

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 34

1992

№ 5

УДК 541.64 : 539.2 : 542.952

© 1992 г. В. И. Колегов, Т. В. Николаева, Н. Е. Харитонова,
М. А. Лысова, В. Г. Маринин, А. Е. Куликова

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННОГО ЛАТЕКСНО-СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Полимер, образующийся на каждой из трех стадий получения ударопрочного полиметилметакрилата методом латексно-сусpenзионной полимеризации, количественно разделен на сшитую и несшитую фракции с помощью гидродинамической и гель-проникающей хроматографии и препаративного ультрацентрифугирования. Полибутилакрилатный латекс, полученный на первой стадии в присутствии 1% аллилметакрилата, является полностью сшитым. Прививка метилметакрилата к сшитому эластомерному ядру, проводимая на второй стадии, происходит полностью при использовании до 30% мономера. В процессе сусpenзионной полимеризации метилметакрилата в присутствии латекса привитого со-полимера бутилакрилата с метилметакрилатом происходит дополнительная прививка 10–15% используемого метилметакрилата. Определено ММР несшитого полимера, образующегося на различных стадиях полимеризации.

Ударопрочный ПММА получают в несколько стадий [1]. Методом эмульсионной полимеризации (в две стадии) синтезируют модификатор ударопрочности. На первой стадии получают частицы сшитого полибутилакрилата (ПБА), на второй проводят прививку ММА к сшитому эластомеру. При этом образуются латексные частицы модификатора размером 300–800 нм. На третьей стадии осуществляют полимеризацию MMA в присутствии модификатора ударопрочности методом сусpenзионной полимеризации. Полученный таким образом модифицированный ПММА используют для изготовления ударопрочных композиций. Свойства модификатора ударопрочности, модифицированного ПММА и композиций зависят от того, насколько сшито эластомерное ядро, какова степень прививки MMA к эластомеру, происходит ли взаимодействие MMA с модификатором при получении модифицированного ПММА и композиций, каково ММР образующегося несшитого полимера на всех стадиях полимеризации. Для решения этой задачи необходимо отдельить сшитый полимер от несшитого. Традиционные методы разделения (фильтрация и центрифугирование растворов указанных полимеров) далеко не всегда оказываются эффективными.

Ранее было показано [2], что сшитые микрочастицы можно разделить по размерам, так же как и макромолекулы, в органических растворителях на пористых стирогелевых колонках методом ГПХ и гидродинамической хроматографии (ГДХ). Там же был предложен способ их регистрации. Обнаруженные эффекты разделения микрочастиц и способ их регистрации были применены наряду с ультрацентрифугированием в настоящей работе для исследования строения ударопрочного ПММА.

Характеристики полимеров, образующихся на каждой из стадий получения ударопрочного модифицированного ПММА

Стадия полимеризации	Состав полимера, мас. %			Гель-фракция, %	Золь-фракция, %	Степень прививки, %	Несшитая (золь) фракция		
	БА	АМА	ММА				$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ПБА	100	—	—	49	51	—	87	354	4,05
	99	1	—	96	4	—	—	—	—
	98	2	—	100	0	—	—	—	—
Привитый сополимер БА—ММА	59,4	0,6	40	79	21	47	466	1470	3,15
	69,3	0,7	30	97	3	91	—	—	—
	79,2	0,8	20	98	2	90	—	—	—
Модифицированный ПММА	20 *	80	32 (30)	68	15	129	400	3,1	
	15 *	85	28(27)	72	15	190	517	2,72	
	7 *	93	20	80	14	200	600	3,0	

* Состав привитого сополимера БА — ММА.

Использовали гель-хроматографическую установку с набором из пяти стирогелевых колонок с пористостью 10^4 , $3 \cdot 10^3$, 10^3 , 10^2 и 25 нм; элюентом служил ТГФ. В качестве детекторов применяли дифференциальный рефрактометр RIDK-101 (ЧСФР) и ультрафиолетовый фотометр ДУ-2 от жидкостного хроматографа «Цвет-304» с $\lambda=254$ нм. Для калибровки применяли узкодисперсные стандартные образцы ПС, ММР полибутилакрилата рассчитывали из хроматограмм по ПС-калибровке, калибровку для ПММА получили из универсальной калибровки с помощью соотношений Марка — Куна — Хаувинка для ПС и ПММА в ТГФ [3]. Размеры микрочастиц определяли по калибровке, полученной с помощью частиц сшитого ПС диаметром более 90 нм [2]. Размеры молекул рассчитывали для θ -растворителя.

Содержание несшитого полимера в растворах исследуемых полимеров определяли по площади соответствующей ему гель-хроматограммы. Для этого предварительно определяли калибровочный коэффициент $K = c/S$, связывающий концентрацию с раствора несшитого ПБА или ПММА в ТГФ с площадью S его хроматограммы. Для определения K для ПБА несшитый полимер выделяли экстракцией из скоагулированного электролитной коагуляцией ПБА-латекса.

Исследуемые латексы ПБА и привитого сополимера БА — ММА, полученные на первых двух стадиях, являющиеся водными дисперсиями частиц сополимера с концентрацией 25%, а также модифицированный ПММА и композиции растворяли в ТГФ при концентрации полимера 1–4%. При растворении латексов вначале наблюдается коагуляция латексных частиц, затем растворение несшитого полимера и диспергирование сшитых микрочастиц. Для удаления сшитых частиц растворы перед хроматографическим анализом предварительно центрифугировали на ультрацентрифуге UP-65 (ГДР) при скорости $(30-60) \cdot 10^3$ об/мин и фильтровали через фильтры с размером пор 0,8 мкм. В случае полного удаления микрочастиц содержание сшитого полимера определяли также по изменению концентрации раствора после центрифugирования. Последние результаты приведены в таблице в скобках.

Результаты анализа полимера на содержание сшитой (гель) и несшитой (золь) фракций, степени прививки $\rho_{n,i}$ MMA и молекулярно-массовых характеристик несшитой (золь) фракции на разных стадиях по-

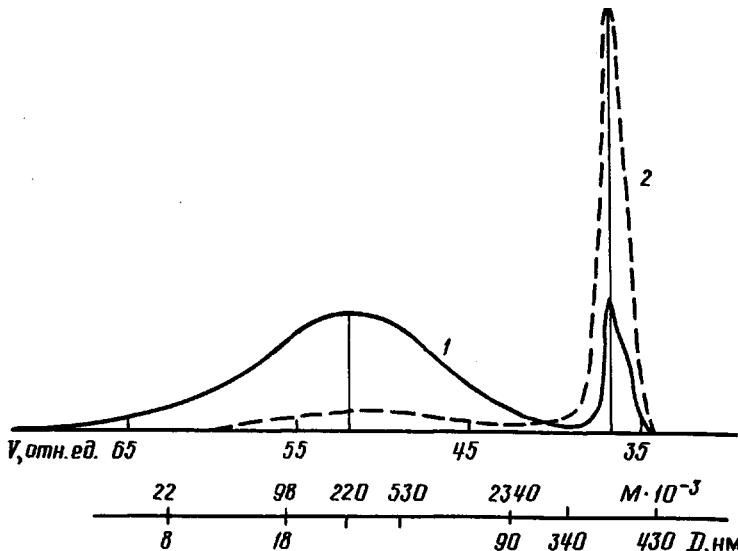


Рис. 1. Хроматограммы ПВА (без сшивателя), полученные с помощью рефрактометрического (1) и фотометрического (2) детекторов после центрифугирования

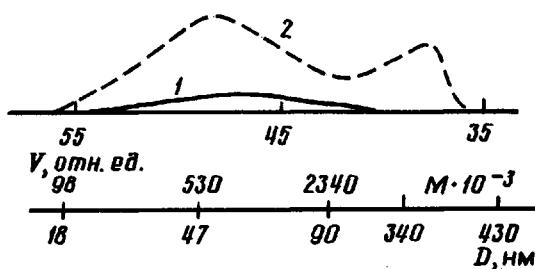


Рис. 2. Хроматограммы ПВА, сшитого 1% АМА, полученные с помощью рефрактометрического (1) и фотометрического (2) детекторов после центрифугирования

лучения модифицированного ПММА, полученные методом ГПХ и центрифугирования, приведены в таблице.

Образующиеся на первой стадии латексные частицы ПВА, полученные без сшивателя, содержат сшитый полимер вследствие реакций передачи цепи на полимер, приводящей к образованию разветвлений, и обрыва растущих радикалов по реакции рекомбинации, которая, по данным работы [4], при полимеризации акрилатов имеет место в 100% случаев обрыва. На рис. 1 изображены хроматограммы слегка мутного раствора ПВА, полученного после удаления центрифугированием при $60 \cdot 10^3$ об/мин большей части микрочастиц. Пик в области элюентных объемов $V = 40 - 70$ (кривая 1) относится к несшитому полимеру, слабо поглощающему в ультрафиолетовой области спектра (кривая 2). Максимум с удерживаемым объемом $V_r = 37$ на кривой 1 выходит раньше предела эксклюзии колонок; соответствующий ему полимер не только поглощает, но и рассеивает ультрафиолет (кривая 2), поэтому он относится к сшитым микрочастицам с $D \approx 400$ нм, оставшимся в растворе после центрифугирования. Вероятно, это довольно рыхлые, редкосшитые частицы, поскольку рассеяние не слишком значительное. По площади S хроматограммы, относящейся к несшитому полимеру, и калибровочному коэффициенту $K_{\text{ПВА}}$ для ПВА можно рассчитать его концентрацию $c_{\text{шоль}} =$

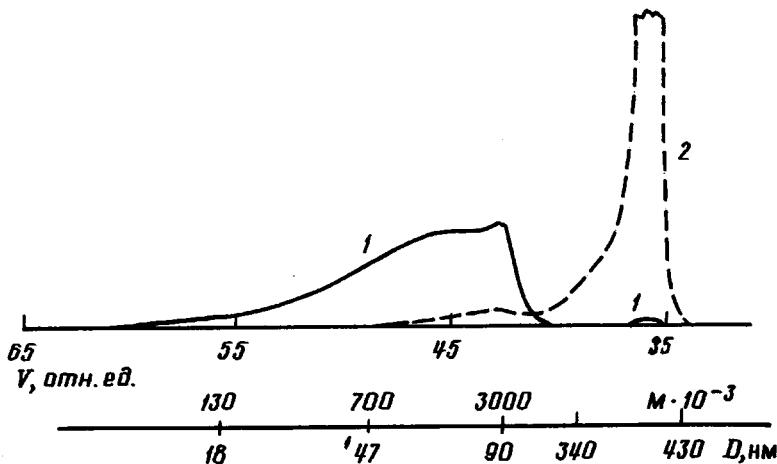


Рис. 3. Хроматограммы непривитой фракции ПММА, выделенной из привитого сополимера БА-ММА (40%), полученные с помощью рефрактометрического (1) и фотометрического детекторов (2)

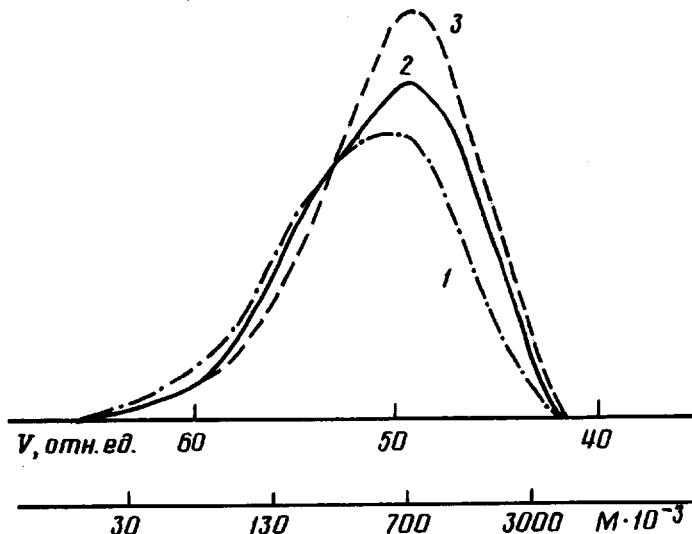


Рис. 4. Гель-хроматограммы модифицированного ПММА с различными добавками привитого сополимера 20 (1), 15 (2) и 7% (3)

$= K_{\text{ПВА}} S_{\text{золь}}$ в исследуемом растворе с концентрацией c до центрифугирования. Концентрацию сшитого полимера $c_{\text{гель}}$ и его долю $q_{\text{гель}}$ в эластомере можно определить по формулам

$$c_{\text{гель}} = c - c_{\text{золь}}, \quad q_{\text{гель}} = \frac{c - c_{\text{золь}}}{c} = 1 - \frac{K_{\text{ПВА}} S_{\text{золь}}}{c} \quad (1)$$

Оказалось, что в эластомере, полученном без сшивателя, золь-фракция составляет 49% (таблица).

Использование 1% аллилметакрилата (АМА) в качестве сшивющего агента на первой стадии получения эластомерного ядра модификатора приводит практически к полному сшиванию. После центрифугирования при $30 \cdot 10^3$ об/мин раствор этого латекса становится прозрачным. На хроматограмме 1 (рис. 2) виден незначительный максимум. Ему соответствует

вует 4% полимера. Этому полимеру соответствует большой максимум, полученный с помощью ультрафиолетового детектора (кривая 2), и который нельзя объяснить лишь поглощением света макромолекулами ПВА. Скорее всего хроматограмма 2 отвечает сшитым микрочастицам ПВА макромолекулярного размера, сильно рассеивающим ультрафиолет (кривая 2). Следовательно, несшитого полимера в этом образце значительно меньше 4% (таблица). Увеличение АМА до 2% также приводит к практически полностью сшитому ПВА.

На второй стадии осуществляли прививку различных количеств ММА к ПВА, сшитому 1% АМА. Эмульсионная полимеризация ММА (40%) в присутствии латексных частиц ПВА (60%) приводит к частичной прививке ММА. На рис. 3 изображены хроматограммы привитого сополимера БА – ММА, полученные после центрифугирования раствора при $30 \cdot 10^3$ об/мин. Раствор содержит в основном непривитый ПММА с M от $30 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^6$ (кривая 1). В нем также содержится незначительное количество микрочастиц размером около 400 нм (маленький пик с $V_r = 36$ на хроматограмме 1), сильно рассеивающих ультрафиолет (кривая 2). Определив калибровочный коэффициент $K_{\text{ПММА}}$ для ПММА и рассчитав площадь хроматограммы, соответствующей непривитому ПММА, можно найти по формуле (1) долю сшитого полимера в привитом сополимере, обозначаемую здесь γ . Его в этом образце содержится 79% (таблица).

Если обозначить через σ долю ММА, используемую для прививки к эластомеру на второй стадии, то степень прививки $\rho_{\text{пр}}$, т. е. долю ММА, привитого к сшитым частицам эластомера, можно рассчитывать по формуле

$$\rho_{\text{пр}} = \frac{\gamma - (1 - \sigma) q}{\sigma}$$

Для сополимера БА – ММА на рис. 3 степень прививки составляет 47%.

Увеличение доли БА, сшитого 1% АМА, и уменьшение доли прививаемого ММА до 30% и менее приводят к полной прививке ММА (таблица). Таким образом, для получения модифицированного ПММА лучше использовать привитый сополимер БА – ММА, состоящий из сшитого эластомерного ядра (70%) и химически связанной с ним «жесткой» оболочки из ПММА (30%).

Для получения модифицированного ПММА методом сусpenзионной полимеризации в присутствии латекса привитого сополимера использовали различные количества сополимера БА – ММА (таблица). Во всех случаях происходит дополнительная прививка 15% используемого ММА на привитой сополимер БА – ММА. На рис. 4 представлены гель-хроматограммы чистого ПММА, полученного в присутствии различных количеств латексного сополимера. Из рис. 4 и таблицы видно, что с увеличением доли сополимера средняя молекулярная масса ПММА несколько понижается, что может быть связано с уменьшением концентрации мономера при снижении соотношения ММА – привитой сополимер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаева Т. В., Куликова А. Е., Вишневская И. Н., Разинская И. Н., Гуткович А. Д., Ермолаева В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1139.
2. Колегов В. И., Харитонова Н. Е., Вишневская И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 842.
3. Prorder T., Woodbury J. C., Clark J. H. // Separat. Sci. 1971. V. 6. № 1. P. 109.
4. Bamford C. H., Tipper C. F. H. Free-radical polymerization. A. 1976. V. 14.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров
им. В. А. Каргина,
Дзержинск Нижегородской области

Поступила в редакцию
28.02.91