

678.744

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СВОЙСТВА ФРАКЦИЙ

*В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, О. А. Исхаков,
В. М. Лучкина*

Полиметилметакрилат (ПММА) является одним из наиболее распространенных полимерных продуктов, но в некоторых случаях ряд свойств его желательно модифицировать. Проще всего это достигается путем сополимеризации метилметакрилата с соответствующими непредельными соединениями. Для увеличения поверхностной твердости изделий и повышения температуры стеклования в качестве второго компонента используют, как правило, полярное непредельное соединение. Сильное влияние на многие свойства сополимера может оказывать введение в состав его макромолекул солей металлов [1]. Обычно с введением непредельных солей металлов в реакционную смесь существенно изменяется кинетика сополимеризации, и конечный продукт обладает рядом новых свойств.

Одной из основных причин изменения свойств полимеров в массе является изменение физических и химических характеристик макромолекул. Поэтому весьма актуальны исследования свойств макромолекул сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК). Анализ основных физических величин, характеризующих макромолекулы в растворе для сополимеров различных составов, позволит получить ценные сведения о закономерностях изменения этих величин в связи с изменением химического состава сополимера. В данной работе был подвергнут фракционированию сополимер состава 92,6% MMA; 7,4% MAK (концентрации весовые) с очень малой добавкой литиевой соли MAK. Литиевая соль вводилась с функцией «меченых атомов». Полученные фракции были подвергнуты исследованию методами светорассеяния и вискозиметрии.

Получение сополимера. Методика исследования

Получение сополимера MMA и MAK перед полимеризацией подвергали двукратной перегонке под вакуумом. Метакрилат лития получали из ацетата лития. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азоизомасляной кислоты (0,06% от веса MMA). Реакционная смесь содержала: 9,75% MAK; 90,20% MMA и 0,05% метакрилата лития. Полимеризацию проводили при 45° в течение 40 час. Сополимер осаждали избытком метанола. Его отфильтровывали и очищали двукратным переосаждением из ацетонового раствора избытком гептана, после чего сополимер высушивали под вакуумом до постоянного веса. Вес сополимера составлял 8% от веса реакционной смеси. Пробу из смеси после удаления сополимера высушивали при 70°. Продукт выпаривания обозначим через (A).

Фракционирование. В качестве растворителя для сополимера испытывали ацетон, диметилформамид и смесь четыреххлористого углерода с метанолом, а в качестве осадителя — гептан, гексан, бензин и их смеси. В дальнейшем фракционирование сополимера осуществляли из ацетонового раствора смесью гексан — дихлорэтан в отношении 2 : 1 (по весу). Фракционирование вели при $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$ из единопрочного раствора методом дробного осаждения. Выделенные фракции подвергали переосаждению избытком гептана. Фракции высушивали до постоянного веса в вакууме.

Было получено 11 фракций сополимера, причем ввиду загрязненности первая фракция была исключена из последующих анализов.

Анализ фракций сополимера. Содержание кислотных групп определяли титрованием 0,5%-ного раствора сополимера в ацетоне спиртовым раствором едкого калия. Титрование проводили при 35° и титре щелочи $T = 0,00340 \text{ г/мл}$.

Если Q — количество щелочи в граммах, V_2 — число миллилитров KOH, пошедшее на титрование данной навески, а V_1 — число миллилитров, пошедшее на контрольный титр, то

$$Q = T(V_2 - V_1).$$

Содержание MAK (в весовых процентах) в сополимере определяли по формул

$$x = \frac{Q \cdot 86}{56 \cdot a},$$

где a — навеска сополимера, 86 — молекулярный вес MAK и 56 — молекулярный вес KOH.

Концентрация MAK в восьми из десяти исследованных фракций оказалась одинаковой и равной 7,4% (по весу).

Две фракции с содержанием MAK, отличным от 7,4%, дальнейшим исследованием не подвергали.

Сополимер содержал литий около 0,003% (исходя из расчета к составу всей реакционной смеси) и поэтому мы ограничились качественным анализом всех восьми фракций на литий. Анализ проводили на стеклянном спектроскопе с дуговым источником возбуждения. Для всех образцов были хорошо видны линии 610 мкм и 670,7 мкм, которые являются характерными для лития. Анализ (A) на литий дал положительный результат.

Экспериментальные данные

Измерения вязкости. Измерения вязкости производили в вискозиметре Рафикича [2] при $20 \pm 0,05^\circ$. Диаметр капилляра 0,5 мм.

Начальная концентрация растворов была равна 1%, последующие концентрации получали разбавлением. Данные о вязкости приведены на рис. 1.

Измерения светодисперсии. Работа проводилась на установке конструкции Цветкова — Сказки [3]. Очистка растворов с помощью фильтра № 4, рекомендованная в работе [4], не дала удовлетворительных результатов. Достаточную степень очистки растворов обеспечивали с помощью центрифуги типа ВД-2. Раствор находился в поле ускорения 3200 g (здесь g — ускорение свободного падения) и центрифугировался в течение 100 мин. После калибровки установки строили градуированную кривую рассеяния под различными углами для низкомолекулярного раствора полистирола в бензоле. Кривая практически совпала с теоретической.

Понижение концентрации сополимера достигали разбавлением раствора в кювете. Объем введенного растворителя определяли с помощью взвешивания. Первичную концентрацию сополимера определяли двояко: по навеске сополимера, использованного для получения раствора, или по остатку, образующемуся в результате выпаривания раствора. Молекулярные веса определяли экстраполяцией концентрационной зависимости

$$\frac{H_c}{R''_{90^\circ}} = \frac{1}{M \cdot \Phi(90^\circ; \bar{\lambda}^2/\lambda_1^2)} + 2A_2c$$

к бесконечному разбавлению ($c = 0$).

Здесь

$$H = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot n^2 (\Delta n/\Delta c)^2}{N_0 \cdot \lambda_1^4},$$

где N_0 — число Авагадро; $\lambda_1 = 5461 \text{ \AA}$ — длина волны падающего света; $n = 1,395$ — показатель преломления ацетона; $\Phi(90^\circ; \bar{\lambda}^2/\lambda_1^2)$ — фактор, характеризующий интерференцию света от макромолекулы; A_2 — второй вириальный коэффициент; $(\bar{\lambda}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы; M — молекулярный вес и $\Delta n/\Delta c = 0,128$ — градиент показателя преломления раствора.

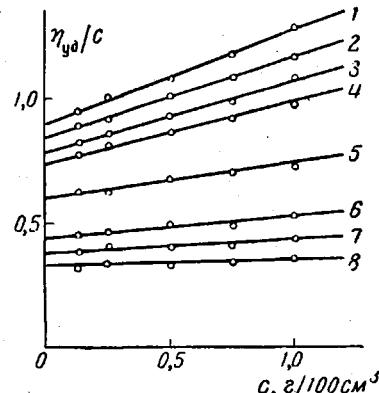


Рис. 1. Зависимость числа вязкости (η_{ud}/c) от концентрации для фракций сополимера в ацетоне (1—8 — номера фракций)

Мы определяли $\Delta n/\Delta c$ экстраполяцией $n_s - n_0$ для четырех концентраций сополимера к $c = 0$. Здесь n_s — показатель преломления раствора концентрации c .

Зависимости Hc/R''_{90° от c для всех фракций и для нефракционированного образца приведены на рис. 2.

Для нахождения фактора интерференции строили зависимость $1/(z-1)$ от концентрации и экстраполяцией к $c = 0$ получали

$$[z] = \frac{\Phi(45^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)}{\Phi(135^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)}.$$

Здесь $z = R''_{45^\circ}/R''_{135^\circ}$, т. е. характеризует асимметрию рассеяния полимерных молекул. Практически определяли асимметрию раствора z' и от нее переходили к z по зависимостям, приводимым в работе [4].

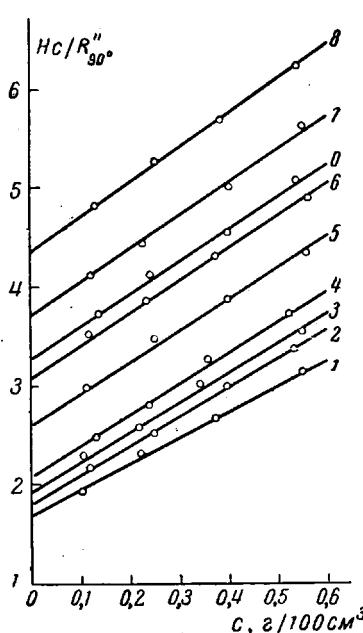


Рис. 2. Зависимость Hc/R''_{90° от концентрации для сополимера в ацетоне (1—8 — номера фракций; 0 — нефракционированный образец)

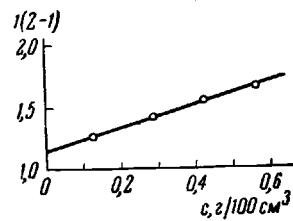


Рис. 3. Зависимость $1/(z-1)$ от концентрации для третьей фракции сополимера (растворитель — ацетон)

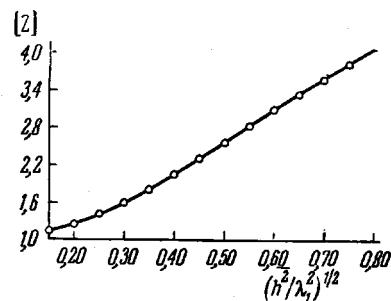


Рис. 4. Теоретическая зависимость $[z]$ от $(\bar{h}^2/\lambda_1^2)^{1/2}$

Светорассеяние в растворах фракций сополимера

№ фракций	$M' \cdot 10^{-4}$	$[z]$	$(1/\Phi) \left(90^\circ; \frac{\bar{h}^2}{\lambda_1^2} \right)$	$M \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^{-4}$
0	0,305	1,35	1,25	0,390	1,62
1	0,591	1,97	1,78	1,050	1,29
2	0,550	1,93	1,72	0,946	1,48
3	0,520	1,85	1,67	0,871	1,50
4	0,488	1,77	1,60	0,781	1,54
5	0,400	1,60	1,45	0,580	1,60
6	0,310	1,31	1,21	0,375	1,62
7	0,265	1,25	1,16	0,307	1,64
8	0,228	1,22	1,14	0,260	1,65

В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость $1/(z - 1)$ от \bar{h}^2/λ_1^2 для третьей фракции сополимера. От $[z]$ переходили к нахождению (\bar{h}^2/λ_1^2) . Для этого с помощью семизначных таблиц логарифмов Вега строили теоретическую зависимость [6]

$$z = \frac{\sin^4 135^\circ / 2}{\sin^4 45^\circ / 2} \cdot \frac{(e^{-\alpha} + \alpha - 1)}{(e^{-\beta} + \beta - 1)},$$

где

$$\alpha = \frac{8\pi^2}{3} \sin^2 \frac{45^\circ}{2} \cdot \frac{\bar{h}^2}{\lambda_1^2},$$

$$\beta = \frac{8\pi^2}{3} \sin^2 \frac{135^\circ}{2} \cdot \frac{\bar{h}^2}{\lambda_1^2}$$

для заданных значений $(\bar{h}^2/\lambda_1^2)^{1/2}$.

Данные приведены на рис. 4. Из рис. 4 по найденному из экспериментальных значений $[z]$ находили $(\bar{h}^2/\lambda_1^2)^{1/2}$ и, подставляя это выражение в формулу $\Phi(90^\circ; \bar{h}^2/\lambda_1^2)$ [6], определяли фактор интерференции. Наиболее интересные данные по светорассеянию собраны в таблицу.

Здесь M' — молекулярный вес полимера без учета фактора интерференции. Рис. 5 в двойном логарифмическом масштабе описывает зависимость характеристической вязкости от величины молекулярного веса (растворитель — ацетон).

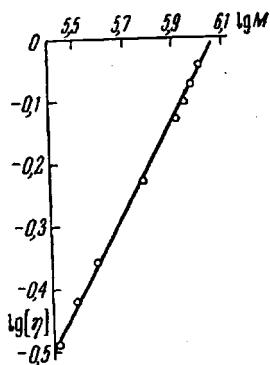


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости сополимера от величины молекулярного веса (растворитель — ацетон)

Обсуждение результатов

В работе [1] было показано, что при растворении сополимера, полученного сополимеризацией метилметакрилата, метакриловой кислоты и метакриловой соли, соль не выпадает в осадок. В той же работе путем действия химических реагентов на поверхность блока было установлено, что соль МАК не отмывается с поверхности блока. Из этих фактов был сделан вывод, что метакриловая соль металла входит в состав макромолекулы сополимера. Эти доказательства не являлись убедительными. Для уточнения подтверждения этих выводов мы ввели в полимеризующуюся смесь МАК — ММА ничтожные количества метакриловой соли лития (порядка одной молекулы на 2000 молекул ММА). Это может существенно изменить кинетику сополимеризации, но такая небольшая добавка нового компонента не должна заметным образом отразиться на основных характеристиках макромолекул в растворе. Вискозиметрические данные и данные о светорассеянии с большой точностью приемлемы для двойного сополимера 7,4% МАК и 92,6% ММА.

В то же время из данных о спектральном анализе фракций следует, что литиевая соль МАК входит в состав макромолекул сополимера. Восемь из десяти фракций имели одинаковую кислотность, а следовательно, в условиях начальной стадии сополимеризации система не обнаруживает заметной склонности к гомополимеризации.

В ацетоне зависимость числа вязкости и $R''_{45^\circ}/R''_{15^\circ}$ от концентрации для сополимера 92,6% ММА и 7,4% МАК не имеет аномалий, характерной для полиэлектролитов. Объяснение этому следует искать не только

в малой концентрации звеньев МАК в сополимере, но также и в том, что полиметакриловая кислота не растворяется в ацетоне.

Из рис. 5 находим коэффициенты K и a в уравнении Штаудингера — Марка для сополимера в ацетоне

$$K = 3,4 \cdot 10^{-5}; a = 0,74.$$

Тенденцию A_2 к увеличению с возрастанием номера фракции можно объяснить относительным улучшением растворимости фракций с понижением молекулярного веса.

Для исследования полидисперсности образца найдено отношение средневесового молекулярного веса (из данных о светорассеянии нефракционированного сополимера) к средневязкостному молекулярному весу (по найденным K и a). Это отношение равно 1,03. Оно очень большой полидисперсности говорит и отношение молекулярных весов крайних фракций, равное 4. Этот факт, по-видимому, можно объяснить небольшой концентрацией инициатора.

Выводы

1. Найдено, что ацетон является хорошим растворителем, а смесь гексана с дихлорэтаном хорошим осадителем при фракционировании методом дробного осаждения сополимера MMA-МАК.

2. При введении метакрилата лития в систему MMA-МАК сополимеризация идет с образованием тройного сополимера.

3. Показано, что в интервале концентрации 0,1—1% сополимер состава 92,6% MMA и 7,4% МАК в ацетоне не обнаруживает аномалий, характерной для полиэлектролитов.

4. Для сополимера 92,6% MMA и 7,4% МАК найдены константы K и a в уравнении Штаудингера — Марка.

5. В исследованных условиях проведения реакции сополимеризации получаемые сополимеры не обладают высокой полидисперсностью.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
5 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, Диссертация, КХТИ, 1950.
2. С. Р. Рафикова, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
3. В. Н. Цветков, В. С. Сказака, Ж. общей химии, 7, 808, 1959.
4. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теорет. физики, 26, 351, 1954.
5. Э. Фрисман, В. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, 18, 126, 1948.
6. В. Н. Zimm, J. Polymer Sci., 16, 351, 1953.

FRACTIONATION OF METHYLMETHACRYLATE-METHACRYLIC ACID COPOLYMER AND A STUDY OF THE FRACTIONS IN SOLUTION

V. A. Myagchenkov, E. V. Kuznetsov, O. A. Iskhakov, V. M. Lichkina

Summary

A method has been developed for fractionating a methacrylic acid (7.4%) — methyl methacrylate (92.6%) copolymer. It has been shown that on addition of lithium methacrylate to the polymerizing mixtures the reaction proceeds with the formation of a tertiary copolymer. Over the range of copolymer concentration 0.1 — lg 100 ml (solvent — acetone) no anomalies characteristic of polyelectrolytes were observed with respect to the viscosity index and $H c/R_{90^\circ}$ as function of concentration were found. The constants K and a of the Staudinger — Mark equation for a copolymer of the given composition in acetone have been determined.