

УДК 541.64:542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ
МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Колегов В. И., Лысова М. А., Потапов В. Н.,
Жильцов В. В., Маринин В. Г.

Показано, что тип наполнителя (кальцит, перлит, мел) мало влияет на молекулярную массу ПВХ. Газофазная модификация мела с активацией акриловой кислотой дает более высокие степени прививки, чем аналогичная модификация сусpenзионной полимеризацией винилхлорида. При газофазной модификации мела с активацией акриловой кислотой наблюдается понижение молекулярной массы ПВХ. При модификации мела сусpenзионной полимеризацией винилхлорида ММР полимера не отличается от обычного сусpenзионного ПВХ.

В последние годы внимание исследователей привлекают вопросы химической модификации наполнителя полимерами с целью улучшения свойств композиционных материалов [1]. Одним из таких методов модификации является создание полимерной оболочки на поверхности наполнителя путем полимеризации [2]. Однако молекулярные характеристики образующегося при этом полимера могут существенно влиять на свойства композиционного материала. Цель настоящей работы — изучение ММР и состава полимера, образующегося при модификации минеральных наполнителей в процессе газофазной и сусpenзионной полимеризации ВХ.

В качестве наполнителей использовали химически осажденный мел, кальцит и перлит с удельной поверхностью 2,7, 0,8, 1,7 м²/г соответственно.

Образцы модифицированных наполнителей, содержащих 15–20% полимера, были получены методами газофазной [3] и сусpenзионной¹ полимеризации винилхлорида (ВХ) и сополимеризации ВХ с акриловой кислотой (АК). При газофазной модификации инициатор (перекись лауроила) предварительно распределяли на поверхности наполнителя. В некоторых случаях поверхность мела активировали, т. е. покрывали АК в количестве 1% с добавкой 1–3% воды по отношению к массе мела. Затем проводили при 70° полимеризацию ВХ, конденсирующуюся на поверхности наполнителя из газовой фазы. При модификации мела сусpenзионной полимеризацией в реактор загружали воду и мел при перемешивании, затем раствор инициатора (4-азо-бис-4-цианпентановая кислота) и АК (1,2% от мела) в ВХ. Полимеризацию проводили при 53°.

Полимерную оболочку отделяли от наполнителя растворением мела и кальцита 10%-ным водным раствором соляной кислоты и растворением перлита 30%-ным водным раствором плавиковой кислоты. Полимер выделяли также растворением его с поверхности мела в кипящем ТГФ (соотношение модифицированного мела к ТГФ равно 1 : 10) при перемешивании в течение 1 ч, последующем отделении наполнителя (мела) от раствора полимера центрифугированием при 8000 об/мин и центробежном ускорении 7500 g, отгонкой ТГФ под вакуумом и сушкой. Эту операцию экстрагирования повторяли 4–5 раз. Выделенный таким образом полимер называем непривитым. Оставшийся на меле после такой экстракции полимер, условно называемый привитым, отделяли растворением мела водным раствором соляной кислоты. Степень прививки находили как процентное содержание массы привитого полимера от массы мела.

Количество звеньев ВХ в полимере определяли элементным анализом, а звеньев АК — методом потенциометрического титрования² [4].

Для определения ММР полимера использовали методы мембранный осмометрии и ГПХ в ТГФ [5]. Растворы ПВХ и сополимеров ВХ прогревали перед гель-хроматографическим анализом при 100° в течение 1 ч для разрушения ассоциатов.

¹ Образцы мела, модифицированного сусpenзионной полимеризацией, получены Ю. А. Зверевой.

² Содержание звеньев АК было определено Т. И. Сидоровой.

Таблица 1

Влияние типа наполнителя на ММР непривитого ПВХ при газофазной полимеризационной модификации наполнителей

Наполнитель	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Наполнитель	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n
Кальцит	24,6	46,1	1,88	Мел	30,2	54,0	1,79
Перлит	30,3	51,2	1,69	Без наполнителя *	32,6	54,8	1,68

* Суспензионный ПВХ.

Таблица 2

ММР, степень прививки и состав полимера, образующегося при газофазной полимеризационной модификации мела ВХ

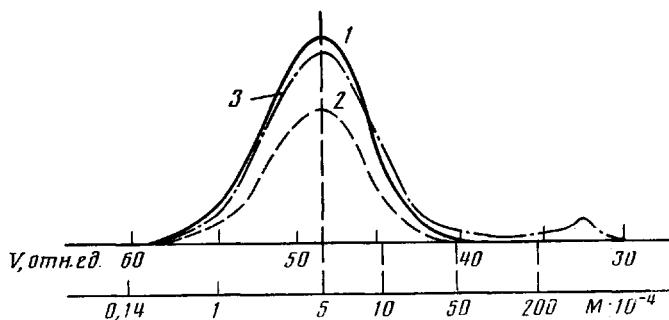
Способ получения	Полимер	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Звеньев в полимере		Степень прививки, %
					BХ, %	AК, %	
Без активации	Оболочка	28,9	52,0	1,80	—	—	0,47
	Непривитый	30,2	54,0	1,79	—	—	—
С активацией	Оболочка	14,2	31,8	2,24	83,8	3,0	1,94
	Непривитый I	13,6	30,3	2,23	86,6	0	—
	Непривитый II	21,2	41,3	1,95	—	—	—
	Привитый	—	60,0	—	50,4	10,4	—

В табл. 1 приведены M_n , M_w и M_w/M_n непривитого ПВХ, образующегося при газофазной модификации кальцита, перлита, мела. Видно, что наполнитель мало влияет на ММР ПВХ и этот непривитый ПВХ не отличается по средним ММ от суспензионного ПВХ, полученного при той же температуре полимеризации, но без наполнителя.

На рисунке представлены гель-хроматограммы полимерной оболочки, непривитой и привитой фракций, выделенных с поверхности мела, а в табл. 2 приведены их средние ММ.

Хроматограммы полимерной оболочки и непривитой фракции не отличаются между собой. Значения средних ММ для них приведены в верхней части табл. 2. Основной пик хроматограммы привитой фракции имеет такую же форму и такой же удерживаемый объем, что и непривитая фракция. Это свидетельствует о близости ММ обеих фракций и полимерной оболочки и легко объясняется доминирующей ролью в процессе полимеризации ВХ реакции передачи цепи на мономер [6]. Но гель-хроматограмма привитой фракции содержит высокомолекулярный максимум, выходящий с элюционными объемами, меньшими объема эксклюзии используемой системы гель-хроматографических колонок. Ранее объема эксклюзии могут выходить лишь микрочастицы, разделяющиеся по механизму гидродинамической хроматографии [7]. Раствор привитой фракции в ТГФ был мутным, при его фильтровании забивались фильтры. Указанный привитый полимер содержал 20–40% вещества, нерастворимого в ТГФ; оно также не растворялось и в концентрированной соляной кислоте. Мелкодисперсная фракция нерастворимого в ТГФ вещества, пропущенная через фильтры, дала высокомолекулярный пик на хроматограмме 3 (рисунок). По-видимому, это микрочастицы мела, стабилизированные в диспергированном в ТГФ состоянии привитыми макромолекулами ПВХ. По оценкам, проведенным с использованием результатов работы [7], размеры таких микрочастиц не превышают 1 мкм.

Для улучшения физико-химических свойств материалов на основе модифицированного мела, полученного газофазной полимеризацией ВХ,



Гель-хроматограммы полимерной оболочки (1), непривитой (2) и привитой фракций (3), образующихся при газофазной полимеризационной модификации и выделенных с поверхности мела

поверхность мела предварительно активизируют, т. е. покрывают АК с добавкой воды. Активация мела АК с добавкой 2% воды приводит к образованию полимерной оболочки с более низкими ММ, чем без активации АК (табл. 2), что может быть связано с перегревом поверхности зерен наполнителя вследствие выделения дополнительного тепла при полимеризации АК и плохого его отвода через газовую фазу. Степень прививки полимера к мелу также увеличивается. ММ непривитой фракции I мало отличаются от ММ полимерной оболочки. Фракция непривитая II была получена после выделения непривитой фракции I дополнительной экстракцией ТГФ при 100°. Ее средние ММ заметно выше. Еще большая величина \bar{M}_n , оцененная по максимуму пика на гель-хроматограмме, характерна для привитого полимера. Но его хроматограмма имеет ярко выраженный низкомолекулярный «хвост», свидетельствующий о содержании в привитом полимере макромолекул с $M < 10^4$ в значительно большем количестве, чем в полимерной оболочке и непривитом полимере (I и II).

ММ привитого полимера, полученного с активацией мела АК, рассчитывали из гель-хроматограмм по калибровке для ПВХ, несмотря на то, что его макромолекулы могут содержать значительное количество звеньев АК. \bar{M}_n сополимера ВХ с 11% АК определяли методами мембранный осмосметрии [5] и ГПХ с использованием ПВХ калибровки; были получены значения $\bar{M}_n = 2,4 \cdot 10^4$ и $2,6 \cdot 10^4$ соответственно. Близость этих результатов позволяет использовать средние ММ из табл. 2 для сравнения.

Активация мела АК представляет собой образование на поверхности мела кальциевой соли АК. Судя по константам сополимеризации ВХ с АК ($r_1 = 0,027$; $r_2 = 8,2$ [8]), полимеризация на поверхности мела приводит первоначально к образованию полимера кальциевой соли АК и сополимера ее с ВХ, обогащенного АК, а в дальнейшем и к образованию полимерного покрытия из чистого ПВХ. При растворении мела водным раствором соляной кислоты часть полимерных звеньев кальциевой соли АК переходит в форму кислоты — звеньев АК. Содержание звеньев ВХ и АК, определенное элементным анализом и методом потенциометрического титрования, приведено в табл. 2. По загрузке исходных компонентов в полимерной оболочке должно быть 93,3% ВХ и 6,7% АК. Найденное содержание ВХ в полимерной оболочке и привитой фракции сильно занижено вследствие неполного растворения мела, чему, вероятно, препятствует полимерная оболочка. Используемый для модификации химически осажденный мел растворяется полностью в водном растворе соляной кислоты. В непривитую фракцию при экстракции также попадают микрочастицы мела, стабилизированные в диспергированном в ТГФ состоянии полимерной оболочкой, что снижает содержание ВХ до 86,6%, тогда как для чистого ПВХ оно должно быть 100%. Данные по содержанию звеньев АК в табл. 2 занижены, поскольку часть звеньев в молекулах сополимера находится в форме кальциевой соли АК и не обнаруживается при потен-

Таблица 3

Влияние добавок воды на ММР полимерной оболочки, содержание в ней АК и степень прививки

Вода, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Степень прививки, %	Вода, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Степень прививки, %
0	14,1	32,1	2,27	0,41	2	13,8	30,8	2,23	1,94
1	15,5	32,4	2,10	1,90	3	17,7	36,4	2,05	1,42

Таблица 4

ММР и состав полимерной оболочки, образующейся при модификации мела супензионной полимеризацией ВХ, и степень прививки

Полимер	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Звеньев в полимере		Степень прививки, %
				ВХ, %	АК, %	
Без добавки АК	50,9	100	1,97	97,9	—	0,28
С добавкой АК	53,9	109	2,02	99,1	0,6	1,06
С-70 *	55,4	104	1,88	99,4	—	—

* Промышленный ПВХ.

циометрическом титровании. Тем не менее эти результаты свидетельствуют о наличии звеньев АК в полимерной оболочке и привитой фракции, а также об отсутствии их в непривитой фракции.

Полимерная оболочка и привитый полимер содержат фракцию, нерастворимую в ТГФ и соляной кислоте, но набухающую в ДМФА. В привитом полимере ее содержится до 40 %. По-видимому, это сополимер из звеньев ВХ, АК и кальциевой соли АК, спицкий звеньями последней, поскольку каждый атом кальция должен быть химически связан с двумя остатками АК, которые могут принадлежать двум различным полимерным цепям. Растворы в ДМФА полимерной оболочки и привитого полимера были обработаны газообразным HCl. После такой обработки нерастворимая фракция растворялась в ДМФА. Раствор полимерной оболочки был разбавлен ацетоном, высущенным под вакуумом, и содержание АК в полимерной оболочке по данным потенциометрического титрования возросло до 6,9 %, что близко к количеству загружаемой в реактор АК.

Было оценено влияние добавок воды при активации мела АК (табл. 3) на ММР и степень прививки полимера. Установлено, что в отсутствие воды степень прививки минимальна. Добавление воды в количестве 1–3 % мало изменяет молекулярно-массовые характеристики, тогда как степень прививки существенно возрастает. По-видимому, это связано с тем, что присутствие воды на поверхности мела обеспечивает лучшее распределение АК по поверхности зерен, а также способствует диссоциации карбоксильных групп АК [9] и их взаимодействию с карбонатом кальция. При этом образующийся на поверхности модифицируемых частиц сополимер содержит большее, нежели в отсутствие воды, количество звеньев кальциевой соли АК, обусловливающих худшую растворимость привитого полимера в ТГФ.

При модификации мела супензионной полимеризацией ВХ наблюдаются аналогичные закономерности. Без добавок АК степень прививки очень низка (табл. 4). Добавка в реактор АК увеличивает степень прививки, но она остается ниже, чем при подобном случае газофазной модификации. При этом в полимерной оболочке обнаружены лишь следы АК. Большая часть АК, вероятно, остается в водной среде, что является причиной более низкой степени прививки по сравнению с газофазной модификацией. Полимерные оболочки, полученные без добавки и с добавкой АК, не отличаются по ММР и содержанию звеньев ВХ от обычного промышленного супензионного ПВХ марки С-70. Неизменность ММ в от-

Таблица 5

ММР полимерной оболочки и ее фракций (непривитой и привитой), полученных при модификации мела суспензионной полимеризацией ВХ

Полимер	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Полимер	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
Оболочка	53,9	109	2,02	Привитый	61,1	134	2,19
Непривитый	58,7	106	1,80				

личие от модификации газофазным способом обусловлена лучшим отводом тепла с поверхности зерен через водную fazу.

При модификации мела суспензионной полимеризацией ВХ с добавкой в реактор АК полимерная оболочка также была разделена на непривитую и привитую фракции. Из табл. 5 видно, что средние ММ привитого полимера выше, чем ММ полимерной оболочки и непривитого полимера. Однако это увеличение \bar{M}_w привитого полимера менее существенно, чем в случае модификации газофазным способом, что связано с образованием привитого полимера с меньшим содержанием звеньев АК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178.
2. Попов В. А., Гузеев В. В., Зверева Ю. А., Гришин А. И., Палаева Т. В., Савельев А. П., Потапалова С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2489.
3. Жильцов В. В., Маринин В. Г., Борт Д. Н., Рыбкин Э. П. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по высоконаполненным композиционным полимерным материалам. М., 1982. С. 14.
4. Крещков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. М., 1982. С. 112.
5. Колегов В. И., Потапов В. Н., Сорокина Т. М., Артемичев В. М., Лапин С. Б. // Пласт. массы. 1982. № 12. С. 36.
6. Колегов В. И. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 31.
7. Колегов В. И., Потапов В. Н., Кочергев Б. Н., Варавина Е. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 391.
8. Энциклопедия полимеров. М., 1972. С. 455.
9. Рейтвей О. А. Теоретические основы органической химии. М., 1964. С. 112.

Поступила в редакцию
18.XII.1986

MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLYVINYL CHLORIDE FORMED IN POLYMERIZATIONAL MODIFICATION OF INORGANIC FILLERS

Kolegov V. I., Lysova M. A., Potapov V. N., Zhil'tsov V. V.,
Marinin V. G.

Summary

The slight effect of the filler type (calcite, perlite, chalk) on MM of PVC is shown. Gasophase modification of chalk with activation by acrylic acid results in higher degrees of grafting than analogous modification by suspension polymerization of vinyl chloride. Gasophase modification of chalk with activation by acrylic acid decreases MM of PVC, while modification of chalk by suspension polymerization results in the same MMD as for usual suspension PVC.