

# VPLYV OBSAHU KOPOLYMERIZOVANÉHO METYLAKRYLÁTU NA VLASTNOSTI EMULZNE PRIPRAVENÝCH KOPOLYMÉROV NA BÁZI STYRÉNU

**Peter Boháčik<sup>1</sup>, Jana Machotová<sup>1</sup>, Štěpán Podzimek<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Ústav chemie a technológie makromolekulárných látok, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, Pardubice tel:608643559, email:peter.bohacik@student.upce.cz.*

<sup>2</sup>*Synpo a.s, S.K. Neumana 1316, 532 07, Pardubice*

## **Abstrakt**

Práca je zameraná na možnosť použitia frakcionácie tokom v asymetrickom tokovom poli (A4F) v spojení s viacuhlovým rozptylom svetla (MALS) pre charakterizáciu kopolymérov založených na metylakryláte (MA) a styréne (St) pripravených emulznou polymerizáciou. Efekt obsahu MA komonoméru na distribúciu molekulovej hmotnosti a vetvenie styrénových kopolymérov bol študovaný pomocou A4F-MALS v tetrahydrofuráne (THF) ako rozpúšťadla. Bolo zistené, že rastúci obsah metylakrylátu vedie k rastu molekulovej hmotnosti, polydisperzity a vetvenia v dôsledku prenosu radikálu na polymér.

**Kľúčové slová:** A4F-MALS - emulzná polymerizácia – kopolymerizácia.

## **Úvod**

Emulzná polymerizácia je špeciálny prípad radikálovej polymerizácie. Produktom tohoto typu polymerizácie je latex, je to vodná disperzia guľovitých častíc polyméru o veľkosti v stovkách nanometrov. Latexové častice sú v disperzii stabilizované emulgátormi, alebo ochrannými koloidmi, ktoré sú adsorbované na povrchu [1]. Emulzná polymerizácia dáva možnosť získať polyméry v širokom rozmedzí molekulových hmotností, má vysokú polymerizačnú rýchlosť, dobrý odvod tepla a nízku reakčnú teplotu. Viskozita latexov je pri vysokých koncentráciách nízka a nezávislá na relatívnej molekulovej hmotnosti [2].

Metóda A4F-MALS je nazývaná frakcionácia tokom v asymetrickom tokovom poli v spojení s viac uhlovým rozptylom svetla MALS. Separácia prebieha v prázdnom hermeticky uzavretom priestore. V horizontálnom smere preteká kanálom mobilná fáza s laminárnym prúdením. Pozdĺžny tok je chanel flow [3]. Po aplikácii poľa častice migrujú do rôznej vzdialenosti od stien kanála, a odtiaľ sú unášané rôznymi rýchlosťami daným parabolickým profilom toku. Tento kolmý tok sa nazýva cross-flow. Častice sú separované podľa ich hydrodynamického priemeru. Nastreknutá separovaná vzorka častíc alebo makromolekúl je pod vplyvom cross-flow transportovaná k spodnej stene, ktorá sa nazýva akumulácia stena. Proti cross-flow pôsobí spätná difúzia makromolekúl. Po ustálení rovnováhy medzi silami ktoré pôsobia, sú makromolekuly umiestnené v rôznych vzdialenostiach od akumulácie steny. Pozdĺžnym tokom sú transportované rôznou rýchlosťou von s kanálu [4].

## **Materiál a metódy**

Bola pripravená modelová rada akrylátových latexov o rôznych pomeroch MA, St s prídavkom kyseliny akrylovej (KA) podľa tabuľky 1, celková hmotnosť násady monomérov bola 150 g. Latexy boli pripravené nasledujúcim postupom: Do laboratórneho kotlíka bolo navážené 102,5 g vody a 1,35 g emulgátoru Disponyl FES 993. Na kotlík bol založený spätný chladič a zavedený prívod inertného plynu. Keď teplota laboratórneho kotlíka dosiahla 85 °C,

bolo pridané 10 ml destilovanej vody, v ktorej bolo rozpustených 0,38 g iniciátoru persíranu amónneho. Potom bola postupne po kvapkách pridávaná zmes monomérov po dobu 3 hodín. V zmesi monomérov bolo 225 g destilovanej vody, 14,25 g emulgátoru Disponyl FES 993 a 0,75 g iniciátoru persíranu amónneho. Po dokvapkaní zmesi monomérov do kotlíka bol latex necháný doreagovať 2 hodiny, potom bol ochladený a sfilovaný cez jemnú tkaninu.

Použitá metóda A4F-MALS obsahovala A4F separačný systém Eclipse 3+ (Supern), HELEOS MALS fotometer a Opitlab rEX refraktometer (RI) Wyatt Technology Corporation. THF bol použitý ako mobilná fáza pre A4F. Rýchlosť eluentu do detektora bola 1ml/min. Nástrek vzorky bol 100  $\mu$ L o koncentrácii 0,2 hm. %. Bol použitý spacer o veľkosti 350  $\mu$ m a membrána z regenerovanej celulózy 5 kDa. Separácia prebehla s použitím lineárneho cross flow gradiendu z 3,0 ml/min na 0,1 ml/min po dobu 15 min. potom nasledoval 30 min. izokratický krok pri 0,1 ml/min a 10 min. krok pri nulovom toku ml/min.

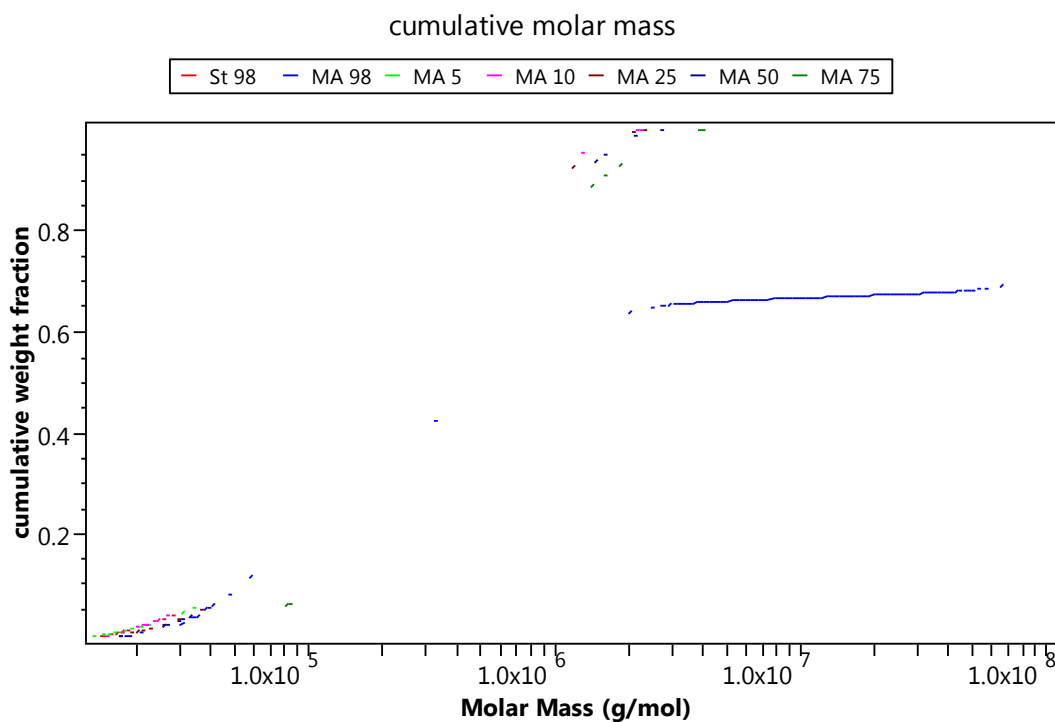
### Výsledky a diskusia

Z Obrázku 1 je patrné, že s rastúcim obsahom MA sa krivky distribučných molekulových hmotností kopolymérov posúvajú k vysokým molekulovým hmotnostiam. Tabuľka 1 ukazuje hodnoty číselne strednej relatívnej molekulovej hmotnosti ( $\bar{M}_n$ ), hmotnostne strednej relatívnej molekulovej hmotnosti ( $\bar{M}_w$ ) a Z-priemeru relatívnej molekulovej hmotnosti ( $\bar{M}_z$ ) pre pripravené kopolyméry s odlišným obsahom MA v polymérnom reťazci. Hodnoty  $\bar{M}_w$  a  $\bar{M}_z$  vykazujú výrazný rast s zvyšujúcim sa podielom MA v kopolyméry, zatiaľ čo hodnoty  $\bar{M}_n$  zostali takmer nezmenené a nezávislé na obsahu MA. Tento jav sa dá vysvetliť prítomnou frakciou s vysokou molekulovou hmotnosťou a vetvenou štruktúrou, ktorá vznikla prenosom radikálu na polymér. Je známe že pre ko/polymerizáciu esterov kyseliny akrylovej dochádza k intramolekulárnemu prenosu radikálu na rastúci polymérny reťazec za vzniku krátkeho vetvenia (backbiting). Rovnako v menšej miere prebiehajú i intermolekulárne prenosové reakcie na polymér, ktoré poskytujú dlhé vetvenie, zodpovedné za prípadný vznik zosietenej štruktúry, takzvaného gélu [5,6]. Keďže sa prenosové reakcie týkajú prevažne vysokomolekulárných frakcií, hodnoty  $\bar{M}_w$  a  $\bar{M}_z$ , ktoré sú ovplyvnené predovšetkým vyššie molekulárne podielmi, prudko rastú a naopak hodnoty  $\bar{M}_n$ , závislé na nízko molekulárných frakciách, nie sú obsahom MA v kopolyméry výrazne ovplyvnené.

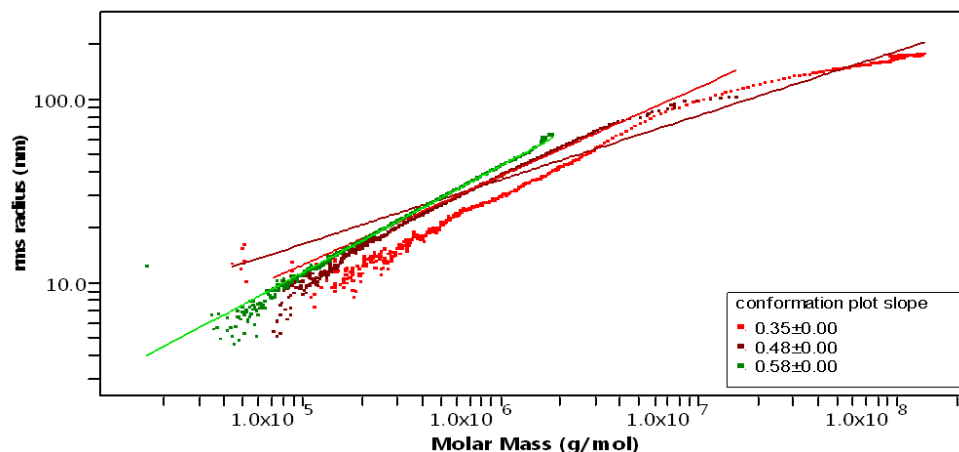
Ďalšia dôležitá informácia získaná pomocou MALS detektora je gyačný polomer. Získaná závislosť gyačného polomeru na molekulovej hmotnosti, (konformačná krivka) poskytuje informácie o konformácii polymérneho reťazca a často sa používa k štúdiu vetvenia polymérov. Informácia o vetvení sa získa zo smernice konformačnej krivky. U lineárneho polymérneho reťazca vo forme štatistického klobka v termodynamicky dobrom rozpúšťadle smernica vykazuje hodnoty okolo 0,58, zatiaľ čo nižšie hodnoty svedčia o prítomnosti vetvenia. Obrázok 2 porovnáva konformačné krivky MA 0 (PS), kopolyméru MA 3 (s 25 hm. % podielom MA) a polyamatylénakrylátu (PMA). Vzorka (MA0) vykazuje smernicu 0,58 odpovedajúcu lineárnemu štatistickému klobku, zatiaľ čo smernica konformačnej krivky kopolyméru MA 3 (s obsahom 25 % hm. MA) a MA 6 (PMA s obsahom 98 % hm. MA) je nižšia a dokazuje tak prítomnosť vetvenia makromolekúl.

**Tabuľka 1.** Zloženie kopolymérov a ich stredné relatívne molekulové hmotnosti  $M_n$ ,  $M_w$  a  $M_z$

Kopolymér	Obsah monoméru (hm. %)			Kopolymér	Stredné relatívne molekulové hmotnosti $10^{-3}$		
	MA	St	KA		$M_n$	$M_w$	$M_z$
MA 0	0	98	2	MA 0	119	295	566
MA 1	5	93	2	MA 1	119	331	677
MA 2	10	88	2	MA 2	116	380	833
MA 3	25	73	2	MA 3	140	433	897
MA 4	50	48	2	MA 4	148	493	1118
MA 5	75	23	2	MA 5	232	608	1479
MA 6	98	0	2	MA 6	159	88,5	92730



**Obrázok 1.** Kumulatívne krivky distribúcie molekulových hmotností kopolymérov na báze St s odlišným obsahom MA.



**Obrázok. 2** Konformačný graf: ■ MA 0 (0 hm. % MA), ■ MA 3 (25 hm. % MA), ■ MA 6 (98 hm. % MA)

### Záver

Pomocou metódy A4F-MALS bol potvrdený predpoklad, že s rastúcim množstvom metylakrylátu rastie molekulová hmotnosť makromolekúl a stúpa aj ich vetvenie. Vetvenie sa prejavilo poklesom smernice v konformačných krivkách. Rast molekulovej hmotnosti s rastúcim množstvom etylakrylátu bol dokázaný v kumulatívnych krivkách distribúcie molekulových hmotností a rast vetvenia makromolekúl bol dokázaný v konformačných grafoch.

### Literatúra

- [1.] ŠŇUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie*. Úvod do chemie a technologie polymerů. 2009. 96 - 97 s. ISBN: 978-80-7395-761-2.
- [2.] MLEZIVA. J. KÁLAL J. *Základy makromolekulární chemie*. SNTL, 1968. 176 - 177 s.
- [3.] SCHIMPF M. CALDWELL K., GIDDINGS J. C. *Field-Flow Fractionation Handbook*. edited by M. E. Schimpf, K. Caldwell, J. C. Giddings. Wiley Interscience, 2000. 3 – 34 s. ISBN: 0-471-18430-6.
- [4.] GIDDINGS J. C. *Separation Science and Technology*, 1986, roč. 21, s.831-843.
- [5.] ASUA J. M. *Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003, roč. 42, č. 5, s. 1025 – 1037.
- [6.] PLESSIS Ch. ARZAMENDI G. LEIZA J. R. SCHOOBROOD H. A. S. CHAMROT D. ASUA J. M. *Kinetics and Polymer Microstructure of the Seeded Semibath Emulsion Copolymerization on n-Butyl Acrylate and Styrene*. Macromolecules, 2001, roč. 34, č. 15, s. 5147 – 5157.

### Abstract

The study is primarily focused on the possibility to utilize asymmetric flow field-flow fractionation (A4F) coupled to a multi-angle light scattering (MALS) detector for the characterization of copolymers of styrene with methyl acrylate prepared by emulsion polymerization. The effect of methyl acrylate monomer content on the molar mass distribution and branching of styrene copolymers has been studied by A4F-MALS using tetrahydrofuran (THF) as a carrier solvent. It has been found that the growing amount of methyl acrylate results in the increase of molar mass, polydispersity and branching degree as a result of chain transfer to polymer.