_a/\delta_1=0.631$	$\delta_1=19.62$	$\delta_a/\delta_1=0.672$
SG1-1.0	21.60	0.664		93.1		90.6		-
NG1-1.0	21.52	0.658		94.3		88.6		89.7
NG2-1.0	21.57	0.656		94.5		89.8		86.3
SM2	21.87	0.603		-		-		-
SN1	21.72	0.607		-		-		-
G1	21.68	0.705		-		-		-
G2	21.43	0.702		-		-		-

* Значення $\delta_{1,2}$ наведено у МДж^{0.5·м^{-1.5}}

З наведених даних випливає, що збільшенню GF сприяє наближення значень δ_a/δ_1 розчинника до значення δ_a/δ_2 полімерного компонента, молярний вміст якого суттєво переважає, тобто SMA. Здається слушним припущення, що покращення термодинамічної спорідненості розчинника і основного полімерного компоненту реакційної суміші сприяє повноті хімічних перетворень в процесі формування сітчастої структури.

Ступінь набрякання FM, отриманих в однакових умовах (розчинник – етилацетат),

суттєво залежить від рН середовища. Для всіх досліджених зразків спостерігали стрибкоподібне збільшення значення W за рН > 6. Але динаміка зміни цього показника за вищої і нижчої кислотності розчину залежить від складу полімерних матеріалів (рис. 2). Отримані залежності вказують на те, що у кислому середовищі, коли дисоціація слабкокислотних карбоксильних груп пригнічена, ступінь набрякання переважно залежить від вмісту гідрофільних оксєтиленових складових ланок у сітчастій структурі. За рН > 6 на динаміку зміни W

переважно впливають дисоційовані карбоксильні групи, доля яких збільшується із зростанням рН, а загальна їх кількість обумовлює рівень SVC. FM на основі S2 порівняно з SN1 за інших однакових умов виготовлення мають вищі значення W . Але, згідно з отриманими результатами, на максимально досяжний ступінь набрякання FM в дослідженому інтервалі рН впливає не

лише значення SVC, але й вміст здатних до гідратації оксіетиленових ланок. Це наочно демонструє порівняння значень W в лужному середовищі для пар FM: SG1-0.5 – SG2-1.0; SN1-0.5 – SN2-1.0. У кожній з наведених пар той матеріал, що має менше значення SVC, але більший вміст оксіетиленових складових ланок, показує більше значення W .

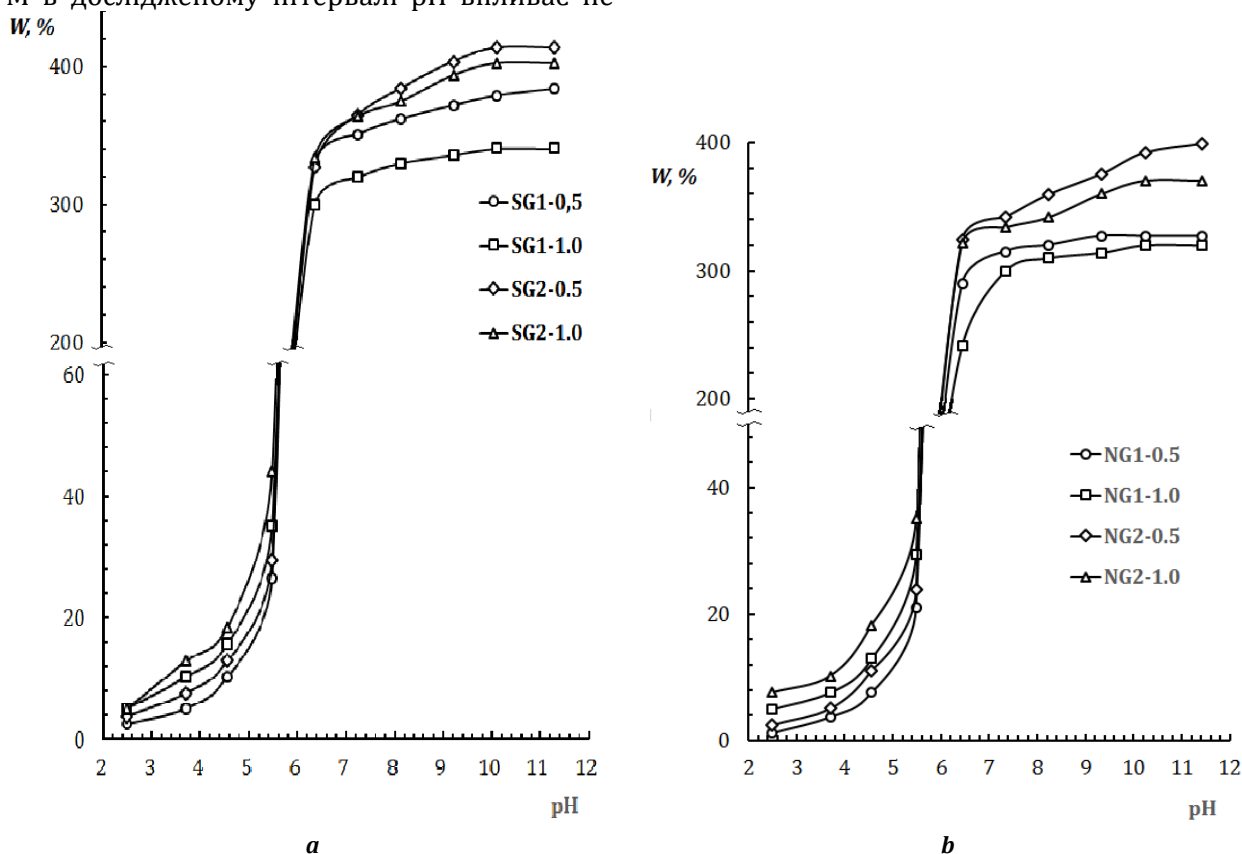


Fig. 2. Dependence of the degree of swelling W on the pH medium of the FM based on SM2 (a) and SN1 (b)
Рис. 2. Залежність ступеня набрякання W від рН середовища FM на основі SM2 (a) і SN1 (b)

Отримані залежності демонструють можливість регулювати значення та динаміку зміни ступеню набрякання FM на основі SMA та PEG, відповідно до вимог прогнозованого застосування.

Висновки

За результатами дослідження продуктів співполімеризації стиролу і малеїнового ангідриду та виконаних розрахунків параметрів розчинності δ_2 полімерів та δ_1 розчинників показано можливість прогнозування ММ продукту за близькістю внесків асоціативних параметрів розчинності δ_a , згідно з концепцією М. Хансена, у загальні (адитивні) параметри розчинності співполімеру і розчинника.

Продукти взаємодії співполімерів стиролу і МА, а також терполімерів стиролу, МА і АН з блокспівполімерами окисів етилену та пропілену за еквівалентного співвідношення SMA:PEG 1 : (0.044 ÷ 0.125) можна сформувати у гнучкі плівочні матеріали, що мають поліпшену, порівняно з відомими аналогами, SVC на рівні (4.1 ÷ 6.4) мекв·г⁻¹ та вміст гел-фракції (86 ÷ 97) %.

Ступінь набрякання синтезованих FM залежить, крім рН середовища та значення іонообмінної ємності, також від особливостей їх хімічної будови, зокрема вмісту оксіетиленових ланок, що вказує на можливість регулювання практичних характеристик синтезованих FM відповідно до вимог можливого застосування.

Reference

- [1] Nagaraja, A., Jalageri, M. D., Puttaiahgowda, Y. M., Raghava Reddy, K., Raghu, A. V. (2019). A review on various maleic anhydride antimicrobial polymers. *Journal of Microbiological Methods*. 161. 105650. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2019.105650>
- [2] Bag, S., Ghosh, S., Paul, S., Khan, M.-E.H., De, P. (2021). Styrene-Maleimide/Maleic Anhydride Alternating Copolymers: Recent Advances and Future Perspectives. *Macromolecular Rapid Communications*. 42(23), 2100501. <https://doi.org/10.1002/marc.202100501>
- [3] Klumperman, B., Heuts, J. P. A. (2020). The solution copolymerization of styrene and maleic anhydride in a continuous stirred tank reactor and its theoretical modelling. *Polymer*, 202(12 August), Art. N 122730. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122730>
- [4] Liu, W., Li, Q., Zhang, Y., Liu, T., Wang, L., Li, H., Hu, Y. (2021). Continuous-flow RAFT copolymerization of styrene and maleic anhydride: acceleration of reaction and effect of polymerization conditions on reaction kinetics. *Journal Of Flow Chemistry*. 11(4). 867-875. <https://doi.org/10.1007/s41981-021-00167-0>
- [5] Luo, J., Cheng, D., Li, M., Xin, M., Sun, W., Xiao, W. (2020). RAFT Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride with Addition of Ascorbic Acid at Ambient Temperature. *Advances In Polymer Technology*. 2020. 3695234. <https://doi.org/10.1155/2020/3695234>
- [6] Cunningham, R. D., Kopf, A. H., Elenbaas, B. O. W., Staal, B. B. P., Pfkwa, R., Killian, J. A., Klumperman, B. (2020). Iterative RAFT-Mediated Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride toward Sequence- And Length-Controlled Copolymers and Their Applications for Solubilizing Lipid Membranes. *Biomacromolecules*. 21(8). 3287-3300. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00736>
- [7] Lalehgani, Z., Ramazani, A. S. A., Tamsilian, Y., Shirazi, M. (2019). Inverse emulsion polymerization of triple monomers of acrylamide, maleic anhydride, and styrene to achieve highly hydrophilic-hydrophobic modified polyacrylamide *Journal of Applied Polymer Science*. 136(29). 47753 <https://doi.org/10.1002/app.47753>
- [8] Tiuryna, T. H., Zaitseva, V. V., Bulavyn, A. V., & Hainulyna, M. R. (2008). [Synthesis and esterification of styrene and maleic anhydride copolymers]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical technology*, (2), 78-81. (in Russian). <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2008/2/Tyurina.pdf>
- [9] Geng, X., Gao, Y., Wang, N., Han, N., Zhang, X., Li, W. (2021). Intelligent adjustment of light-to-thermal energy conversion efficiency of thermo-regulated fabric containing reversible thermochromic MicroPCMs. *Chemical Engineering Journal*. 408. 127276. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127276>
- [10] Chen, C., Xu, C., Zhai, J., Ma, Y., Zhao, C., Yang, W. (2021). Solvent-free preparation of uniform styrene/maleimide copolymer microspheres from solid poly(styrene-alt-maleic anhydride) microspheres. *Polymer Chemistry*. 13(5). 684-692. <http://doi.org/10.1039/d1py01540k>
- [11] Chakraborty, S., Mary, N. L. (2020). A carbon nanotube reinforced functionalized styrene-maleic anhydride copolymer as an advanced electrode material for efficient energy storage applications. *New Journal Of Chemistry*. 44(11). 4406-4416. <http://doi.org/10.1039/c9nj05978d>
- [12] Chakraborty, S., Simon, R., Mary, N. L. (2021). Modification of polystyrene maleic anhydride for efficient energy storage applications. *Journal Of Solid State Electrochemistry*. 25(1). 327-337. <http://doi.org/10.1007/s10008-020-04797-7>
- [13] Chakraborty, S., Raj, A. M., Mary, N. L. (2020). Biocompatible supercapacitor electrodes using green synthesised ZnO/Polymer nanocomposites for efficient energy storage applications. *Journal Of Energy Storage*. 28. 101275. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101275>
- [14] Samadi, N., Ansari, R., Khodavirdilo, B. (2018). A suitable method for removing of heavy metal ions from aqueous solutions using proper copolymer and its derivations. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*. 13(2). em07. <https://doi.org/10.29333/ejac/81057>
- [15] Salem, H.M. (2020). Evaluation of the prepared amino styrene derivatives for the uranium recovery from sulphate media. *International Journal Of Environmental Analytical Chemistry*. 16 Nov. 2020. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1845664>
- [16] Meng, Y., Wang, Y., Liu, L., Fang, Y., Ma, F., Zhang, C., Dong, H. (2022). Efficient and magnetically recoverable U (VI) adsorbent: Fe₃O₄ loaded hypercrosslink copoly (styrene/maleic anhydride). *Physicochemical and Engineering Aspects*. 632. 127644. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127644>
- [17] Alieva, A. F., Guseynov, F. E., Afandieva, N. T., Shamilov, N. T., Chyragov, F. M. (2019). Sorption Of Cerium(III) Ions Onto Chelating Polymeric Sorbent. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya*. 62(8). 71-75. (in Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196208.5898>
- [18] Samadi, N., Ansari, R., Khodavirdilo, B. (2019). Synthesized Nano particle derivation of poly (Styrene – co- Maleic Anhydride) and sour cherry Rock for removing nickel (II) ion from aqueous solutions. *Toxicology Reports*. 6. 590-597. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.06.008>
- [19] Vargalyuk, V. F., Varlan, C. E., Polonsky, V. A., Shchukin, A. I. (2016). Styromal Based Polymer Films Modified With Copper. Microparticles. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*. 24(2). 88-93. <https://doi.org/10.15421/081612>
- [20] Ali, E. A., Ismail, M. N., Elsabee, M. Z. (2020). Chitosan Based Polyelectrolyte Complexes Development For Anionic And Cationic Dyes Adsorption. *Egyptian Journal Of Chemistry*. 63(2). 537-554. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2020.20522.2229>
- [21] Saxer, S., Erdogan, O., Paniagua, C., Chavanieu, A., Garris, X., Darcos V. (2022). Protein-Polymer Bioconjugates Prepared by Post-Polymerization Modification of Alternating Copolymers. *European Journal of Organic Chemistry*. 2022(21). 24-32. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100576>
- [22] Qian, T., Zhong, Y., Mao, Z., Xu, H., Zhang, L., Sui, X., Wang, B. (2019) The comb-like modified styrene-maleic anhydride copolymer dispersant for disperse dyes. *Journal Of Applied Polymer Science Volume*. 136(16). 47330. <https://doi.org/10.1002/app.47330>
- [23] He, J., Luo, Y. (2022). Novel carboxylate comb-like dispersant used in disperse dyes. *Journal of Applied Polymer Science*. 139(20). 52147. <https://doi.org/10.1002/app.52147>
- [24] Askadskii, A. A. (2003). Computational Materials Science of Polymers. Cambridge International Science Publishing. <https://uk.b-ok.xyz/book/562613/7df38b?dsourc=recommend>
- [25] Hansen, Ch. M. (2007). Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook. Second Edition / ed. by Ch. M.

