

І.Б. Собечко, В.А. Волошинець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ЕМУЛЬСІЙНИЙ ПОЛІМЕР МЕТИЛАКРИЛАТУ, МОДИФІКОВАНИЙ ДИБУТИЛМАЛЕЇНАТОМ

© Собечко І.Б., Волошинець В.А., 2008

Синтезовано акрилові дисперсії, модифіковані дибутілмалеїнатом. Встановлено вплив естеру на колоїдні властивості дисперсій та фізико-хімічні і фізико-механічні властивості плівок, отриманих з них.

The acrylic dispersions modified by dibutylmaleate are synthesized. The effect of ester on colloidal properties of dispersions and physico-chemical and physico-mechanical properties of films, obtained from dispersions are determined.

Постановка проблеми. Акрилові полімери застосовуються у будівельній, паперовій, шкіргалантерейній галузях народного господарства для нанесення покриттів, формування плівок, зв'язування неорганічних наповнювачів. Тому актуальною залишається задача створення модифікованих акрилових полімерів для розширення асортименту та галузей застосування.

Аналіз досліджень та публікацій. Під час літературних пошуків способів модифікації встановлено, що найпоширенішим способом модифікації є кополімеризація промислових мономерів з модифікувальними. Акрилові полімери модифікують ненасиченими одноосновними кислотами, їхніми моно- та диестерами [1, 2]. Це дає змогу розширити асортимент акрилових полімерів та надати їм спеціальних властивостей.

У попередніх дослідженнях [3, 4] модифікувальним комономером слугувала малеїнова кислота (МК), вона не вступає у реакції гомополімеризації, [5] але має поріг коагуляції, який незалежно від способу синтезу полімерних дисперсій становить 1,5 % від вмісту мономерної суміші. Введення карбоксильних груп у макромолекули акрилових дисперсій регулює їхні реологічні характеристики та істотно впливає на адгезійні, фізико-механічні, фізико-хімічні властивості плівок, отриманих з них. Але залишається нез'ясованим питання впливу естерів МК на властивості акрилових полімерних дисперсій. Як відомо [6], моноестери МК є нестійкими сполуками, тому для модифікації акрилатів було вибрано диестери, а саме дибутілмалеїнат.

Мета роботи. Використати дибутілмалеїнат для гідрофобізації поліметилакрилату, синтезувати модифікований полімер та дослідити фізико-хімічні та фізико-механічні властивості синтезованого кополімеру.

Експериментальна частина. Одним із промислових акрилових мономерів, що застосовують для одержання дисперсій, є метилакрилат (МА). Цей мономер є найполярнішим серед естерів акрилового ряду, його полімеризація в емульсії відбуватися за двома механізмами [1, 7], а саме за механізмом гомогенної нуклеації та у полімерно-мономерних частинках (ПМЧ), тому він був вибраний як базовий мономер для кополімеризації з дибутілмалеїнатом (ДБМ) в емульсії.

Емульсійну полімеризацію МА з ДБМ виконували згідно з методикою [1, 7], дозуючи передемульсію у частину водної фази. Співвідношення водна фаза : мономер становила 1,5:1. Ініціатором емульсійної полімеризації слугував персульфат амонію у кількості 1 % від маси мономерів, емульгатором САФ 9 – 10 виробництва Івано-Франківської фірми “Барва” у кількості 6 % від маси мономерів. Полімеризацію здійснювали за температури 70 ± 1 °C у тригорлій колбі, оснащений зворотними холодильниками та мішалкою. Вихід дисперсії досягав 89–99 %. Втрати пов'язані з наявністю коагуляту на стінках колби, мішалки, термометра.

Згідно з отриманими результатами встановлено, що збільшення кількості гідрофобного комономера стабілізує систему та дає змогу наблизити сухий залишок до теоретичних 40 % (мас.).

Таблиця 1

Характеристики емульсійних кополімерів МА з ДБМ

Вміст модифікувального комономера, %	Сухий залишок синтезованих дисперсій, %	d, нм	[η]
0	39,8±3,8	120	1,68
2	38,2±5,4	166	1,04
4	39,7±3,2	175	1,10
6	40,2±4,6	190 – 200	1,24

Це пов'язано з появою у системі гідрофобнішого комономера, за наявності якого утворені частинки адсорбують увесь емульгатор, а дисперсія формується в результаті поступової флокуляції первинних частинок, які утворюються на початку полімеризації [7, 8]. Отже, стійкість системи під час кополімеризації збільшується.

Характеристична в'язкість синтезованих кополімерів у бензолі є меншою, ніж у ПМА, і зі зростанням вмісту ДБМ простежується тенденція до її збільшення (табл.1). Такий вплив може бути зумовлений зменшенням розмірів макромолекулярного клубка кополімерів у розчині бензолу внаслідок підсилення внутрішньомолекулярних взаємодій між ланками дибутилмалеїнату. Не виключене і зменшення характеристичної в'язкості кополімерів внаслідок зменшення молекулярної маси за рахунок передавання ланцюга через спиртові замісники в ДБМ.

Діаметр частинок (табл.1) збільшується із зростанням вмісту ДБМ, це пов'язано з наявністю гідрофобніших молекул ДБМ, які зосереджені в об'ємі ПМЧ і не беруть участі у формуванні міжфазної поверхні. Адже під час полімеризації гідрофобних полімерів ПМЧ захищена емульгатором з моменту виникнення, швидкість росту поверхні розділу є невисокою і створюються умови для досягнення адсорбційної рівноваги за кількістю утворених ПМЧ, що призупиняє їхню флокуляцію до глибоких стадій полімеризації.

Під час вивчення стійкості кополімерних дисперсій до дії електроліту використовували розчини $CaCl_2$, $NaCl$ та $Al_2(SO_4)_3$ з концентрацією 0,015–0,15 моль/л. У всьому діапазоні концентрації електроліту не відбувається коагуляції кополімерних дисперсій незалежно від мономерного складу. Отже, електростатичний фактор не відіграє вирішальної ролі у стабілізації цих колоїдних систем, натомість структурно-механічний фактор забезпечує стабільність отриманих дисперсій [7].

Таблиця 2

Вплив ДБМ на фізико-механічні властивості плівок

№ з/п	Кількість ДБМ у кополімерній плівці, %	Відносне видовження, $\varepsilon \cdot 10^{-2}$ %	Міцність на розрив, МПа	Водопоглинання плівок, %
1	0	5,3	3,5	58,6
2	2	7,0	3,5	34,5
3	4	8,0	3,9	34,9
4	6	7,8	3,4	29,9

З синтезованих дисперсій методом поливу на скляні кювети отримували плівки, в яких досліджували фізико-механічні та фізико-хімічні характеристики за відомими методиками [9]. Встановлено, що ДБМ мало впливає на фізико-механічні властивості кополімерних плівок з МА. Так, еластичність плівок дещо збільшується, а міцність практично не змінюється із збільшенням вмісту ДБМ (табл. 2). Водонерозчинність ДБМ визначає його полімеризацію виключно у ПМЧ, тобто застосування цього мономера не впливає на склад та будову міжфазної поверхні, відповідно і вплив цього мономера на фізико-механічні властивості плівок є мінімальним. Наявність двох бутильних спиртових залишків у молекулі ДБМ зумовлює його деяку пластифікувальну дію [10] і сприяє підвищенню еластичності.

Порівнюючи вплив ДБМ та малеїнової кислоти (МК) [3] на фізико-механічні властивості плівок, можна відзначити подібний характер залежностей з максимумом в області 1–2 %, але МК істотніше впливає на міцність плівок. Так, максимальні значення міцності кополімерів МА-МК більш ніж удвічі вищі за міцність плівки ПМА. Оскільки ДБМ повністю перебуває в органічній фазі, і практично не впливає на будову та властивості поверхневого шару, то з отриманих даних випливає, що модифікація поверхні карбоксильними групами є значно ефективнішим інструментом впливу на фізико-механічні властивості плівок, одержані з акрилатних дисперсій. Карбоксильні групи внаслідок виникнення водневих зв'язків посилюють взаємодифузію полімеру між сусідніми частинками дисперсій. Цей тип взаємодій має значно більший вплив на властивості полімерів, ніж кополімеризація модифікувального мономера виключно у ПМЧ.

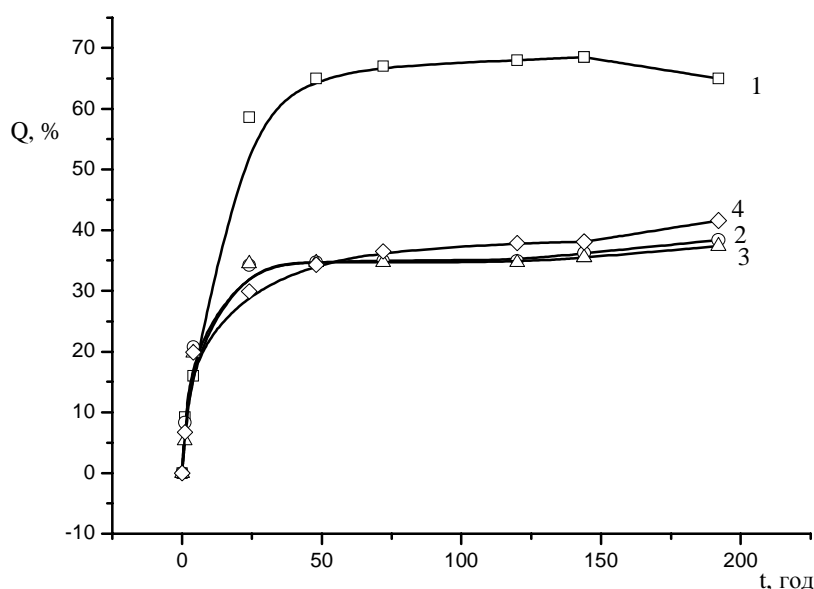


Рис. 1. Залежність водопоглинання кополімерних плівок від часу:
1 – ПМА; 2 – 2,0 % ДБМ; 3 – 4,0 % ДБМ; 4 – 6,0 % ДБМ

Застосування ДБМ загалом зменшує водопоглинання плівок (табл. 2), а кількість модифікувального комономера відіграє другорядну роль за концентрацій 2–6 % (мас.). Внесення ДБМ сприяє гідрофобізації полімеру, підсиленню дисперсійних взаємодій між макромолекулами за спиртовими замісниками в естері МК.

У досліджуваних полімерних емульсійних плівках спостерігається обмежене набрякання (рис. 1) і взаємодія полімерів з розчинниками закінчується або рівноважним станом, або досягненням максимальних значень, після чого спостерігається зменшення набрякання. У першому випадку відбувається виключно сольватація макромолекул, у другому – сольватація та десорбція низькомолекулярних компонентів з полімерної системи [11, 12].

Як відомо, термомеханічний аналіз застосовують для характеристики полімерів, полімерних композицій та щойно синтезованих високомолекулярних сполук. Цей метод дає змогу вивчити структурні та хімічні зміни, які притаманні полімерам і позначаються на їхніх термомеханічних характеристиках. Цей метод аналізу також можна застосовувати для дослідження пластифікувальної дії низькомолекулярних компонентів системи, зокрема пластифікатора, який зумовлює зміну взаємодій між макромолекулами [13]. Адже особливостями емульсійних плівкотвірних полімерів є присутність емульгатора, залишків водорозчинного ініціатора та збереження до певних температур міжфазної поверхні між частинками у плівці [13].

Термомеханічний аналіз емульсійних полімерів МА – ДБМ здійснювали, згідно з методикою [13], на консистометрі Геплера з навантаженням 3 кг. Швидкість нагрівання оливи у термостаті становила 1°C за хвилину.

З термомеханічних досліджень плівок ПМА та МА з ДБМ встановлено, що досліджувані зразки пластифіковані емульгатором, який під час формування плівки розподіляється на поверхні

полімерних частинок. Пластифікувальна дія емульгатора полягає у тому що малі легкорухомі молекули розподіляються у просторі між макроланцюгами та створюють сприятливі умови для сегментальної рухливості полімерних макромолекул. У цьому разі система володітиме вищою деформованістю, ніж неластифікований полімер. За умов виконаного експерименту не можна зробити однозначних висновків про вплив ДБМ на термомеханічні властивості плівок.

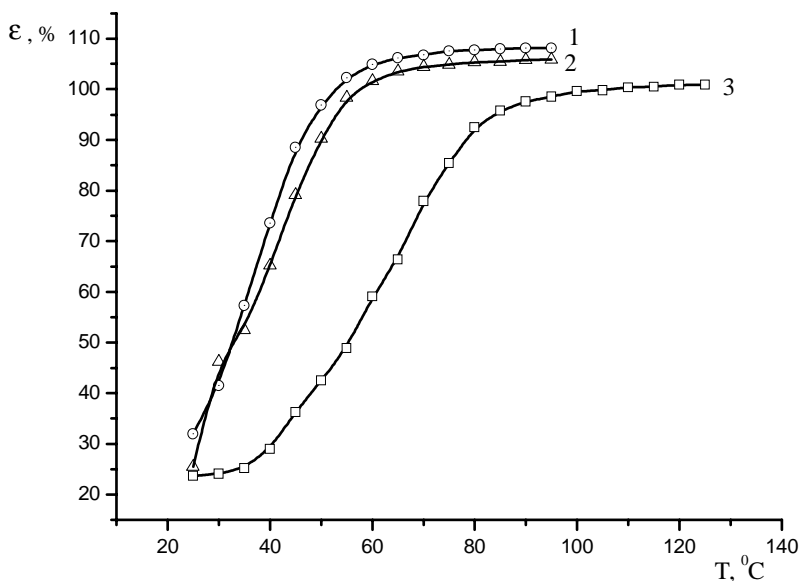


Рис. 2. Термомеханічні криві емальсійного кополімеру МА з ДБМ: 1 – 2 % ДБМ; 2 – 6 % ДБМ; 3 – ПМА

У кополімерах ДБМ з МА (рис. 2) естер підсилює пластифікувальну дію емульгатора внаслідок збільшення кінетичної рухливості макромолекул [13]. Такий вплив ДБМ корелює із зменшенням їхньої характеристичної в'язкості, оскільки досліджені кополімери є полімерами з кінцевими гнучкими ланцюгами, молекулярна маса яких сягає 200 – 2000 тисяч одиниць [7]. Зміщення термомеханічних кривих у бік нижчих температур також зумовлено зниженням молекулярної маси полімерів [13].

Висновок. У результаті емальсійної полімеризації МА з ДБМ синтезовано модифіковані дисперсії, встановлено, що ДБМ стабілізує колоїдну систему. Незначний вплив на фізико-хімічні та фізико-механічні властивості плівок, отриманих з кополімерних дисперсій, пов'язано з полімеризацією ДБМ винятково в ПМЧ.

1. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. – 240 с. 2. Хавкина Б.Л., Рыжов В.Б. Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1985. – Т. 27. – № 12. – С.2577–2582. 3. Собечко І.Б., Волошинець В.А. // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2002. – № 461. – С. 61 – 63. 4. Волошинець В.А., Собечко І.Б., Кочубей В.В. // Пластические массы. – 2005. – № 10. – С. 29 – 31. 5. Olea A.F., Acevedo V. // Journal of Physical chemistry Part B: – 1999 – №103 – P.9306–9313. 6. Осипов Ив. // Журнал русскаго физико-химического общества. – 1888. – Т. 20. – С.254–267. 7. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. – М.: Химия, 1980. – 296 с. 8. Грицкова И.А., Каминский В.А. // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 8. – С.1516–1520. 9. Практикум по физической химии. Учеб пособие для ВУЗов. Изд. 3-е перер. и доп. // Бурмистрова О.В., Каранетьянц М.Х., Каретников Г.С., Кудряшов И.В., Киселева Е.В., Старостенко Е.П., Стрельцов И.С., Хачатурян О.Б. / Под. ред. С.В. Горбачова. – М.: Высшая школа, 1974. – 496с. 10. Gina – Gabriela Vumbu, Cornelia Vasil, Gabrielle Charlotte Chitanu, Georgios Staicos // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2005. – Vol. 206, № 5. – P.540–546. 11. Тугов И.И., Кострыкина. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989. – 432 с. 12. Тхір І.Г., Гуменецький Т.В. Фізико-хімія полімерів– Львів.: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2005. – 240 с. 13. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 263 с.