

5. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: Наука, 1964, с. 173.
6. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 373.
7. Bawn C. E. H., Hobin T. P., McGarry W. J. J. Chem. phys. et phys. chim. biol., 1959, B. 56, № 8—9, S. 791.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14.IV.1983

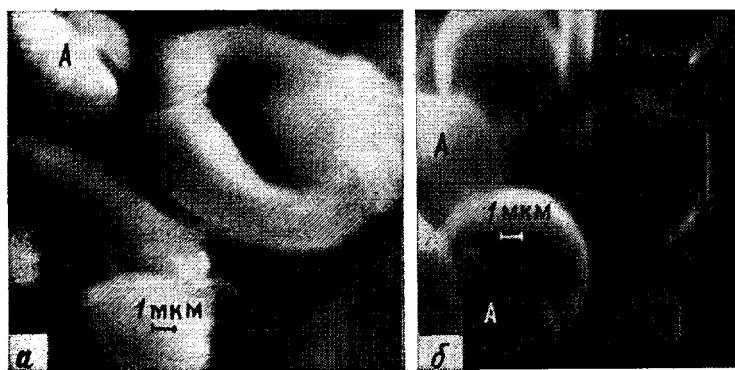
УДК 541.64 : 547.322

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ СУСПЕНЗИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА С ВИНИЛХЛОРИДОМ

Эмирова И. В., Савельянов В. П., Голиков М. В.

Известно, что в процессе сусpenзионной полимеризации продукт реакции формируется в виде гранул, форма которых близка к сферической [1]. Нами найдено, что в случае реакции сополимеризации мономеров, один из которых в ходе процесса находится в условиях, близких к точке его кипения, форма гранул в ряде случаев отлична от сферической (рисунок, а).

Исследовали образцы сополимера винилацетата (ВА) с винилхлоридом (ВХ) марок А-15 и ВА-15, полученные в промышленных условиях с использованием различных стабилизаторов — стиромалеата натрия и



Гранулы сополимера ВА-15, полученные при использовании в качестве стабилизатора стиромалеата натрия (а) и ПВС (б)

ПВС. Исследуемые сополимеры были синтезированы в условиях одновременного ввода обоих мономеров в реактор или при газофазном дозировании ВХ в ходе реакции.

На рисунке, а представлены микрочастицы, сформировавшиеся в ходе сополимеризации с участием стиромалеата натрия в качестве стабилизатора. Сверху образования выглядят тороидами с закрепленной на них полусферой, сбоку (рисунок, а, точка А) полусфера представляется полупрозрачным грибовидным облаком.

Можно полагать, что такая форма частиц свидетельствует о следующем механизме их образования. В начальный период реакции после разделения реакционной массы в процессе перемешивания на капли с растворенным в них инициатором процесс сополимеризации начинает идти преимущественно на поверхности капель. При этом создается оболочка, препятствующая массообмену между каплями. Закапсулированные в такой оболочке мономеры продолжают сополимеризоваться, высажаясь на стенах капсулы. Вследствие экзотермичности процесса и плохой теплопроводности стенок капсулы температура внутри нее выше, нежели температура, замеряемая в реакторе. Это, вероятно, позволяет BX, находящемуся внутри капсулы, перейти в газообразное состояние и раздуть капсулу. Далее, найдя в оболочке капсулы какое-либо дефектное место, BX дросселирует сквозь него, вследствие чего капсула коллапсирует, что и приводит к возникновению структур, представляющих в плане торOID. Дросселировав в жидкую среду, окружающую капсулу, BX вновь переходит в жидкое состояние, соответствующее 353 К и $p=0,3+1,2$ МПа (условиям в реакторе). Жидкий BX, по-видимому, полимеризуется вблизи места своего выхлопа, что и дает возможность образования полусферам, которые видны на рисунке, а.

Анализ хода промышленных процессов, в результате которых получается суспензия, состоящая преимущественно из частиц такого рода, показал, что он сопровождается аномальным увеличением давления в реакторе к концу процесса. Это приводило к необходимости сброса давления в системе путем стравливания части газа либо охлаждения системы. Это, по-видимому, способствовало коллапсу.

Следует отметить, что формирование таких структур часто сопровождается потерей сыпучести образцов. Это связано, вероятно, с тем, что описанные структуры имеют, во-первых, большую кривизну, чем сферические частицы того же диаметра (это приводит к большей возможности накопления электростатических зарядов); во-вторых, если принять во внимание предлагаемый нами механизм, полусфера на поверхности торOIDов состоит, по-видимому, преимущественно из BX. Если учесть, что поляризуемость хлорид-ионов и карбонильных ионов различна [2], то наличие такого выроста создает в частице значительный диполь.

Сравнение морфологии вышеописанных образцов с морфологией суспензии, полученной с использованием ПВС в качестве стабилизатора, показало, что в случае использования ПВС образцы формируются преимущественно в виде сфер, всегда содержащих пузыревидные выступы (рисунок, б). По-видимому, происхождение этих выступов также связано с повышением давления внутри капсул и поиском BX дефектных областей (точек выхлопа). Однако стени капсул в этом случае, по-видимому, более жесткие, не допускающие коллапса.

Сказанное выше должно иметь значение для решения вопроса о целесообразности дозированного ввода BX — более реакционноспособного мономера с целью создания более однородной молекулярной структуры сополимера.

Коль скоро массообмену с окружающей средой препятствует оболочка капсул, и диффузия BX в объем капсул затруднена, особенно с учетом некоторого избыточного давления внутри нее, BX, дозированный в ходе реакции, будет полимеризоваться, либо формируя новые частицы, либо на поверхности имеющихся капсул. В том и в другом случае увеличивается неоднородность сополимера и доля фракций, обогащенной BX.

Исследование с помощью растрового микроскопа структуры сополимера, полученного в условиях газофазного дозирования BX, показало наличие в нем коллапсировавших сфер, аналогичных описанным выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Л.: Химия, 1979, с. 19.
 2. Василенок Ю. И. Предупреждение статической электризации полимеров. Л.: Химия, 1981. 208 с.
- Новомосковский филиал
Московского химико-технологического
института
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
8.VI.1983

УДК 541.64 : 678.84

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ НАПОЛНИТЕЛЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Батуева Л. И., Потепалова С. Н., Савельев А. П.,
Попов В. А., Борт Д. Н., Гузеев В. В.,
Зубов В. П., Кабанов В. А.*

Известно, что введение больших количеств минеральных дисперсных наполнителей в полимеры ухудшает физико-механические и реологические свойства получаемых композиционных материалов [1–3]. В настоящее время разработан новый способ наполнения – полимеризационное наполнение [4–7]. Один из вариантов этого метода – полимеризационная модификация наполнителей, которая заключается в формировании полимерного слоя на поверхности минеральных наполнителей в условиях полимеризации. Образующееся при этом полимерное покрытие играет важную роль в придании наполненным материалам достаточно высоких физико-механических и технологических свойств. Очевидно, что уровень этих свойств будет зависеть от того, в какой мере полимерное покрытие способно удержаться на наполнителе в процессе переработки. Можно допустить, что эта способность будет определяться способом модификации наполнителя.

Цель настоящей работы – исследование поведения полимерного покрытия при переработке наполненного ПВХ в зависимости от способов формирования этого покрытия.

Были исследованы композиции на основе ПВХ, содержащие 20 об.% наполнителя. В качестве наполнителя применяли карбонат кальция – мел химически осажденный. Модификацию мела осуществляли тремя методами, предусматривающими возможность достижения различной прочности связи полимерного покрытия с поверхностью наполнителя: I – полимеризация ВХ в присутствии исходного мела; II – обработка исходного мела латексом сополимера ВХ, имеющего в своем составе карбоксильные группы; III – полимеризация ВХ в присутствии частиц мела, предварительно обработанных карбоксилсодержащим мономером, который способен вступать в химическую реакцию с мелом, с одной стороны, и с мономером, из которого синтезируется полимерное покрытие, – с другой [8, 9]. О наличии химической связи покрытия с поверхностью мела судили по способности полимера экстрагироваться органическим растворителем.

Композиции для переработки готовили на турбосмесителе при 90° и перерабатывали методом экструзии. Для сравнения перерабатывали композицию ПВХ – немодифицированный мел того же состава. Поверхность наполнителей исходных, после модификации и в переработанном материале изучали электронно-микроскопическим методом на микроскопе ЭМВ-100Л. В первых двух случаях о поверхности наполнителя судили по репликам, получаемым с частиц порошка, которые готовили по известной методике [10], а в третьем случае – по репликам с поверхности хрупкого излома переработанного образца. Замораживание и раскалывание образца осуществляли в установке вакуумного распыления непосредственно перед репликацией.