

УДК 541.64

ПОЛІДИСПЕРСНІСТЬ КОПОЛІМЕРІВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З МЕТИЛАЛКІЛАКРИЛАТАМИ

Блочні акрилові полімери характеризуються високими світло- та атмосферостійкістю, прозорістю, простотою переробки. Завдяки таким цінним експлуатаційним властивостям вони мають широке практичне застосування як елементи конструкцій в автомобільній промисловості, літакобудуванні, прикраси у побуті тощо. Однак, не дуже високі фізико-механічні та адгезійні властивості полімерів на основі багатотоннажних акрилових мономерів стимулюють пошуки шляхів покращення цих параметрів зі збереженням переваг цього класу полімерів. Одним із способів регулювання властивостей акрилових полімерів і, відповідно, виробів з них є кополімеризація різних по природі мономерів. На хімічну стійкість та фізико-механічні властивості таких матеріалів суттєвий вплив буде чинити не тільки склад полімеру, але й молекулярні маси та молекулярно-масовий розподіл полімерних продуктів, тому вивчення полідисперсності та визначення молекулярних мас синтезованих кополімерів має важливе значення. Молекулярно-масовий розподіл (ММР) – одна з найважливіших характеристик полімеру [1, 2]. Визначення ММР класичними методами досить трудомістка процедура, тому часто для оцінки полідисперсності полімеру користуються методом турбідиметричного титрування, який простий у виконанні і дозволяє швидко та порівняно просто отримати інформацію про розподіл за молекулярними масами [3, 4].

В даній роботі приведені результати турбідиметричного титрування полімерів на основі поліметилметакрилату (ПММА), які в основному ланцюгу крім метилметакрилатних (ММА) ланок містять невелику кількість метилетилакрилатних (МЕА), метилпропілакрилатних (МПА) та метилбутилакрилатних (МБА) ланок. Досліджувані полімери синтезували радикальною полімеризацією в масі в присутності ініціатора пероксиду бензоїлу. Синтез проводили в скляних ампулах в інертному середовищі. Концентрація ініціатора в усіх дослідях була 0.25% мас. Перед полімеризаційними дослідями мономери та ініціатор ретельно очищали за стандартними методиками [5]. При проведенні експерименту було враховано, що в області високих конверсій спостерігається сповільнення швидкості полімеризації ММА в блоці. Крім того, швидкість полімеризації метилових естерів α -алкілакрилових кислот є значно меншою, ніж швидкість полімеризації ММА [6-11]. У зв'язку з цим, процес кополімеризації в масі ММА з метилалкілакрилатами здійснювали з поступовим підвищенням температури від 60 до 100°C. Після завершення полімеризації отримані кополімери переосаджували та доводили до постійної ваги. Візкозиметричним методом з розчину бензолу при 30°C для отриманих полімерів визначили характеристичні в'язкості, числові значення яких наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Концентрація комономеру, % мас.	Характеристичні в'язкості синтезованих кополімерів			
	Характеристична в'язкість кополімерів, дл/г			
	ПММА	ПММА-МЕА	ПММА-МПА	ПММА-МБА
0	2.5	–	–	–
1	–	2.7	2.6	3.6
3	–	2.5	2.3	3.2
6	–	2.1	3.1	3.2

Числові значення характеристичної в'язкості ПММА та кополімерів, отриманих в присутності МЕА та МПА близькі, що може вказувати на близькість молекулярних мас синтезованих зразків. Кополімери ПММА-МБА характеризуються дещо більшими значеннями характеристичних в'язкостей (табл. 1).

Турбідиметричне титрування проводили на фотоелектричному турбідиметрі ФЭТ. Досліджувані полімери розчиняли в ацетоні (хч), осадником у всіх дослідях служила бідистильована вода. Попередніми дослідями було встановлено, що оптимальною концентрацією полімеру в турбідиметричних дослідях є 0.001 г/дл. При вищих концентраціях полімеру спостерігалася коагуляція полімеру на кінцевих етапах турбідиметричного титрування, що суттєво спотворювало криві осадження. Низькі концентрації не

дозволяли отримати значних змін оптичної густини в процесі турбідиметричного титрування. Відомо, що поступове додавання осадника до розведеного розчину полімеру на перших стадіях не викликає осадження полімеру. При досягненні деякої об'ємної частки осадника (γ) з розчину починають випадати макромолекули полімеру з найбільшими молекулярними масами. Полімер який виділився з розчину утворює стійку суспензію. Поява суспензії в розчині приводить до зміни оптичної густини досліджуваної системи. Поступове додавання нових порцій осадника викликає осадження макромолекул полімеру з меншою молекулярною масою ніж тих, що були осаджені раніше. Утворення нових часточок суспензії приводить до росту оптичної густини системи. Турбідиметричне титрування проводять до тих пір, доки оптична густина не перестане змінюватись. Для побудови кривих осадження досліджуваних полімерів, які зв'язані з ММР, обчислювали об'ємну частку осадника γ за формулою: $\gamma = V_{oc} / (V_{oc} + V_p)$, де V_{oc} – об'єм осадника, а V_p – початковий об'єм розчину. Зміну оптичної густини розчину, обумовлену осадженням полімеру (D_2) обчислювали за формулою: $D_2 = (D_1 - D_0) / (1 - \gamma)$, де D_0 – оптична густина розчину до початку осадження полімеру, а D_1 – оптична густина розчину, в якому утворилися часточки суспензії осадженого полімеру. Турбідиметричне титрування всіх досліджуваних зразків проводили 2-3 рази, у всіх випадках відтворюваність результатів була добра.

На рис. 1 (крива 1) наведена крива осадження поліметилметакрилату (ПММА). Осадження полімеру починається при досягненні об'ємної частки осадника $\gamma = 0.15$. Оптична густина системи практично перестає змінюватися при $\gamma = 0.215$. Осадження ПММА в досить широких межах значень об'ємної частки осадника вказує на високу неоднорідність за молекулярними масами досліджуваного полімеру.

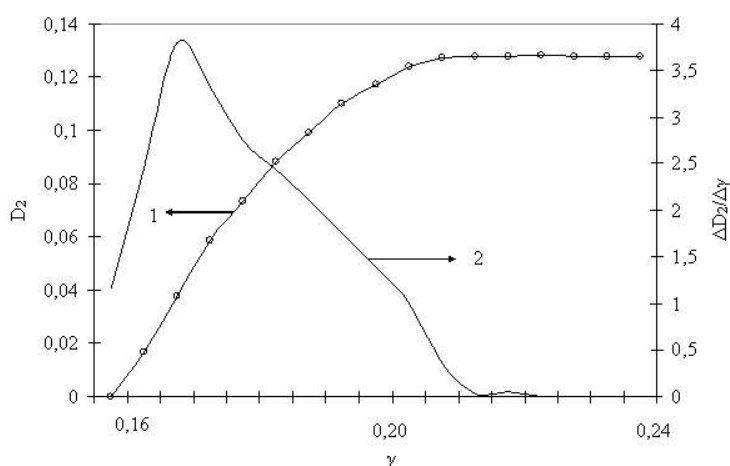


Рис. 1. Криві турбідиметричного титрування ПММА.
1 – крива осадження; 2 – диференціальна крива.

Диференціальна крива турбідиметричного титрування підтверджує цей висновок (рис.1, крива 2). Досліджуваний полімер містить макромолекули з високою молекулярною масою, осадження яких відбувається при $\gamma = 0.15 - 0.155$. При числовому значенні $\gamma = 0.176$ на диференціальній кривій спостерігається максимум, який відповідає середній молекулярній масі синтезованого полімеру. Згідно даних турбідиметричного титрування, завершення осадження ПММА відбувається при досить високих значеннях об'ємної частки осадника. Виходячи з отриманих результатів можна стверджувати, що ММР досліджуваного ПММА є унімодальним.

Полімери, при синтезі яких в реакційну суміш вводили МЕА за результатами турбідиметричних дослідів – бімодальні. Турбідиметричні криві полімерів з різною кількістю МЕА ланок в основному ланцюгу ПММА наведені на рис. 2 (криві 1а, 1б, 1в). Так як і у випадку чистого ПММА осадження досліджуваних полімерів починається при $\gamma = 0.15$, що свідчить про близькість величин максимальної молекулярної маси вихідного полімеру і макромолекул, до складу яких входять залишки МЕА, вказаний факт підтверджується близькими числовими значеннями характеристичних вязкостей досліджуваних полімерів (табл. 1). Турбідиметричне титрування полімерів ПММА-МЕА 1% мас., ПММА-МЕА 3% мас. та ПММА-МЕА 6% мас. завершується при менших числових значеннях об'ємної частки осадника, ніж для ПММА, що вказує на дещо „вужчий” розподіл за молекулярними масами кополімерів, до складу яких входить МЕА. Диференціальні криві турбідиметричного титрування кополімерів з ланками МЕА характеризуються двома максимумами (рис. 2, криві 2а, 2б, 2в), які вказують на бімолекулярний характер

ММР. При цьому збільшення МЕА при синтезі кополімеру від 1 до 6% мас. практично не змінює положення першого максимуму на диференціальних кривих, тоді як другий максимум зміщується в сторону менших числових значень γ . Виявлені факти свідчать, що всі досліджувані полімери мають приблизно однакову молекулярну масу високомолекулярної складової, осадження якої спостерігається при $\gamma=0.165-0.175$, тоді як другий максимум на диференціальних кривих з ростом вмісту МЕА зміщується в сторону менших об'ємних часток осадника. Вказаний факт свідчить про ріст молекулярної маси низькомолекулярної складової, якій відповідає другий максимум на диференціальних кривих турбідиметричного титрування, з ростом концентрації мономеру МЕА. Про зростання середньої молекулярної маси свідчать також результати турбідиметричного титрування зразка ПММА-МЕА 6% мас. (рис.2, крива 2в) осадження якого завершується при нижчих значеннях γ . Судячи з отриманих результатів, збільшення вмісту МЕА при синтезі кополімерів приводить до деякого „звуження” сумарного ММР.

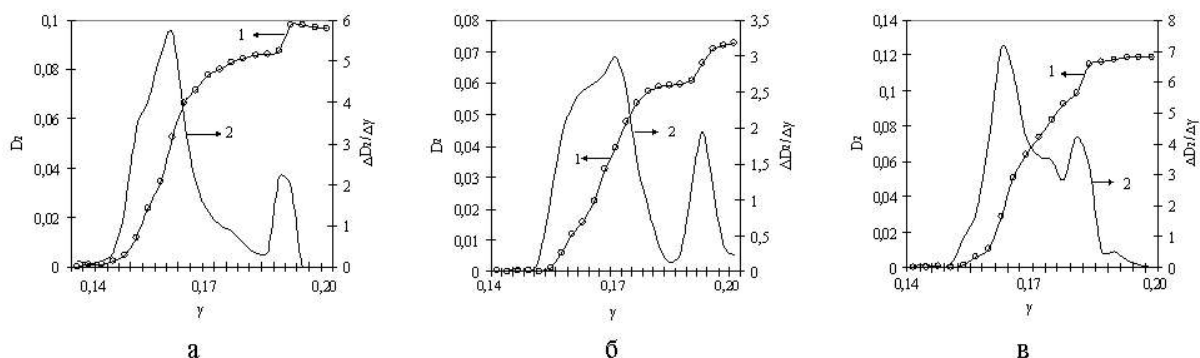


Рис. 2. Криві турбідиметричного титрування кополімерів ПММА-МЕА.
Вміст МЕА (% мас.): а – 1; б – 3; в – 6.
Криві осадження: 1а, 1б, 1в; диференціальні криві: 2а, 2б, 2в.

Криві турбідиметричного титрування полімерів, в ході синтезу яких вводили різні кількості МПА, подібні. Осадження полімерів ПММА-МПА 1% мас., ПММА-МПА 3% мас. та ПММА-МПА 6% мас. починається при вищих значеннях γ , ніж для ПММА та полімерів з ланками МЕА в основному ланцюгу. Усі досліджувані полімери характеризуються широким ММР, оскільки їх осадження проходить в широких межах об'ємних часток розчинника. Диференціальні криві турбідиметричного титрування чітко вказують на бімодальний характер ММР, хоча для зразка ПММА-МПА 1% мас. другий максимум, який спостерігається при $\gamma=0.174$ ледве виражений. Як і у випадку кополімерів з МЕА ланками, збільшення вмісту МПА при синтезі приводить до зростання другого максимуму на диференціальних кривих та зсуву його в сторону менших числових значень γ .

Криві осадження полімерів, до складу макромолекул яких входять МБА-групи, свідчать про широкий бімодальний ММР. Причому, як і у випадку ПММА-МПА 1% мас., для полімеру ПММА-МБА 1% мас. другий максимум на диференціальній кривій турбідиметричного титрування ледь помітний. Збільшення кількості МБА в реакційній суміші при синтезі кополімерів, так як і у випадку з МЕА та МПА, приводить до чіткого прояву цього максимуму. Як і в попередніх дослідях, збільшення вмісту МБА при синтезі веде до зміщення положення другого максимуму в сторону менших значень γ , що вказує на зростання середньої молекулярної маси низькомолекулярної складової кополімеру.

Наведені факти свідчать, що в ході синтезу досліджуваних кополімерів із зростанням концентрації мономерів МЕА, МПА чи МБА з конверсією може змінюватися механізм полімеризації, що і впливає на молекулярно-масові характеристики одержаних зразків. Крім того, на молекулярні маси та молекулярно-масовий розподіл можуть впливати як особливості проведення полімеризації, так і наявність гел-ефекту, який часто проявляється при полімеризації ММА [1]. Дослідження кополімеризації вінілових мономерів в присутності α -алкілакрилатів виявило гальмуючий вплив МЕА, МПА та МБА на швидкість процесу [12-14]. На основі експериментальних даних зроблено висновок, що вирішальними факторами, які чинять вплив на реакційну здатність, є конфігурація макромолекул і стеричні перешкоди, викликані наявністю алкільної групи в α -положенні комономеру. Крім того, виходячи зі структури МЕА, МПА та МБА, можна очікувати, що в ході полімеризації буде спостерігатися реакція передачі кінетичних ланцюгів на молекули комономерів. Очевидно, що і гальмуюча дія мономерів-доданків, і наявність гел-ефекту, і зміна умов

проведення кополімеризації вносять певний вклад на формування складного характеру ММР одержаних полімерних продуктів.

РЕЗЮМЕ

Методом турбідиметричного титрування вивчено полідисперсність кополімерів метилметакрилату з метилалкілзаміщеними акрилатами. Встановлено, що криві ММР кополімерів, які синтезовані в присутності невеликої кількості метилалкілакрилатів мають бімодальний характер. Складний характер ММР синтезованих кополімерів пояснюється гальмуючим впливом алкілзаміщеного мономеру на швидкість полімеризації та умовами проведення процесу.

РЕЗЮМЕ

Методом турбидиметрического титрования изучена полидисперсность сополимеров метилметакрилата с метилалкилзамещенными акрилатами. Показано, что ММР сополимеров, полученных в присутствии небольшого количества метилалкилакрилатов, имеет бимодальный характер. Сложный характер ММР синтезированных сополимеров объясняется тормозящем влиянием алкилзамещенного мономера на скорость процесса и условиями проведения полимеризации.

SUMMARY

The polymer polydispersions of copolymers of methylmetacrylate with methylalkylacrylates was investigated by the turbidimetric titration. It was shown, that the MMD of copolymers, which were obtained in the presence of methylalkylacrylates, has bimodal character. Complicated character of synthesized copolymers MMD can be explained by the slowing influence of alkylsubstituted monomer on the reaction rapid and by the copolymerization conditions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. М. Наука, 1990. - 396 с.
2. Эмануель Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М. Наука, 1988. - 368 с.
3. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М. Наука, 1978. - 328 с.
4. Практикум по высокомолекулярным соединениям. / Под ред. Кабанова В.А. М. Химия, 1985. - 224 с.
5. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л. Химия, 1972. - 402 с.
6. Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji. Reactivity of Methyl α -alkylacrylates in Polymerization. // Makromolek. Chem. -1964. - Bd. 73. - S. 231-234.
7. Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji. Reactivity of α -Alkylacrylic Esters. I. Homopolymerization Behaviours of Methyl α -Alkylacrylates. // Makromolek. Chem. -1965. - Bd. 81. - S. 198-210.
8. Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji. Reactivity of α -Alkylacrylic Esters. II. Copolymerization Behaviours of Methyl α -Alkylacrylates. // Makromolek. Chem. -1965. - Bd. 81. - S. 211-222.
9. Bevington J.C., Malpass B.W. Polymerization of Methyl Ethacrylate. // Trans. Faraday Soc. - 1964. - V. 60, N7. - P. 1268-1271.
10. J.W. Crawford, S.D. Swift. The Polymerizability of Methyl α -tert-butylacrylate. // Journal of the Chemical Society. - 1952. - P. 1220-1223.
11. Crawford J.W. The Polymerizability of Methyl α -tert-Butylacrylate. Part II. // Journal of the Chemical Society. - 1953. - P. 2658-2661.
12. Волошинець В.А., Маршалок О.І. Синтез та дослідження емульсійних кополімерів метилакрилату з метилетакрилатом. // Вопросы химии и хим.технологии. - 2006. - №5. - С. 134-137.
13. Маршалок О.І., Волошинець В.А. Емульсійна кополімеризація α -алкілакрилатів // Тез. доп. XI наук. конф. „Львівські хімічні читання-2007”. - Львів, 2007. - С. Ф3.
14. Маршалок О.І., Волошинець В.А. Дослідження кінетики емульсійної кополімеризації та властивостей кополімерів метилакрилату з α -алкілакрилатами // Тез. доп. III міжнародної наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених „Хімія і сучасні технології”. - Дніпропетровськ, 2007. - С. 111.

Поступило до редакції 15.02.2008 р.