

УДК 678.01:53+678.734

**ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОДИСПЕРСИИ ХЛОРИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

П. И. Зубов, А. М. Смирнова, Т. В. Райкова

Одним из наиболее общих недостатков полимерных покрытий является большая вязкость растворов, что ограничивает использование растворов высокой концентрации и вместе с тем требует значительного расхода растворителя.

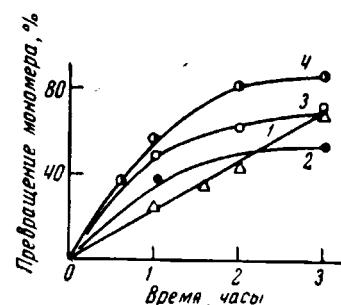
Повышение сухого остатка без увеличения вязкости можно осуществить, ослабляя взаимодействие между макромолекулами посредством введения в раствор добавок плохого растворителя. Это вызывает процесс глобулизации макромолекул или их агрегатов (пачек) [1, 2] и в пределе приводит к образованию коллоидно-дисперсных систем.

Образование дисперсных систем, а следовательно, и повышение сухого остатка удобно осуществлять в процессе полимеризации мономера в растворе другого полимера при условии, если продукты реакции плохо растворимы в данном растворителе. Достоинство такого метода состоит в том, что одновременно могут улучшаться и физико-химические свойства пленкообразователя при соответственно выбранном мономере.

В данной работе приводятся экспериментальные данные, направленные на улучшение свойств пленкообразователей посредством радикальной полимеризации акрилонитрила в растворах хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ).

Рис. 1. Зависимость степени превращения акрилонитрила (15%) от продолжительности процесса полимеризации:

1 — из смеси растворителей; 2 — из 10%-ного; 3 — 15%-ного; 4 — 20%-ного раствора ХПВХ



В работе использовали ХПВХ марки «лаковый технический» с содержанием хлора 61%. Растворителем служила смесь: ацетон 35%, толуол 30%, бутилацетат 35%. Свежепергнанный акрилонитрил брали в различных концентрациях 3, 7, 5, 11, 15%. Полимеризацию проводили при 70° из 10, 15 и 20%-ных растворов ХПВХ в атмосфере азота. В качестве инициатора служил динитрил азойомасляной кислоты в количестве 2—3% по отношению к мономеру. Процесс полимеризации длился 3 часа. О превращении мономера судили по взвешиванию.

При полимеризации акрилонитрила в растворах ХПВХ продукты реакции выпадают в виде тонкой взвеси и раствор постепенно превращается в молочно-белую дисперсию, агрегативно и кинетически очень устойчивую. Размер отдельных частиц колеблется в пределах нескольких десятых микрон.

Следует отметить, что при полимеризации акрилонитрила в том же растворителе, но в отсутствие ХПВХ, образующиеся частицы выпадающего в осадок поликарилонитрила (ПАН) хотя и имеют примерно тот же размер, но дисперсии полу-

чаются весьма кинетически неустойчивыми. Добавление в такие дисперсии ХПВХ для повышения вязкости, влияния на стабильность практически не оказывает. Отсюда можно полагать, что устойчивость дисперсий обеспечивается стабилизатором, получающимся в процессе полимеризации. Очевидно, что стабилизатором является привитый сополимер, образование которого в данных условиях определяется реакцией передачи цепи [3, 4].

Кривые превращения (рис. 1) и данные табл. 1 свидетельствуют о том, что при полимеризации мономера в растворах ХПВХ конверсия хотя и возрастает с увеличением концентрации ХПВХ и мономера, но во всех

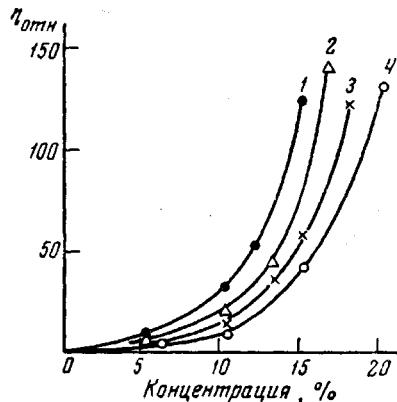


Рис. 2

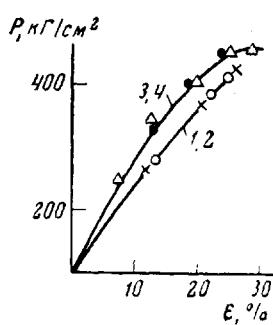


Рис. 3

Рис. 2. Относительная вязкость дисперсий с различным содержанием ПАН:

1 — исходный ХПВХ; 2 — 11,2% ПАН; 3 — 24,6% ПАН; 4 — 40,7% ПАН

Рис. 3. Кривые растяжения пленок с разным содержанием ПАН:

1 — исходный ХПВХ; 2 — 3% ПАН; 3 — 11,2% ПАН; 4 — 24% ПАН

случаях процесс полимеризации не идет до конца. При этом обращает на себя внимание тот факт, что при постоянной концентрации мономера конечный продукт после трех часов полимеризации получается одинакового

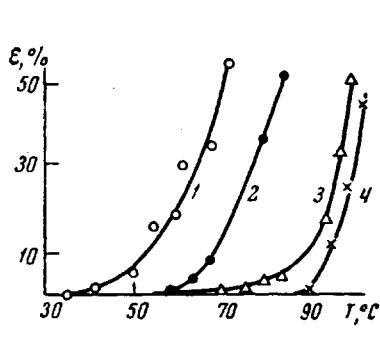


Рис. 4

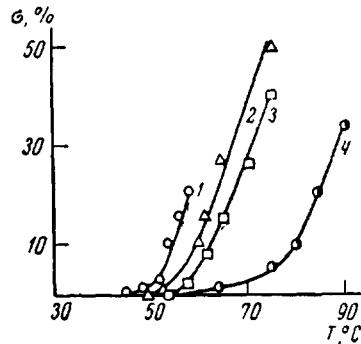


Рис. 5

Рис. 4. Термомеханические кривые ХПВХ с разным содержанием ПАН из дисперсий:

1 — исходный ХПВХ; 2 — 3% ПАН; 3 — 24,6% ПАН; 4 — 40% ПАН

Рис. 5. Термомеханические кривые механических смесей ХПВХ и ПАН:

1 — 3% ПАН; 2 — 11,2% ПАН; 3 — 24,6% ПАН; 4 — 20,7% ПАН

состава (табл. 2) при любой концентрации ХПВХ. Так при концентрации мономера 7,5% отношение ХПВХ к ПАН в конечных продуктах соответствует 88 : 12. При концентрации мономера 15% оно равно 60 : 40.

Полученная закономерность позволяет высказать предположение, что процесс полимеризации акрилонитрила в данных условиях определяется процессом прививки в результате передачи цепи от инициатора на полимер. Естественно, что чем выше концентрация полимера, тем соответственно больше активных центров, что и вызывает увеличение конверсии мономера при полимеризации в растворах ХПВХ более высокой концентрации. Одинаковый состав продукта в этом случае указывает, по-видимому, на разный молекулярный вес образующегося привитого сополимера,

Таблица 1
Конверсия акрилонитрила, %

Концентрация ХПВХ, %	Концентрация акрилонитрила, %		
	7,5	11,2	15
	Конверсия, %		
10	18	28	53
15	26	44	68
20	35	63	87

значительно меньше, чем это соответствовало бы гомополимеру.

Исследование физико-химических свойств дисперсий, полученных из 15%-ного раствора ХПВХ и пленок, показало значительные изменения в них по мере накопления продуктов полимеризации. Так, при исследовании вязкости дисперсий, представленных на рис. 2, видно, что с увеличением концентрации ПАН вязкость существенно уменьшается; это свидетельствует о том, что полимеризация акрилонитрила связана с процессом

Таблица 2
Состав продуктов полимеризации, %

Концентрация ХПВХ, %	Концентрация акрилонитрила, %					
	7,5	11,2	15			
	Состав, %					
	ХПВХ	ПАН	ХПВХ	ПАН	ХПВХ	ПАН
10	88	12,0	75,0	25,0	60,8	39,2
15	88,3	11,7	75,4	24,6	59,3	40,7
20	88,5	11,5	76,0	24,0	60,9	39,1

глобулизации цепей полимера. В связи с этим при формировании пленок из дисперсий ПАН ведет себя как активный наполнитель. При исследовании прочности пленок на одноосное растяжение было установлено, что при содержании в материале от 3 до 24% ПАН (рис. 3, кривые 2, 3, 4) прочность пленок не только не уступает прочности пленок из исходного ХПВХ (кривая 1), но даже превосходит ее. Эластичность пленок при этом меняется мало. Однако при более высоком содержании ПАН (24%) пленки становятся хрупкими.

Исследование термомеханических свойств на приборе с постоянно действующей нагрузкой показало, что увеличение содержания ПАН в материале (рис. 4, кривые 2, 3, 4) от 3 до 40% приводит к существенному повышению температур переходов из одного физического состояния в другое. Так, температура перехода в вязко-текучее состояние у исходного ХПВХ лежит в пределах 45–50°, тогда как в материалах, полученных из дисперсий при содержании ПАН 24%, она поднимается в данных условиях опыта до 85°, а при 40% — до 90°. Одновременно наблюдается также повышение температуры стеклования системы.

При сравнении термомеханических кривых материала из дисперсий с кривыми материала механических смесей гомополимеров (ХПВХ и ПАН, рис. 5) того же состава видно, что хотя температура перехода в вязко-текучее состояние в смесях и повышается, но в значительно меньшей степени, чем в материале из дисперсий, где имеется привитый сополимер. При содержании ПАН 24,6 % в механических смесях (рис. 5, кривая 3) температура перехода в вязко-текучее состояние на 10° выше, чем ХПВХ (рис. 4, кривая 1), тогда как в материале с привитым сополимером (рис. 5, кривая 3) она выше на 35°. При концентрации ПАН, равной 40 %, температура вязко-текучего состояния в материале с привитым сополимером на 15° выше (рис. 4, кривая 4) по сравнению с материалом механической смеси гомополимеров (рис. 5, кривая 4).

Приведенные результаты показывают, что получение пленкообразователя в виде органодисперсий указанным методом представляет несомненный интерес, так как наряду с пониженной вязкостью по сравнению с растворами значительно могут улучшиться физико-химические свойства модифицированного таким способом полимера.

Выводы

1. Исследован процесс образования органодисперсий путем радикальной полимеризации акрилонитрила в растворах хлорированного поливинилхлорида.
2. Исследованы физико-химические свойства модифицированного ХПВХ. Установлено, что вязкость органодисперсий уменьшается и теплостойкость материала повышается по мере увеличения содержания ПАН.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
4 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 67, 659, 1949.
2. П. И. Зубов, Е. А. Осипов, Л. А. Сухарева, Высокомолек. соед., 6, 811, 1964.
3. J. R. Roland, L. M. Richards, J. Polymer Sci., 9, 61, 1952; А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. И. Федосеев, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, 121, 644, 1958.
4. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1839, 1964; А. Равве, И. Т. Комис, Химия и технол. полимеров, 1961, № 11, 43.

THE PREPARATION OF ORGANODISPERSIONS OF CHLORINATED POLYVINYLCHLORIDE

P. I. Zubov, A. M. Smirnova, T. V. Raikova

Summary

The formation of organodispersions by radical polymerization of acrylonitrile (AN) in polyvinylchloride (PVC) has been investigated and the physicochemical properties of the modified PVC have been determined. It has been found that the viscosity of the organodispersions diminishes and the thermomechanical resistance of the material increases with increase in the PAN content.