

# ВЛИЯНИЕ ДОЛИ ЛИПОФИЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ НА СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

И. А. АНДОР

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

*(Поступило в редакцию 15 сентября 1977 г.)*

Синтезированы статистические сополимеры метакриловой кислоты и метилметакрилата с долей липофильных звеньев 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 и 0,25 в цепях макромолекул. Изучены вязкостные характеристики растворов синтезированных сополимеров и сопоставлены с экспериментальными данными полученными по выходу полимера и эффективности стабилизации полимеризующихся эмульсий метилметакрилата. На основании экспериментальных данных обсуждается влияние внутри- и межмолекулярных гидрофобных взаимодействий на стабилизирующее действие растворов изученных сополимеров при суспензионной полимеризации.

Изучение полимеризационных процессов, проводимых в эмульсиях, несмотря на долгую предысторию вопроса, остается в центре внимания многих исследователей вследствие большого практического значения и еще далеко не исчерпанных возможностей этого способа в экономичном получении полимеров с необходимыми свойствами [1]. Однако, относительно мало имеется публикаций по одному из разновидностей эмульсионной полимеризации, по так называемой, суспензионной полимеризации [2, 3]. Основным затруднением этого способа получения полимеров является обеспечение стабильности полимеризующейся эмульсии мономера в течение процесса. В качестве стабилизаторов применяются вещества, обладающие определенной гидрофильно-липофильной структурой, но не имеющих свойства мыл. Такими могут быть твердые порошки [4], или водорастворимые синтетические и естественные полимеры [5].

У полимерных стабилизаторов синтетического и естественного происхождения дифильный баланс макромолекул определяется структурой элементарных звеньев. Однако, в синтетических сополимерных стабилизаторах, или модифицированных естественных полимерах, за счет изменения структуры некоторых элементарных звеньев, представляется возможность изменить липофильный баланс макромолекул стабилизаторов, в зависимости от количества и порядка расположения в цепях звеньев с измененной структурой. Увеличение липофильной части макромолекул до определенного предела, как это было показано рядом авторов [5—7] улучшает стабилизирующие свойства дифильных полимеров. В литературе практически отсутствуют данные относительно влия-

ния дифильного баланса на стабилизирующие свойства полиэлектролитных стабилизаторов при суспензионной полимеризации.

Задача данной работы заключалась в определении влияния доли метилметакрилатных звеньев в статистических сополимерах метакриловой кислоты и метилметакрилата (МКМ) на вязкостные свойства растворов и стабилизирующее действие при суспензионной полимеризации метилметакрилата инициированной перекисью бензоила.

### *Методика исследования*

Метилметакрилат (ММА) и метакриловая кислота (МАК) использовались фирмы Флука марки «rigum» после многократной вакуум перегонки в токе азота высокой чистоты. Другие реактивы применялись фирмы Рэнал аналитической степени чистоты.

Синтез сополимеров МКМ проводили в массе мономеров с перекисью бензоила в качестве инициатора. Полученные сополимеры растворяли в этаноле и пересаждали в избытке бензола, затем сушили в вакууме при температуре 323 К. Состав полученных сополимеров контролировали потенциометрическим титрованием [8, 9]. Полученные образцы МКМ соответствовали, в пределах ошибки анализа, исходным соотношениям смеси мономеров в которых доля ММА звеньев составляла: 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 и 0.25 от общего числа звеньев сополимеров.

Растворы МКМ разного гидрофильно-липофильного баланса готовили при постоянном перемешивании и нагревании до температуры полимеризационных опытов с добавлением  $\text{NaOH}$  по расчету достижения степени нейтрализации 0,2. Вязкость растворов сополимеров определяли в вискозиметрах Уббелоде при 313 К. Характеристическую вязкость находили графическим методом при изоионном разбавлении растворами  $\text{NaCl}$  [10].

Во всех опытах все условия проведения суспензионной полимеризации ММА соблюдались строго постоянными: температура поддерживалась 348 К; соотношение фаз мономер:вода была 1:2; в качестве инициатора применяли перекись бензоила с концентрацией  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  мономера; скорость перемешивания составляла  $12.14 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Оценку стабилизирующего действия растворов МКМ проводили по предложенному нами ранее методу [11, 12] по величине поверхности полимерных гранул, образовавшихся из единицы объема мономера.

### *Экспериментальные данные и их обсуждение*

Многие авторы [5, 7, 13] считают наиболее важным свойством поверхностную активность не только для обычных эмульгаторов, но и для полимерных стабилизаторов при суспензионной полимеризации. Мы, в согласии с авторами, которые придерживаются другого мнения [14—16], указывали ранее [17, 18], что поверхностная активность стабилизаторов не является однозначной характеристикой их стабилизирующего качества. Проведенные измерения поверхностной активности полученных нами сополимеров, снова показали наличие

ряда принципиальных экспериментальных и теоретических трудностей, не позволяющих провести корректную оценку результатов. Поэтому, вопросы влияния доли липофильных звеньев в сополимере на поверхностную активность и ее связи со стабилизирующим действием в данной работе не обсуждаются.

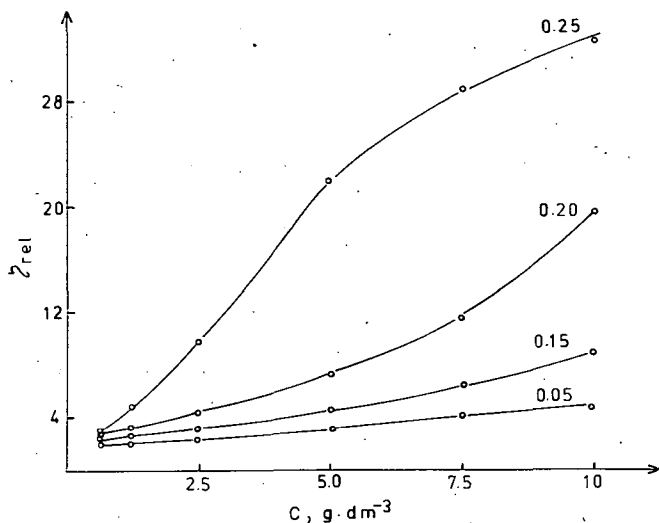


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости ( $\eta_{rel}$ ) растворов МКМ от концентрации (цифры на кривых соответствуют доле ММА звеньев в сополимере)

На рис. 1 представлена зависимость относительной вязкости растворов МКМ от их концентрации. Из рисунка видно, что увеличение доли ММА звеньев в сополимере приводит ко все более резкому возрастанию вязкости растворов от концентрации. Однако, необходимо отметить, что при высших концентрациях ( $7.5$  и  $10 \cdot g \cdot dm^{-3}$ ) образца МКМ—0.25, относительный рост вязкости несколько уменьшается. Явление столь резкого возрастания вязкости растворов сополимеров с увеличением доли липофильных звеньев в МКМ объясняется, вероятно, возникновением межмолекулярных гидрофобных взаимодействий, приводящих к образованию надмолекулярных образований. Однако, при высоком содержании липофильных звеньев в цепи сополимера увеличивается вероятность возникновения внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий [9], что приводит к образованию более свернутых конформаций макромолекул, и вязкости растворов сополимеров с разным содержанием липофильных звеньев, в результате вышеупомянутых двух противодействующих влияний, при малых концентрациях относительно меньше отличаются.

Непосредственным доказательством изложенных представлений может служить изучение зависимости приведенной вязкости растворов МКМ от концентрации и определение характеристической вязкости, как меры эффективного объема макромолекулярных клубков в растворах. Данные рис. 2 отчетливо показывают, что, в отличие от растворов аполярных полимеров, наклон пря-

Таблица

Характеристическая вязкость  $[\eta]$ , тангенс угла возрастания приведенной вязкости с концентрацией ( $\text{tg } \alpha$ ) и относительные увеличения этих параметров для растворов МКМ

	ПМАК	МКМ—0.05	МКМ—0.10	МКМ—0.15	МКМ—0.20	МКМ—0.25
$[\eta], \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	9.5	10.0	11.1	14.3	12.5	10.3
Относительное увеличение $[\eta]$	—	1.05	1.17	1.50	1.32	1.08
$\text{tg } \alpha$	32	32	72	108	80	64
Относительное увеличение $\text{tg } \alpha$	—	1.00	2.25	3.37	2.50	2.00

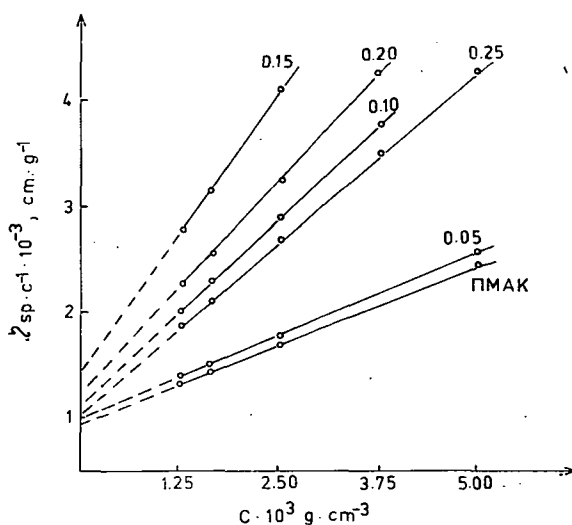


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ( $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$ ) растворов МКМ от концентрации при изоионном разбавлении (цифры на прямых соответствуют доле MMA звеньев в сополимере)

мых зависимости  $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$  от  $C$ , довольно значительный, что свидетельствует о резком нарастании межмолекулярных взаимодействий с ростом концентрации. В таблице представлены полученные экспериментальные данные по характеристической вязкости растворов МКМ и тангенсы углов наклона прямых зависимости приведенной вязкости от концентрации при изоионном разбавлении растворами  $\text{NaCl}$ . С увеличением доли MMA звеньев в сополимере до 0.15 увеличивается тангенс угла наклона, а также возрастает характеристическая вязкость, т.е. удельный объем макромолекулярных клубков, но при при отно-

сительно высоких содержаниях липофильных звеньев (0.20 и 0.25) снова наблюдается некоторое уменьшение рассматриваемых величин. Происходящие изменения количественно наиболее ярко отражаются представленными в таблице относительными (по отношению к полиметакриловой кислоте) увеличениями значений характеристической вязкости и тангенса угла наклона зависимости  $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$  от  $C$ .

Физический смысл наблюдаемых явлений сводится, по-видимому, в основном к тому, что с увеличением доли MMA звеньев до 0.15 в сополимере преобладающую роль играют межмолекулярные взаимодействия при исследуемых концентрациях, а при более высоких содержаниях MMA начинают играть все большую роль внутримолекулярные взаимодействия.

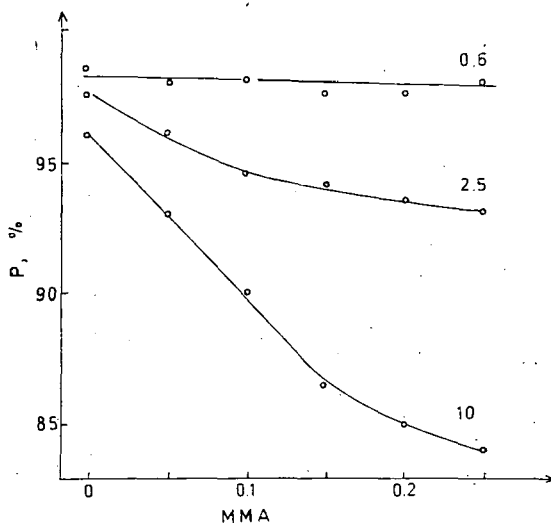


Рис. 3. Зависимость выхода ПММА в гранулах от доли MMA звеньев в МКМ как стабилизатора (цифры на кривых соответствуют концентрациям,  $g \cdot dm^{-3}$ ).

Для выяснения роли липофильных звеньев на стабилизирующее действие растворов МКМ, нами были проведены суспензионные полимеризации в присутствии растворов всех полученных образцов в широком интервале концентраций. На рис. 3 представлены данные по выходу гранульного полиметилметакрилата (ПММА) в зависимости от доли липофильных звеньев в цепи стабилизатора. В результате относительно трудной воспроизводимости данных, получаемых при суспензионной полимеризации, нами в дальнейшем представляются средние величины, рассчитанные на основании не менее чем пяти опытов. Как видно из данных рис. 3, с увеличением доли липофильных звеньев в цепи стабилизатора уменьшается выход полимера в гранулах. При этом, уменьшение выхода, т. е. возрастание доли полимерных частиц, обладающих коллоидными размерами [7, 19], тем значительнее, чем выше концентрация раствора применяемого стабилизатора. Несомненно, что возникающие липо-

фильные группировки в макромолекулах и в надмолекулярных образованиях МКМ создают благоприятные условия для прохождения реакции полимеризации по механизму аналогичному с мицеллярным, имеющему место при применении мылоподобных эмульгаторов.

Полная картина эффективности стабилизации полимеризующейся эмульсии ММА растворами МКМ представлена на рис. 4. Полученная сложная зависимость эффективности стаби-

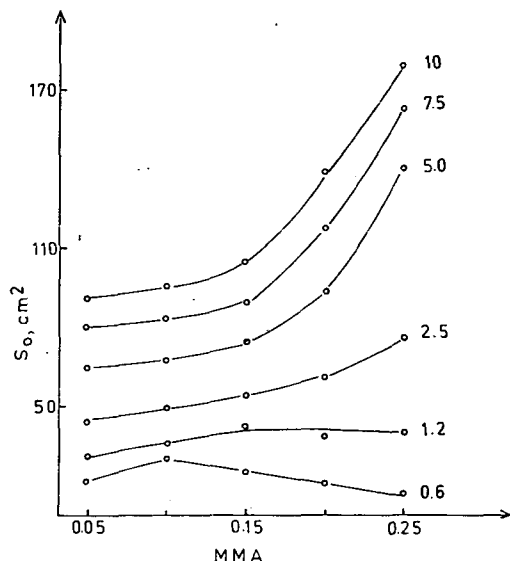


Рис. 4. Зависимость эффективности стабилизации ( $S_0$ ) от доли ММА звеньев в МКМ как стабилизатора (цифры на кривых соответствуют концентрациям,  $g \cdot dm^{-3}$ ).

ной мере гибкость цепей, но с возрастанием доли липофильных участков (0.15—0.25), гидрофобные связи начинают тормозить свободное вращение звеньев и, несмотря на возрастающую адсорбционную способность макромолекул, эффективность стабилизации снижается.

С увеличением концентрации растворов МКМ, над внутримолекулярными взаимодействиями начинают преобладать межмолекулярные, образуется больше надмолекулярных образований и больших размеров, что значительно улучшает стабилизацию полимеризующейся эмульсии. Однако, необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что при весьма высоких вязкостях дисперсионной среды (при концентрациях превышающих  $10g \cdot dm^{-3}$ , липофильной доли 0.15 и выше) появляются затруднения гидродинамического характера. По этой причине может происходить некоторое замедление роста величины эффективности стабилизации уже при концентрациях превышающих  $5.0 g \cdot dm^{-3}$  (рис. 4).

Дифференциальные кривые распределения гранул ПММА, полученных при концентрации  $10g \cdot dm^{-3}$  стабилизаторов с различной долей липофиль-

зисности стабилизации от доли липофильных звеньев при разных концентрациях растворов МКМ, нетрудно объяснить с точки зрения развитых нами представлений [20—23] о роли конформационных состояний и гибкости цепей макромолекул полиэлектролитных стабилизаторов в растворах.

При весьма низкой концентрации ( $0.6 g \cdot dm^{-3}$ ) и применяемой степени нейтрализации растворов МКМ равной 0.2, степень ионизации карбоксильных групп довольно значительна. Увеличение доли липофильных участков цепей способствует адсорбции макромолекул стабилизатора на каплях мономера и мономерно-полимерных частиц. Относительно меньшее значение внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий при невысокой доле липофильных звеньев (0.05 и 0.10) сначала не снижает в значитель-

ных звеньев, представлены на рис. 5. Гранулометрическое распределение частиц по размеру показывает смещение максимума распределения в сторону уменьшения диаметров с увеличением липофильной доли, однако, как это уже отмечалось нами ранее [12], достаточно обоснованных количественных выводов относительно стабилизирующего действия на их основании сделать трудно.

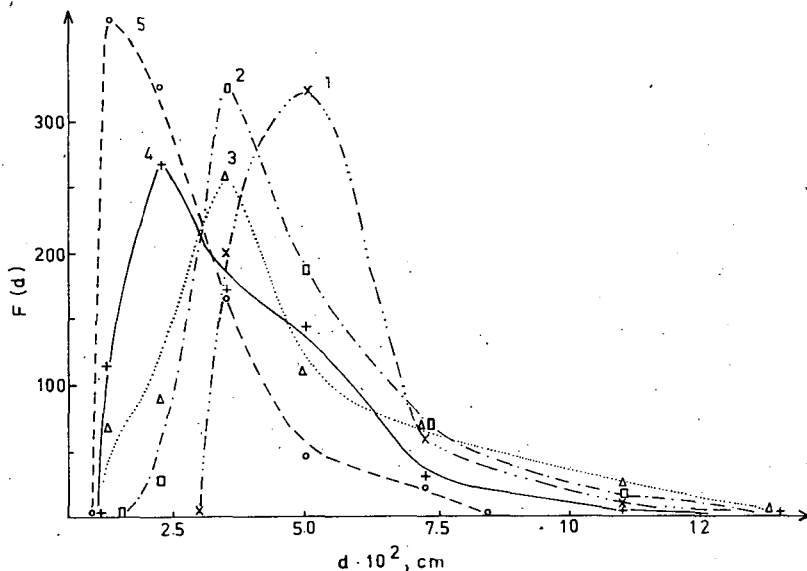


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения гранул суспензионного ПММА, полученных в присутствии МКМ (концентрации  $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) с разной долей MMA звеньев:

1—0.05, 2—0.10, 3—0.15, 4—0.20, 5—0.25.

Из приведенных данных работы следует, что увеличение доли MMA звеньев в сополимере МКМ, по-видимому, вследствие повышения адсорбционной способности и конформационных изменений макромолекул, улучшает стабилизирующее действие сополимеров в исследованной области гидрофильно-липофильного баланса и концентраций растворов стабилизаторов. Для достижения требуемого распределения мономерных частиц по размеру, необходимо соответственно подобрать концентрацию и гидрофильно-липофильный баланс применяемого стабилизатора.

\*\*\*

Автор выражает благодарность С. Н. Колточихиной за участие в выполнении экспериментальной части работы.

## Литература

- [1] *Елисеева, В. И., С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, А. В. Лебедев*: Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, «Химия», Москва, 1976.
- [2] *Trommsdorf, E., C. E. Schildknecht*: High Polymers, vol. 10, Intersci. Publ., New York—London, 1956.
- [3] *Houwink, R., A. J. Staverman*: Chemie und Technologie der Kunststoffe B. 2. Akad. Verl. Leipzig 1963.
- [4] *Wenning, H.*: Kolloid-Z. und Z. Polymere **182**, 60 (1962).
- [5] *Gerspacher, P.*: Diss. Dokt. ETH, Juris Verl. Zürich, 1963.
- [6] *Winslow, F. H., W. Matreyek*: Ind. Eng. Chem. **43**, 1108 (1951).
- [7] *Hopff, H., E. Lutz*: Kunst. Plast. **5**, 341 (1958).
- [8] *Leyte, J. C., M. Mandel*: J. Polymer Sci. **A2**, 1879 (1964).
- [9] *Моравец, Г.*: Макромолекулы в растворе, «Мир», Москва, 1967.
- [10] *Цветков, В. Н., В. Е. Эскин, С. Я. Френкель*: Структура макромолекул в растворах, «Наука», Москва, 1964. ст. 194.
- [11] *Юрженко, А. И., И. А. Андор, Н. Н. Заяц*: Коллоидн. ж. **30**, 455 (1968).
- [12] *Андор, J.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **19**, 115 (1973).
- [13] *Wenning, H.*: Kunst. Plast. **5**, 328 (1958).
- [14] *Hohenstein, W. P., H. Mark*: High Molecular Weight Organic Compounds, vol. 6, Intersci. Publ. New York, 1949.
- [15] *Trommsdorf, E.*: Makromol. Chem. **13**, 76 (1954).
- [16] *Karásek, B.*: Chemicke listy **55**, 673 (1961).
- [17] *Юрженко, А. И., И. А. Андор*: Коллоидн. ж. **32**, 130 (1970).
- [18] *Андор, J., А. Е. Шамракова*: Acta Phys. et Chem. Szeged **19**, 305 (1973).
- [19] *Андор, J., А. Е. Шамракова, А. I. Jurzhenko*: Acta Phys. et Chem. Szeged **18**, 245 (1972).
- [20] *Юрженко, А. И., И. А. Андор*: Докл. АН СССР **181**, 658 (1968).
- [21] *Андор, И. А., А. И. Юрженко*: В сборн. Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», Киев, 1970. ст. 30.
- [22] *Андор, И. А., А. И. Юрженко, А. Э. Шамракова*: Коллоидн. ж. **32**, 644 (1970).
- [23] *Андор, И. А., А. И. Юрженко*: Коллоидн. ж. **33**, 492 (1971).

THE INFLUENCE OF THE RATIO OF THE LIPOPHILIC PARTS ON  
THE STABILIZATION EFFECTS OF METHACRYLIC ACID—METHYL  
METHACRYLATE STATISTICAL COPOLYMERS IN SUSPENSION  
POLYMERIZATION

J. A. Andor

The statistical copolymers of methacrylic acid and methyl methacrylate with lipophilic part ratios of 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 and 0.25 were synthesized. The viscosity properties of solutions of the synthesized copolymers were investigated and were correlated to the yield of polymer and to the stabilization effects for polymerized emulsions of methyl methacrylate. On the basis of the experimental data the influences of inter- and intramolecular hydrophobic interactions on the stabilization effects of the copolymer solutions in suspension polymerization were discussed.