

УДК 541(24+64)

В. И. Колегов, М. А. Лысова, А. Я. Пессина, В. Н. Потапов,
Б. Г. Маринин

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК

Изучено влияние вводимых при полимеризации винилхлорида добавок полифункциональных мономеров с аллильными группами и аллилового эфира метакриловой кислоты на ММР поливинилхлорида. В ходе синтеза образуется разветвленный полимер с широким ММР, а также сшитый полимер. Добавки триаллилизоциануата в большей степени повышают ММ поливинилхлорида, чем мономера с двумя аллильными группами.

В промышленности используется ПВХ различных марок. Высокомолекулярные марки получают при низких температурах полимеризации 36–40°, при этом длительность процесса достигает 15–20 ч. Скорость полимеризации винилхлорида (ВХ) можно увеличить, повышая температуру полимеризации, но это приводит к понижению ММ. Увеличения ММ без снижения скорости процесса можно добиться введением в полимеризационную систему полифункциональных мономеров [1, 2], вызывающих разветвление молекул ПВХ.

В настоящей работе было изучено ММР поливинилхлорида, полученного методом блочной и суспензионной полимеризации ВХ с небольшими добавками мономеров, содержащих несколько двойных связей: диаллиловых эфиров адипиновой (ДАА), себациновой (ДАС), фталевой (ДАФ), изофталевой (ДАИФ) кислот, аллилового эфира метакриловой кислоты (АМА) и триаллилизоциануата (ТАИЦ).

ММР поливинилхлорида определяли на ГПХ-установке с набором из пяти стирогелевых колонок с пропускностью 10^4 , $3 \cdot 10^3$, 10^3 , 10^2 и 25 нм с рефрактометрическим R-403 «Waters» (США) и ультрафиолетовым LCD-2563 (ЧССР) детекторами [3]. Элюентом служил ТГФ. С целью разрушения ассоциатов растворы ПВХ в ТГФ перед анализом термообрабатывали при 100° в течение 1 ч. Для предотвращения забивания фильтров и попадания в колонки крупных сшитых частиц растворы ПВХ предварительно центрифугировали и фильтровали через плотные бумажные фильтры.

Для определения сшитого нерастворимого полимера в ПВХ готовили растворы в МЭК, которые также прогревали при 100° в течение 1 ч. Нерастворимый полимер отделяли от растворимого на лабораторной центрифуге при 8000 об/мин и центробежном ускорении 7500 g и определяли его содержание взвешиванием.

Блочную полимеризацию ВХ с добавками полифункциональных мономеров проводили при 63° с перекисью лауроила в качестве инициатора. При суспензионной полимеризации использовали ди-2-этилгексилпероксидикарбонат. Для определения констант сополимеризации образцы ПВХ получали блочной полимеризацией с мольным соотношением ВХ к ТАИЦ от 11 до 72.

При сополимеризации ВХ с мономерами, содержащими несколько двойных связей, каждая из которых может участвовать в актах присоединения к растущим полимерным радикалам, образуются разветвленные макромолекулы. Мономер с двумя двойными связями может привести к узлу ветвления в молекуле ПВХ, содержащему до четырех ветвей, а мономер с тремя двойными связями – к узлу ветвления из шести ветвей. Разветвленность макромолекул можно характеризовать величинами среднечис-

Таблица 1

Молекулярные характеристики блочного ПВХ, полученного с добавками различных полифункциональных мономеров

Мономер	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	b_n	b_w
—	36,9	76	2,06	0	0
ТАИЦ	40,4	194	4,80	0,195	1,872
ДАС	42,8	89	2,08	—	—
ДАФ	41,4	89	2,16	0,025	0,108
ДАИФ	38,8	90	2,32	0,046	0,213
ДАА	38,3	93	2,43	0,058	0,282

ленной b_n и средневесовой b_w плотностей разветвления [4].

$$b_n = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} b P_{b,x}}{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} P_{b,x}} \quad (1)$$

$$b_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} bx P_{b,x}}{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} x P_{b,x}} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} b \left(\frac{x}{\bar{x}_n}\right) P_{b,x}}{\sum_{x=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} P_{b,x}} \quad (2)$$

Здесь $P_{b,x}$ — количество молекул степени полимеризации x с b узлами ветвления, \bar{x}_n — среднечисленная степень полимеризации, b_n имеет смысл среднего количества узлов разветвления на одну молекулу. Поскольку в выражение (1) для b_n с одинаковой массой входят большие, разветвленные молекулы и маленькие, скорее всего неразветвленные, составляющие небольшую по массе, но большую по числу молекул долю, то b_n имеет более низкие значения, чем b_w . В величину b_w наибольший вклад вносят большие, разветвленные молекулы, составляющие значительную по массе долю молекул.

Блочный и сусpenзионный ПВХ имеет ММР, близкое к наиболее вероятному распределению Флори с индексом полидисперсности $M_w/M_n=2$ [5]. Для разветвленных полимеров характерно более широкое ММР и $M_w/M_n > 2$. Отклонение величины M_w/M_n от двух теоретически описано в работах Штокмайера [6] для поликонденсации би- и трифункциональных, би- и тетрафункциональных мономеров и в работе Бизли [7] для радикальной полимеризации с трифункциональными разветвлениями. Поскольку ММР линейного ПВХ не отличается от ММР линейных поликонденсационных полимеров, а используемые в работе полифункциональные добавки к ВХ приводят к узлам ветвлений из четырех и шести ветвей, для расчета плотностей разветвления наших образцов ПВХ лучше воспользоваться выражениями Штокмайера для макромолекул с тетрафункциональными узлами ветвлений

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{2}{1-3b_n} = \frac{1}{2} \frac{b_w}{b_n} \quad (3)$$

Отсюда

$$b_n = \frac{1}{3} - \frac{2}{3(M_w/M_n)}, \quad b_w = 2b_n \frac{M_w}{M_n} \quad (4)$$

Таблица 2

**Влияние добавок ТАИЦ при супензионной полимеризации ВХ
на молекулярные характеристики и содержание спицтого полимера**

ТАИЦ, мол. %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w / M_n	b_n	$b_{n \text{ макс}}$	b_w	Сшитый ПВХ, %
0	45,4	77	1,69	0	0	0	0
0,016	50,4	127	2,52	0,068	0,128	0,342	0,82
0,022	51,2	184	3,58	0,147	0,180	1,053	2,5
0,034 *	47,6	205	4,31	0,179	0,361	1,543	5,1

* ТАИЦ вводили порциями: половину в начале полимеризации и половину после достижения конверсии 30%.

Таблица 3

ММР супензионного ПВХ в зависимости от добавок АМА

АМА, мол. %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w / M_n	Сшитый ПВХ, %
0	45,4	77	1,74	0
0,035	37,6	77	2,02	15,2
0,069	45,3	84	1,86	25,0

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния добавок различных аллильных мономеров (0,022 мол. % от ВХ) на средние ММ и степени разветвленности блочного ПВХ. Видно, что добавки приводят к заметному увеличению M_w и M_w/M_n , а значит и к образованию разветвленного полимера. Величина M_n изменяется незначительно. Видно также что наибольшая разветвленность наблюдается с добавкой ТАИЦ, содержащего три аллильные группы.

Изменение ММР и содержания спицтого полимера с увеличением количества ТАИЦ изучали на образцах супензионного ПВХ, полученного при 63° (табл. 2).

Как можно видеть, увеличение количества ТАИЦ обусловливает увеличение M_w , M_w/M_n и содержания спицтого полимера, в то время как M_n практически не меняется. Было рассчитано максимальное число узлов разветвления $b_{n \text{ макс}}$ на молекулу ПВХ исходя из предположения, что все молекулы ТАИЦ становятся узлами разветвления. Близость значений b_n и $b_{n \text{ макс}}$ свидетельствует о правильности выбранного метода расчета разветвленности. По полученным величинам b_n можно заключить, что на 10 молекул ПВХ приходится не более двух разветвленных молекул. На рис. 1 приведены гель-хроматограммы образцов из табл. 2. Увеличение количества спивателя приводит к росту высокомолекулярного хвоста, низкомолекулярный хвост остается без изменений, а максимумы имеют тот же удруженный объем и ММ, что ПВХ, полученный без спивателя при этой же температуре.

Влияние АМА на средние ММ и содержание спицтого полимера при супензионной полимеризации ВХ при 63° представлено в табл. 3. Наблюдаются большое количество спицтого полимера, пропорциональное добавкам АМА. Растворимая фракция не отличается по ММР от ПВХ, полученного без спивателя.

Различия в ММР поливинилхлорида и количество спицтого полимера в зависимости от природы полифункционального сомономера, добавляемого при полимеризации ВХ, можно объяснить из механизма сополимеризации ВХ с используемыми аллильными соединениями и аллилметакрилатом. Методом Файнемана и Росса [8] были определены константы сополимеризации ВХ с ТАИЦ: $r_1=24,0$, $r_2 \approx 0$. Эти результаты совпадают с данными обзора [9] по сополимеризации ВХ с моноаллильными соединениями. Так как $r_1 \gg 1$, у растущих ПВХ цепей способность к присоеди-

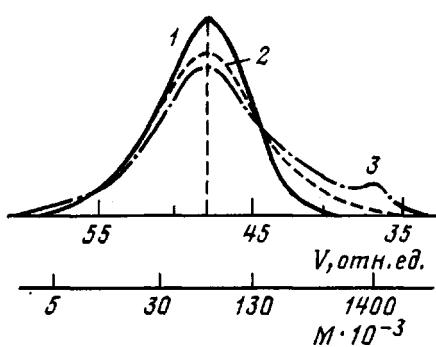


Рис. 1

Рис. 1. Гель-хроматограммы образцов ПВХ с содержанием ТАИЦ 0 (1); 0,016 (2) и 0,034 мол. % (3)

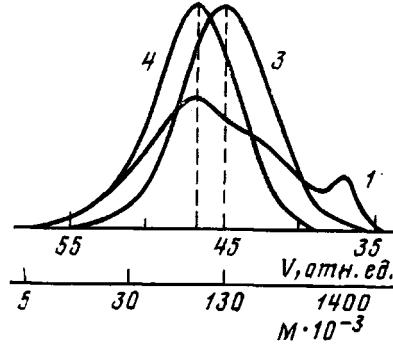


Рис. 2

Рис. 2. Гель-хроматограммы образца ПВХ, полученного с добавкой 0,045 мол. % ДАФ (1), образцов С-90 (3) и С-70 (4). Номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 4

пению ВХ значительно выше, чем аллильного соединения. Аллильный радикал также склонен к взаимодействию с ВХ. В результате в полимерных цепях образуются редкие внедрения молекул ТАИЦ, которые могут стать узлами ветвления и привести к образованию разветвленных молекул. Нахождение констант сополимеризации ВХ с АМА — более сложная задача, поэтому воспользовались значениями $r_1=0$, $r_2=12,5$ для пары ВХ и MMA [10]. При сополимеризации ВХ с АМА винилхлорид предпочтительнее реагирует с АМА по MMA-группе, которая также склонна к присоединению АМА. Поэтому в первую очередь образуется сополимер ВХ с АМА, обогащенный АМА. Большая концентрация непрореагировавших аллильных групп в этом сополимере способствует сшиванию сополимера. Этим и можно объяснить большое количество сшитого полимера, приведенное в табл. 3. После быстрого исчерпания АМА образуется чистый ПВХ. Это предположение подтверждает отсутствие влияния АМА на ММР поливинилхлорида (табл. 3).

ПВХ с константой Фикенчера $K_F=90$ получают при 36°. Введением добавок аллиловых мономеров удается синтезировать ПВХ с $K_F=90$ при значительно более высоких температурах и сократить продолжительность полимеризации в 2–3 раза. Характеристики ММР таких образцов, полученных при 53°, соответствующие условиям получения ПВХ с $K_F=70$, приведены в двух верхних строчках табл. 4. Образцы ПВХ содержат сшитый полимер. Они значительно отличаются по ММР от ПВХ марки С-90, хотя имеют такую же K_F . Из хроматограмм рис. 2 видно, что образец 1 отличается от ПВХ С-90 (образец 3) и по расположению низкомолекуляр-

Таблица 4

Молекулярные характеристики суспензионного ПВХ с $K_F \sim 90$, полученного с добавками ДАФ

Образец, №	ДАФ, мол. %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	b_n	b_w	Сшитый ПВХ, %
1	0,045	74,5	263	3,53	0,145	1,024	2
2	0,067 *	77,3	260	3,37	0,135	0,910	5
3	0 **	105,0	201	1,90	0	0	0
4	0 ***	55,4	104	1,88	0	0	0

* ДАФ подавали порциями: половину в начале полимеризации и половину после исчерпания 30% ВХ.

** ПВХ марки С-90 с $K_F=90$.

*** ПВХ марки С-70 с $K_F=70$.

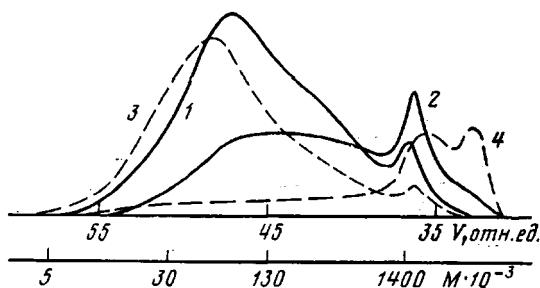


Рис. 3. Гель-хроматограммы двух образцов ПВХ, полученных в присутствии ДАФ (1, 2) и ТАИЦ (3, 4) и записанных с помощью рефрактометрического (1, 3) и ультрафиолетового детекторов (2, 4)

ного максимума совпадает с ПВХ С-70 (образец 4). Но в отличие от ПВХ С-70 образец 1 имеет большую высокомолекулярную фракцию с небольшим максимумом при элюционном объеме $V=37$, состоящую преимущественно из разветвленного полимера.

Предпринималась попытка определить распределение звеньев ДАФ в молекулах ПВХ. Так как звенья ДАФ хорошо поглощают свет при $\lambda=254$ нм, а ПВХ не поглощает, можно воспользоваться ультрафиолетовым детектором LCD-2563. На рис. 3 приведены гель-хроматограммы образца 1 из табл. 4, полученные с помощью рефрактометрического и ультрафиолетового детекторов. Видно, что звенья ДАФ содержатся во всех молекулах ПВХ (кривая 2). Но хроматограмма 2 по сравнению с хроматограммой 1 имеет непропорционально большой высокомолекулярный максимум, величина которого вызвана не высоким содержанием звеньев ДАФ, а сильным рассеянием света на больших разветвленных молекулах. Для учета вклада рассеяния света были сняты хроматограммы 3, 4 образца ПВХ (табл. 2), полученного в присутствии ТАИЦ (0,022 мол. % от ВХ), мало поглощающего при $\lambda=254$ нм по сравнению с ДАФ, но в большей степени способствующего ветвлению ПВХ. Видно, что ультрафиолетовый детектор регистрирует значительное рассеяние света на самых больших разветвленных молекулах и сшитых микрочастицах (кривая 4) [11]. Учесть вклад рассеяния на кривой 2 количественно невозможно. Однако вероятность образования ветвлений выше для молекул, содержащих большее количество звеньев ДАФ. Поэтому самые большие макромолекулы, содержащие ветвления, могут содержать и большую долю звеньев ДАФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwab P. Pat. 3979366 USA // РЖХим. 1977. № 8. 8C211П.
2. Arnaud G., Uglea C., Cluck P. Pat. 66871 Румыния // РЖХим. 1980. № 4. 4C287П.
3. Колегов В. И., Потапов В. Н., Сорокина Т. М., Артемичев В. М., Лапин С. Б. // Пласт. массы. 1982. № 12. С. 36.
4. Гречановский В. А. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 12. С. 2194.
5. Колегов В. И. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 31.
6. Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 125.
7. Beasley J. K. // Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 6123.
8. Willey R. H., Sale E. E. // J. Polymer Sci. 1960. V. 42. № 140. P. 491.
9. Котляр И. Б., Зильберман Е. Н. // Успехи химии и физики полимеров/Под ред. Роговина З. А. М., 1973. С. 258.
10. Минскер К. С. // Энциклопедия полимеров/Под ред. Каргина В. А. М., 1972. С. 455.
11. Колегов В. И., Потапов В. Н., Кочеряев Б. Н., Варавина Е. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 391.

Поступила в редакцию
14.03.88

**V. I. Kolegov, M. A. Lysova, A. Ya. Pessina, V. N. Potapov,
V. G. Marinin**

**STUDY OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLYVINYL
CHLORIDE OBTAINED IN THE PRESENCE
OF POLYFUNCTIONAL ADDITIVES**

S u m m a r y

Influence of additives of polyfunctional monomers having allyl groups and allylester of methacrylic acid introduced in the course of polymerization of vinyl chloride on MMD of PVC has been studied. The branched polymer having wide MMD and cross-linked polymer are formed. Triallylisocyanurate additives increase MM of PVC in more degree comparing with the monomer having two allyl groups.