

ВЛИЯНИЕ РЕГУЛЯТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*В. Ф. Казанская, В. М. Беляев, С. В. Смирнова,
Э. Е. Иванова*

Проведение полимеризации винильных соединений в присутствии регуляторов молекулярного веса M — один из способов получения полимеров с заданными свойствами. Опубликованные работы относительно полимеризации метилметакрилата в присутствии регуляторов, в частности меркаптанов (МК), посвящены оценке активности различных меркаптанов в процессах передачи цепи [1]. Специального изучения воздействия МК на M и молекулярно-весовые распределения (МВР) полиметилметакрилата не проводилось.

В настоящей работе исследовано влияние нормального и третичного доценилмеркаптана (НДМК и ТДМК) на M и полидисперсность полиметилметакрилата (ПММА).

Объектом исследования служили образцы ПММА, полученные полимеризацией в массе (в ампулах) при $74 \pm 0,1^\circ$ в присутствии перекиси бензоила ($0,0245$ моль/л) и МК ($0,0081$ моль/л). Полимер выделяли на ранней стадии процесса полимеризации (степень конверсии 15%) и по достижении степени конверсии 85—95% двукратным осаждением ацетонового раствора полимера в петролейный эфир. Некоторые образцы ПММА, полученные при глубоких степенях конверсии, растворяли в смеси ацетон — дихлорэтан (80 : 20) и осаждали в петролейный эфир. МВР определяли методом седиментации на ультрацентрифуге G-110 (фирма МОМ). Измерения проводили в этилацетате при 20° . Угловая скорость вращения ротора 50 000 об/мин. Для исключения влияния концентрации на распределение по коэффициентам седиментации были получены седиментационные диаграммы для четырех различных концентраций. Экстраполяция к нулевой концентрации распределений по коэффициентам седиментации позволила получить распределение по константам седиментации, которое применяли для расчета МВР. При пересчете распределения $q(S)$ в распределение $q(M)$ использовалось соотношение [2]

$$S_0 = 3,05 \cdot 10^{-2} M^{1-0,52}$$

Вискозиметрические измерения проводили в бензole при $25 \pm 0,1^\circ$ в вискозиметре Уббелоде с подвесным уровнем. Время истечения чистого растворителя составляло 103 сек. Кинетическое исследование полимеризации MMA проводили в массе дилатометрически в присутствии перекиси бензоила ($0,0245$ моль/л) и МК различной концентрации при $74 \pm 0,1^\circ$. Метилметакрилат очищали промывкой NaOH с последующей сушкой и перегонкой. Для изучения отбирали фракцию с т. кип. $27^\circ/40$ мм, n_D^{20} 1,4160. Чистота перекиси составляла 99,8%. Очистку МК проводили по методике, изложенной в работе [3].

По данным МВР (рис. 1) рассчитаны среднечисленные \bar{M}_n и средневесовые \bar{M}_w молекулярные веса.

Характеристика образцов ПММА представлена в таблице (средне-вязкостный молекулярный вес \bar{M}_v рассчитывали по формуле Марка — Куна — Хаувинка с параметрами $K = 0,468 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,77$ [4]). Как видно из таблицы, добавка МК приводит к снижению молекулярного веса в начальной стадии процесса полимеризации.

Наиболее заметное снижение M происходит при введении НДМК, который, как показывает исследование кинетики расходования меркаптанов в процессе полимеризации, является наиболее активным [3].

Изучение кинетики полимеризации ММА в присутствии перекиси бензоила с добавкой МК (0,15%) (рис. 2, а) показывает, что в присутствии МК не наблюдаются какие-либо изменения в скорости полимеризации на ранних стадиях процесса. Однако на глубоких стадиях превращения происходит понижение скорости полимеризации, и начало самоускорения процес-

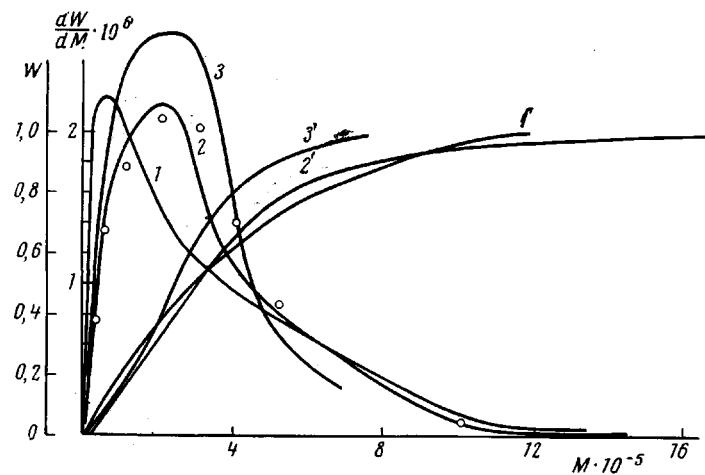


Рис. 1. МВР полиметилметакрилата, выделенного при 15% конверсии:

1, 1' — без МК; 2, 2' — с ТДМК (точки соответствуют рассчитанной считанной кривой МВР по уравнению (1)); 3, 3' — с НДМК

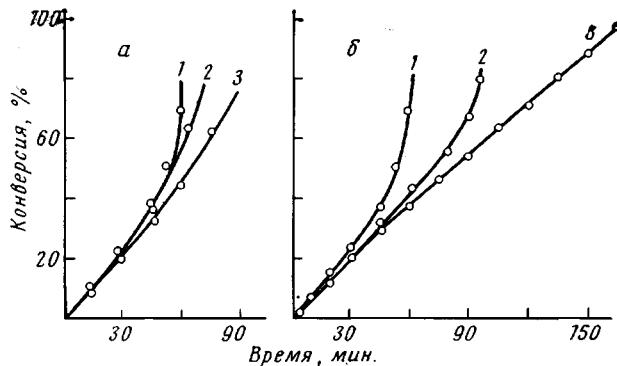


Рис. 2. Зависимость глубины конверсии ММА от продолжительности полимеризации с добавкой МК (0,15%) (а) и НДМК (б):

а: 1 — без МК, 2 — с ТДМК, 3 — с НДМК; б: 1 — без МК, 2 — с 0,0245 моль/л НДМК, 3 — с 0,049 моль/л НДМК

са (гель-эффект), характерное для полимеризации ММА в массе [5], сдвигается в область более высоких конверсий. Увеличение содержания МК в реакционной смеси приводит к «вырождению» процесса полимеризации, и самоускорения не наблюдается (рис. 2, б).

Однако характер кривой, описывающей кинетику полимеризации ММА, в этом случае отличается от термополимеризации и полимеризации в инертном растворителе [5].

Исследование МВР ПММА показывает, что введение регуляторов оказывает заметное влияние и на полидисперсность получаемого продукта.

В таблице представлены результаты оценки полидисперсности по отношению \bar{M}_w к \bar{M}_n . Как видно из таблицы, добавка меркаптанов понижает полидисперсность ПММА. Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n чувствительно к механизму полимеризации и используется для статистического анализа процесса по-

Характеристика полиметилметакрилата

ПММА	Конверсия								
	10—15%				85—95%				
	$[\eta]_{\delta A/2}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$[\eta]_{\delta A/2}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	
Без регулятора	1,07	1,65	3,91	4,36	2,37	2,46	2,88	8,92	13,5
С ТДМК	0,76	1,86	3,67	2,81	1,97	2,41	2,70	4,12	12,6
С НДМК	0,54	1,88	2,70	1,77	1,44	2,19	5,12	24,5	11,2

лимеризации [6]. Представляя результирующее МВР полимера в виде обобщенного уравнения Шульца

$$g_w(M) = \frac{\alpha^{K+a}}{\Gamma(K+1)} \cdot M^{Kl-am} \quad (1)$$

и используя экспериментальные данные, можно рассчитать параметры K и a . Известно, что обрыв цепи ПММА осуществляется путем диспропорционирования [1, 7], т. е. $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$ ($K = 0$). Для ПММА, синтезированного без регулятора, установлено, что $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2,37$ ($K < 0$). Отклонение значения \bar{M}_w / \bar{M}_n от 2 в сторону увеличения, а также отрицательное значение параметра K распределения Шульца, возможно, связано с самоускорением (гель-эффектом) уже на ранней стадии процесса полимеризации. Для ПММА, синтезированного с добавкой ТДМК, $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$ ($K = 0$), т. е. получено наиболее вероятное распределение Флори. Используя экспериментальное значение \bar{M}_n , были рассчитаны параметры уравнения Флори и проведено сравнение теоретического распределения с экспериментальным (рис. 1). Незначительное расхождение экспериментального и теоретического распределений можно отнести за счет погрешности определения МВР. Для ПММА, синтезированного с добавкой НДМК, $\bar{M}_n / \bar{M}_w = 1,5$ ($K = 1$). Значение параметра $K = 1$ свидетельствует о том, что обрыв цепи в данном случае осуществляется путем рекомбинации.

При расшифровке седиментационных диаграмм образцов ПММА, полученных при высоких степенях конверсий (85—95%), обнаружилось наличие неразрешенного максимума в высокомолекулярной области, что может быть связано с наличием микрогеля в полимере. Однако по седиментационным данным можно было оценить молекулярный вес полимера, свободного от микрогеля, сравнить его с молекулярным весом, полученным из вискозиметрических измерений (таблица).

Как видно из таблицы, для ПММА, полученного с НДМК, $\bar{M}_n < \bar{M}_w$. В остальных случаях наблюдается аномальное расхождение значений \bar{M}_n и \bar{M}_w ($\bar{M}_w \ll \bar{M}_n$). При подготовке образцов для исследования было установлено, что ПММА, полученный при глубоких степенях конверсии без МК и с ТДМК, не полностью растворялся в ацетоне; стекловидный полимер переходил в раствор лишь при добавке 15—20% дихлорэтана. Указанные факты связаны, по-видимому, с тем, что ПММА, полученный при высоких степенях конверсии, представляет собой высокомолекулярный полимер с наличием микрогеля, т. е. сильно разветвленных или частично сшитых макромолекул. В ПММА, полученном с НДМК, не обнаружено микрогеля, о чем свидетельствуют кинетические исследования и результаты исследования ПММА.

Возможность получения полиметилметакрилата с различным содержанием микрогеля представляет особый интерес, поскольку наличие микрогеля существенно оказывается на физико-механических свойствах полимера.

Выводы

1. Исследовано влияние меркаптанов на молекулярный вес и молекулярно-весовое распределение полиметилметакрилата.
2. Введение меркаптанов приводит к снижению молекулярного веса и уменьшению полидисперсности полиметилметакрилата, образовавшегося в начальной стадии полимеризации.
3. При полимеризации метилметакрилата с добавкой меркаптанов гель-эффект смещается в область более высоких конверсий.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
27 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. O'Brien, F. Gornick, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4757, 1955.
2. F. Friksen, Acta chem. scand., **10**, 378, 1956.
3. В. М. Беляев, С. В. Смирнова, Э. Е. Иванова, В. Ф. Казанская, Высокомолек. соед., **11**, 489, 1969.
4. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теорет. физики, **26**, 354, 1954.
5. C. V. Schulz, G. Hargorth, Makromolek. Chem., **1**, 106, 1947.
6. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
7. S. C. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor, J. Polymer Sci., **14**, 463, 1953.

УДК 541.64:536.4

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Ж. Д. Павлова, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов

Метод радиационного модифицирования позволяет значительно улучшать эксплуатационные свойства полиэтилена: после облучения оптимальной дозой он сохраняет формуустойчивость до температуры химического разложения. Термостабилизированный облученный полиэтилен сохраняет удовлетворительные эксплуатационные свойства после старения на воздухе при 200, 175 и 150° в течение 100—150, 750—800 и 8000—10 000 час. соответственно [1].

Изменение теплостойкости связано с изменением химической структуры полиэтилена при действии облучения — в первую очередь с возникновением поперечных связей. Так как в процессе облучения в полиэтилене происходит накопление свободных радикалов, изменение ненасыщенности, образование третичных и четвертичных атомов углерода, то термодеструкция облученного полиэтилена должна иметь особенности по сравнению с термодеструкцией необлученного полимера.

Известно, что термическая деструкция винильных полимеров — свободно-радикальный цепной процесс [2—4].

В [5, 6] показано, что характер поведения полимера при термодеструкции связан с числом и длиной боковых цепей. Для линейных полимеров характерны закономерности процесса деструкции со случайными разрывами цепи [7, 8]. В случае разветвленных полимеров наблюдали систематические отклонения от теории случайного разрыва [6, 7, 9]. Изучение частично деструктированных образцов полиэтилена методом ИК-спектроскопии [5] показало, что наиболее вероятен разрыв цепи вблизи точек разветвлений.

Влияние разветвлений заключается в уменьшении термической стабильности полимера, так как связи C—C, присоединенные к третичному или четвертичному углеродным атомам, являются более слабыми. Кроме того, разветвления уменьшают межмолекулярную передачу цепи за счет увеличения внутримолекулярной [10, 11].

Цель данной работы — исследование влияния изменений, возникших в структуре цепи полиэтилена при действии облучения, на термостабильность этого полимера.