

УДК 541.64:547 (458.82+322)

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ
ПРИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛХЛОРИДА**

Тительман Г. И., Панфилов А. А., Зильберман Е. Н.

Показано, что на ранних стадиях сусpenзионной полимеризации винилхлорида используемая в качестве защитного коллоида оксипропилметилцеллюзa вступает в реакцию привитой сополимеризации с мономером. Рассмотрено влияние этой реакции на закономерности полимеризации и свойства ПВХ. Высказано предположение о том, что наружная оболочка на частицах сусpenзионного ПВХ представляет собой привитой сополимер оксипропилметилцеллюзы и винилхлорида.

Известно [1–3], что при сусpenзионной полимеризации винилхлорида (ВХ) используемая в качестве защитного коллоида метилцеллюзa (МЦ) после завершения процесса практически полностью переходит из водной фазы в полимер. Это явление объясняют адсорбцией МЦ на полимерно-монарные частицы [2], но не исключают возможности образования привитого сополимера МЦ и ПВХ [1]. С наличием в полимере МЦ связывают понижение способности ПВХ к пластификации и ухудшение его диэлектрических свойств [3].

В настоящей работе изучены природа, причины и некоторые пути регулирования превращения оксипропилметилцеллюзы (ОПМЦ) при сусpenзионной полимеризации ВХ.

В работе использовали технический ВХ, ОПМЦ марки Methocel 65 HG-50 с содержанием 27–29% метоксильных, 4–7% оксипропильных групп, *азо-бис-изобутиронитрил* (ДАК), дистиллиированную воду с электропроводностью не более $1 \cdot 10^{-5}$ ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ ди- и триэтиламины марки х.ч. Все исходные вещества имели показатели, соответствующие стандартам и литературным данным; дополнительной очистке их не подвергали.

В металлический реактор емкостью 4 л с якорной мешалкой (240 мин^{-1}) загружали водную фазу, инициатор и по окончании вакуумирования (50–100 тор, 10 мин) 700 г ВХ. Соотношение водной фазы и мономера равнялось двум. Полимеризацию вели при 53° и давлении 7,8 кГ/см 2 и заканчивали после понижения давления в реакторе до 5 кГ/см 2 или обрывали на более ранних степенях превращения путем интенсивного охлаждения системы.

В исходной водной фазе и маточном растворе измеряли pH, поверхностное натяжение на границе с воздухом по Ребиндера и фотоколориметрически (ФЭК-56) определяли содержание ОПМЦ по реакции с анtronом [4]. Для характеристики ПВХ определяли относительную вязкость его 0,5%-ных растворов в циклогексаноне при 25° и термостабильность при 165° по индукционному периоду, предшествующему выделению HCl. Фракционное осаждение проводили по методике [5], добавляя к 1%-ному раствору ПВХ в циклогексаноне метanol при 20° . Содержание хлора в полимерах определяли меркуриметрическим титрованием HCl, выделяющегося при сжигании.

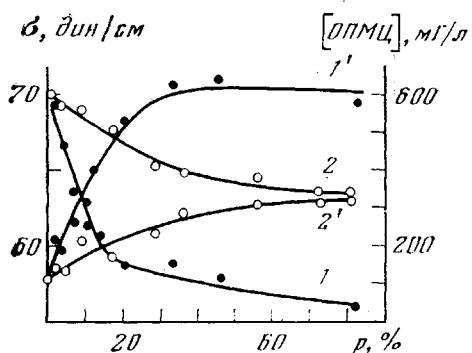
Значения скорости полимеризации и получали графическим дифференцированием интегральных кривых степени превращения p – время по p .

Как видно из рис. 1, в процессе полимеризации содержание ОПМЦ в маточном растворе убывает (кривая 1), а его поверхностное натяжение симметрично возрастает (кривая 1'), причем особенно резкое изменение этих величин происходит в начальный период до достижения степени превращения 20–30%. Интенсивное связывание ОПМЦ с образующимся поли-

мером именно на ранних стадиях подтверждают результаты опыта, в котором 25% ОПМЦ были загружены в реактор перед полимеризацией, а остальные 75% при значении $p \sim 10\%$. При суммарном содержании ОПМЦ в водной фазе 600 мг/л концентрация его в маточном растворе после завершения полимеризации возросла до 416 мг/л против 25–50 мг/л при загрузке всего количества ОПМЦ перед полимеризацией.

Для выяснения природы связи между ПВХ и ОПМЦ была приготовлена суспензия смешением ПВХ, свободного от защитного коллоида, с водой, содержащей 0,3% ОПМЦ. ПВХ отделили от суспензии и обработали

Рис. 1. Зависимость содержания ОПМЦ ($1, 2$) и поверхностного натяжения ($1', 2'$) маточного раствора от степени превращения при полимеризации ВХ в суспензии без аммиака ($1, 1'$) и в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ г-моль аммиака ($2, 2'$) в водной фазе. Здесь и на рис. 2, 3: температура полимеризации 53° , содержание ДАК 0,55 масс.% по отношению к ВХ, содержание ОПМЦ в водной фазе 600 мг/л



водой, что позволило практически полностью извлечь ОПМЦ. В то же время при полимеризации ВХ с использованием в качестве водной фазы 0,3%-ного водного раствора защитного коллоида даже после многократной отмычки и трехкратной экстракции кипящей водой в полимере остается около 50% ОПМЦ. Эти данные позволяют считать, что удерживание ОПМЦ полимерной фазой в основном обусловлено не адсорбцией, а образованием химических связей за счет реакций привитой сополимеризации.

Выделение и идентификация привитого сополимера ОПМЦ – ПВХ при выбранных условиях полимеризации ВХ затруднены из-за малых количеств продукта (относительная доля связанной ОПМЦ 1,5–5 мг на 1 г ПВХ). Поэтому для доказательства прививки была осуществлена полимеризация ВХ до малой степени превращения (~4%) в присутствии водной фазы с повышенным содержанием (0,5%) ОПМЦ. Полученный в этих условиях полимер после промывки холодной водой и последующей трехкратной экстракции 10-кратным избытком кипящей воды (до отсутствия ОПМЦ в воде) содержал 46 мг связанной ОПМЦ на 1 г ПВХ (около 20% от исходного количества защитного коллоида), что согласуется с содержанием в нем хлора (54,3%). 2 г этого полимера практически нацело растворились

Суспензионная полимеризация винилхлорида (700 г ВХ; 600 мг/л ОПМЦ в водной фазе; 0,55 масс.% ДАК, 53°)

рН	Исходная водная фаза		Маточный раствор			ПВХ		
	добавка	содержание добавки, г-моль	рН	[Cl ⁻], мг/л	[ОПМЦ], мг/л	выход, %	содержание агломератов (корок), %	термостабильность при 165° , с
7,25	—	—	3,7	58	25	84	0,42	59
7,85 *	—	—	7,6	16	275	78	0,05	90
10,75	Триэтиламин	0,001	7,6	44	215	80	0,40	86
10,72	Диэтиламин	0,001	9,4	41	190	78	0,03	67
9,30	Аммиак	0,001	4,1	40	60	80	0,03	64
10,50	»	0,005	10,0	30	310	82	0	70
7,40 **	—	—	2,2	370	—	60	11,40	16
10,33 **	Аммиак	0,005	3,5	108	—	75	3,50	59

* Водная фаза перед полимеризацией 2 раза дегазирована по 30 мин при 50° , охлаждена до 25° , реактор продут газообразным винилхлоридом и вакуумирован.

** В реактор перед полимеризацией введено 0,004 г-моля кислорода.

в 200 мл циклогексанона, в то время как при обработке циклогексаноном механической смеси ПВХ и ОПМЦ того же состава растворение не является полным — выделяется набухший осадок эфира целлюлозы.

Необходимо отметить, что в начальный период супензионной полимеризации, когда ОПМЦ наиболее интенсивно связывается с полимером, наблюдается резкое увеличение кислотности среды: pH уменьшается на 3,5 единицы и затем практически не меняется до конца процесса. Как известно, подобное изменение среды обычно связывают с присутствием кислоро-

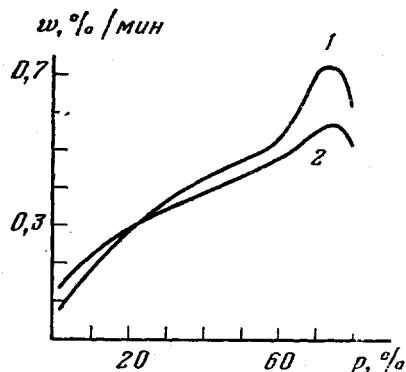


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ВХ в супензии без аммиака (1) и в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ г-моль аммиака (2) в водной фазе

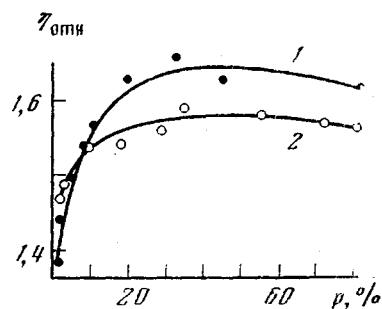


Рис. 3. Зависимость $\eta_{\text{отн}}$ растворов ПВХ в циклогексаноне (0,5 масс.-% 25°) от степени превращения при полимеризации ВХ в супензии без аммиака (1) и в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ г-моль аммиака (2) в водной фазе

да в реакционной смеси (кислород и винилхлорид образуют полиперекиси, продукты гидролиза которых и обусловливают уменьшение pH [6]). Мы предполагаем, что побочная реакция привитой сополимеризации также связана с действием кислорода. Такое предположение подтверждают опыты, результаты которых приведены в таблице: как при тщательной деаэрации реакционного объема, так и в присутствии в исходной водной фазе этиламинов или аммиака, которые способны реагировать с перекисными соединениями [7], происходит увеличение содержания ОПМЦ и понижение содержания хлоридов в маточном растворе и стабилизация его pH, уменьшается количество полимера в виде агломератов, повышается термостабильность полученного ПВХ. Напротив, введение кислорода в полимеризационную систему вызывает резкое ухудшение всех перечисленных показателей.

Поскольку супензионная полимеризация ВХ с введением аммиака представляет практический интерес [8], мы изучили, как в его присутствии в ходе полимеризации изменяются в маточном растворе содержание ОПМЦ и поверхностное натяжение на границе с воздухом. Как видно из рис. 1, характер полученных кривых подтверждает, что аммиак препятствует протеканию побочных реакций с участием ОПМЦ в начальный период полимеризации, причем, как видно из таблицы, он способен в определенной степени подавлять и вредное влияние избыточного кислорода.

Таким образом, в начальный период полимеризации в присутствии следов кислорода не только протекают побочные реакции окисления ВХ [6, 9], но и образуются привитые сополимеры ОПМЦ — ПВХ. Конкуренция способность этих процессов может определяться не только их кинетическими параметрами, но и местом протекания той или иной реакции (в капле или на ее границе).

Полученные нами данные позволяют также предложить объяснение известному факту [10, 11] образования в начале супензионной полимери-

зации ВХ роговидных наружных оболочек на частицах полимера (отсутствующих в частицах ПВХ, получаемого при полимеризации в массе): эти частицы представляют собой привитые сополимеры ВХ и эфира целлюлозы. Образование роговидной оболочки должно прекратиться по достижении значений $p=20-30\%$, когда, согласно вышеупомянутым данным, реакция привитой сополимеризации уже практически не протекает. Именно поэтому наружная оболочка на образующейся при высокой конверсии полимерной частице может быть сплошной или прерывистой [10]. Очевидно, что подавление привитой сополимеризации является причиной уменьшения содержания роговидных оболочек в ПВХ, что, в свою очередь, должно приводить к увеличению пористости, гранулометрической и морфологической однородности полимера. Полученные ранее [8] данные согласуются с рассмотренными здесь представлениями о причинах влияния химического превращения ОПМЦ на свойства ПВХ.

Из рис. 2 и 3 видно, что подавление побочных реакций с участием ОПМЦ при помощи аммиака сказывается на макрокинетике процесса и на η_{sp} ПВХ. На ранних стадиях полимеризации в присутствии аммиака скорость полимеризации и величина η_{sp} больше, чем при полимеризации в его отсутствие. Это может быть связано как с ослаблением действия кислорода (образование низкомолекулярных перекисей и продуктов их гидролиза [6], являющихся агентами передачи цепи), так и с уменьшением содержания состоящих из привитых сополимеров оболочек, способных препятствовать диффузионному потоку в полимерную фазу «внешних» радикалов из мономерной фазы [12]. Повышение вязкости полимерной фазы может вызывать уменьшение эффективной константы скорости реакций обрыва в этой фазе [13], что приводит к заметному росту скорости полимеризации. На более глубоких степенях превращения при одних и тех же значениях p в присутствии аммиака величина η_{sp} меньше, что и обуславливает некоторое подавление эффекта самоускорения полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Котляр, В кн. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, «Химия», 1968, стр. 53.
2. В. П. Соколов, К. А. Лобашов, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1965, вып. 3, стр. 199.
3. Е. П. Шварц, И. Б. Котляр, И. В. Чиркина, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1968, вып. 3, стр. 151.
4. E. P. Samsel, R. A. Delap, Anal. Chem., 23, 1795, 1951.
5. Р. Колл, В кн. Методы исследования полимеров, под ред. П. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 44.
6. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ж. общ. химии, 28, 983, 1958.
7. В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972, стр. 60.
8. Г. И. Титelman, А. А. Панфилов, Е. Н. Зильberman, В. В. Квартальнов, Н. И. Соколова, Пласт. массы, № 1, стр. 10, 1980.
9. А. И. Калинин, Ж. общ. химии, 37, 1951, 1967.
10. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, стр. 66.
11. Р. H. Geil, J. Macromolec. Sci., A11, 1271, 1977.
12. С. И. Кучанов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., A15, 2393, 1973.
13. Д. Н. Борт, С. И. Кучанов, В. И. Зегельман, Высокомолек. соед., A17, 2742, 1975.

Новомосковское производственное
объединение «Азот»

Поступила в редакцию
28.I.1980

TRANSFORMATIONS OF OXYPROPYLMETHYL CELLULOSE DURING SUSPENSION POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE

Titelman G. I., Panfilov A. A., Zilberman Ye. N.

Summary

It has been shown that at the initial stages of suspension polymerization of vinyl chloride oxypropylmethyl cellulose used as a protective colloid is participating in the reaction of graft copolymerization with a monomer. The influence of this reaction on the polymerization process and properties of PVC are discussed. It is proposed that the outer layer of suspensial PVC particles is the graft copolymer of oxypropylmethyl cellulose and vinyl chloride.