

УДК 541.64:542.952

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*Курта С. А., Чуйко А. А., Хабер Н. В.,  
Новокишионова Л. А.*

Исследован процесс полимеризации винилхлорида в присутствии метилвинилаэросила. Показано значительное влияние наполнителя на кинетику процесса, свойства образующегося латекса и порошка наполненного ПВХ.

В последние годы исследователи все чаще обращаются к усиливающим наполнителям для каучуков и пластмасс, к которым относится аэросил [1]. Однако высокая удельная поверхность аэросила не позволяет вводить его в полимерную матрицу больше 5–20% без ухудшения перерабатываемости смесей, что связано с трудностями смешивания высокопылящих аэросилов, неравномерностью их распределения, резким повышением вязкости и ухудшением других характеристик композиции [2]. С целью определения влияния аэросила на кинетику процесса полимеризации винилхлорида и свойства наполненного ПВХ были изучены особенности способа полимеризационного наполнения [3].

В настоящей работе проведено исследование эмульсионной полимеризации ВХ в присутствии предварительно диспергированного в нем метилвинилаэросила (МВА), содержащего на поверхности химически связанные группы  $-\text{Si}(\text{CH}_3=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ . МВА имел насыщную массу 60 г/л, удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  240 м<sup>2</sup>/г, pH 5,4, влажность 0,1%, потеря при прокаливании 5%, концентрацию винильных групп  $\alpha\text{-C}\equiv\text{C}-$  = 0,5 ммоль/г. В качестве инициатора свободнорадикальной полимеризации применяли пероксадисульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , а в качестве эмульгатора – алкилмоносульфонат Е-30 со средней длиной цепи  $C_{15}$ . За кинетикой процесса полимеризации следили путем отбора проб из реактора-автоклава в различные промежутки времени, которые затем анализировали на содержание ПВХ методом определения потерь при прокаливании. Полимеризацию ВХ исследовали в температурном диапазоне 54–68° при концентрации инициатора 0,01–0,1%, эмульгатора – 1,25–4,75% и водном модуле  $\text{H}_2\text{O} : \text{ВХ} = 1:2:1$ .

В результате проведенных исследований были построены кинетические кривые полимеризации ВХ при различных исходных количествах МВА (рис. 1). Для сравнения была взята начальная часть кинетической кривой обычной эмульсионной полимеризации ВХ (кривая 1) [4]. Как видно из приведенных на рис. 1 кривых 2–4, введение 5, 10 и 15% МВА увеличивает скорость полимеризации ВХ (таблица). Ускорение реакции полимеризации ВХ в присутствии МВА связано, по-видимому, с распределением частиц аэросила ( $d=0,01$ – $0,02$  мкм) [1] в каплях мономера, мицеллах ( $d_m=0,08$ – $0,10$  мкм) [4] и закреплением, прививкой образующих макrorадикалов на поверхности аэросила. Данный эффект наблюдается также при введении в среду на стадии полимеризации ВХ мелких частиц ( $d=0,02$ – $0,10$  мкм) затравочного латекса, вызывающих увеличение скорости реакции полимеризации ВХ [4]. Это согласуется с данными работы [5], где указано на каталитическое влияние твердой поверхности неорганических веществ при полимеризации мономеров. Дальнейшее увеличение содержания МВА до 20, 30 и 60% не только не повышает, а даже несколько уменьшает скорость полимеризации ВХ (таблица; рис. 1, кривые 5–7). Этот результат, возможно, обусловлен переходом наполнителя в дисперсионную среду – воду, что приводит в конечном счете к умень-

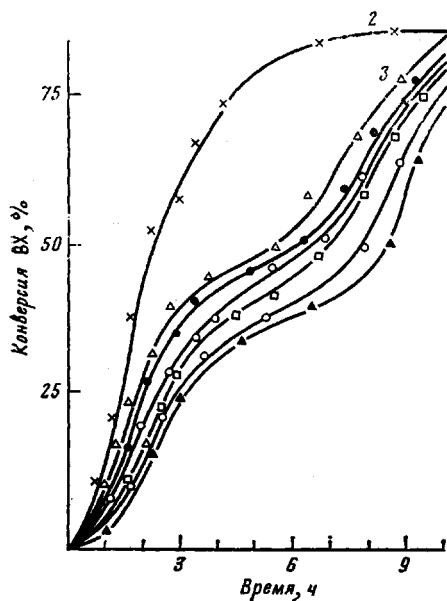


Рис. 1

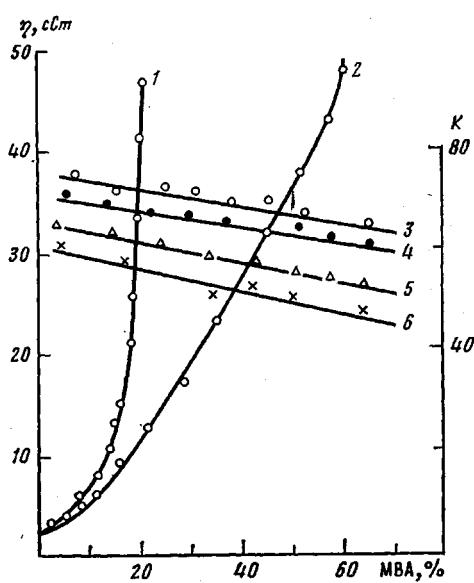


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВХ в присутствии различного количества наполнителя МВА при концентрации Е-30=3,8,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8=0,03\%$ , 54°, pH 8. Количество МВА, %: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15, 5 - 20, 6 - 30, 7 - 60

Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости ПВХ (1, 2) и константы Фикентчера ПВХ (3-6) от содержания МВА. 1 - механическая смесь 30% латекса ПВХ и МВА; 2 - латекс, полученный при полимеризации ВХ в присутствии МВА; 3-6 - константы Фикентчера  $K$  для отмытого в дихлорэтане ПВХ, полученного при 54° (3), 57° (4), 62° (5) и 68° (6)

шению в ней концентрации инициатора и эмульгатора вследствие их адсорбции на аэросиле и соответственно понижению скорости инициирования.

Результаты расчета порядка реакции по мономеру графическим способом Оствальда - Нойенса представлены в таблице. Известно, что увеличение адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз [6] приводит к уменьшению порядка реакции от дробного до нулевого (для эмульсионной полимеризации ВХ без наполнителя  $n \leq 1$ ), что совпадает с нашими данными (таблица), когда порядок реакции изменяется от  $n=0,4$  (при 5-15%-ном содержании МВА) до  $n=0$  (при 30-60%-ном содержании МВА). Константы скоростей полимеризации, рассчитанные по формуле  $v=K[\text{C}]^n[\text{M}]^n$  [4], приведены в таблице. Температурные зависимости константы скорости полимеризации ВХ в присутствии МВА описываются уравнением Аррениуса. Причем, при введении МВА наблюдается

#### Кинетические закономерности полимеризации винилхлорида в присутствии МВА

Содержание МВА, %	Порядок реакции по мономеру $n$	Константа скорости полимеризации ВХ, л/моль·мин				$\frac{v_{68^\circ}}{v_{54^\circ}}$	$v_{\text{МВА} + \text{ВХ}}$ (при 54°)	Энергия активации, кДж/моль
		54°	57°	62°	68°			
0	1	0,55	0,68	1,01	1,12	2,03	1,0	110
5	0,4	1,0	1,3	1,72	1,98	2,01	1,79	85
10	0,5	0,75	0,91	1,08	1,32	1,82	1,19	87
15	0,6	0,66	0,86	1,12	1,23	1,86	1,11	100
20	0,4	0,69	0,93	1,09	1,32	1,89	0,95	100
30	0,1	0,72	0,98	1,21	1,42	1,97	0,89	102
60	0,0	0,66	0,87	1,02	1,21	1,87	0,78	100

некоторое понижение энергии активации процесса и повышение значений  $K$  (таблица).

Для оценки технологических свойств латекса наполненного ПВХ вискозиметрическим способом были изучены зависимости кинематической вязкости латексов от содержания наполнителя (рис. 2, кривые 1, 2). Способ полимеризационного наполнения ПВХ дает возможность ввести до 50–60% наполнителя, в то время как для механической смеси латекса ПВХ и МВА такая же вязкость достигается уже при введении 20% МВА. Это явление связано, по-видимому, с тем, что в первом случае при содержании МВА до 20% он входит преимущественно в глобулы ПВХ ( $d \approx 1$  мкм), которые формируются в процессе полимеризации ВХ [3]. Поэтому МВА до определенной степени (~20%) незначительно влияет на характеристики латекса. Во втором же случае уже при тех же количествах введенного МВА частицы наполнителя размещаются на границе раздела фаз, адсорбционно взаимодействуя с ингредиентами латекса (эмulsгатор, ПВХ, вода), что приводит к существенному загущению, дестабилизации и коагуляции латекса ПВХ при значительно меньшем количестве введенного МВА. На рис. 2 представлена зависимость константы Фикентчера ПВХ от количества МВА, введенного на стадии полимеризации, причем полученные образцы наполненного ПВХ были отмыты от  $\text{SiO}_2$  плавиковой кислотой. Константу Фикентчера определяли вискозиметрическим способом.

Оказалось, что наполнитель незначительно влияет на константу Фикентчера образующегося ПВХ. В исследуемом диапазоне содержания наполнителя она уменьшается в среднем на 10 единиц, что обусловлено возрастанием скорости обрыва цепи.

С целью понижения влияния введенного наполнителя на вязкость латекса ПВХ было изучено изменение концентрации промышленного эмульгатора Е-30 на вязкость наполненного латекса ПВХ (рис. 3). Увеличение концентрации эмульгатора в 2–3 раза оказывает заметное влияние на вязкость латекса лишь при высоких степенях наполнения, уменьшая ее почти в 2 раза. Это еще раз подтверждает предположение о том, что при содержании МВА выше 30% наполнитель из дисперсной фазы (ВХ) переходит в дисперсионную среду (вода), поэтому дополнительное введение поверхностно-активного вещества (эмультгатор Е-30) в некоторой степени компенсирует загущающие действия перешедшего в воду наполнителя.

Введение в ПВХ сильного адсорбента – МВА приводит к резкому увеличению расхода пластификатора – диоктилфталата (ДОФ) [2]. Поэтому нами была изучена пластифициаемость по ДОФ для трех различных образцов ПВХ (рис. 4, кривые 1–3). Небольшой расход пластификатора подтверждает возможность получения способом полимеризационного наполнения полимерных композиций с повышенным содержанием наполнителя. Причем эти композиции требуют меньшего расхода ДОФ, чем обычные композиции ПВХ.

Известно, что плотность упаковки полимерных макромолекул вблизи поверхности наполнителя, т. е. в адсорбционном слое, меньше, чем вдали от него [7]. Толщина ПВХ-слоя, адсорбированного на исходном аэросиле А-175 при введении последнего в пластифицированный ПВХ в процессе механической переработки, составляет 10 мкм [8]. Причем средняя плотность полимерной части составляет в этом случае 1,21 г/см<sup>3</sup>, а объемная доля аэросила в ПВХ 0,12 (15–20 вес. %). Для сравнения нами была определена зависимость средней плотности полимерной части наполненного ПВХ, полученного введением аэросила на стадии полимеризации ВХ, от содержания МВА в объемных долях (рис. 5). Для расчета толщины адсорбированного слоя ПВХ использовали следующие формулы [8]:

$$\rho_c = \frac{\rho - \varphi_a \rho_a}{1 - \varphi_a}, \quad D = d \sqrt{\varphi_b / \varphi_a}, \quad \delta = \frac{D - d}{2},$$

где  $\rho_c$  – средняя плотность полимерной части наполненного ПВХ;  $\rho$  – плотность наполненного образца, определенного пикнометрическим мето-

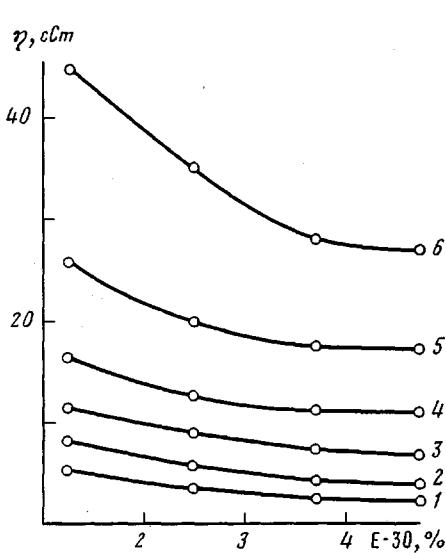


Рис. 3

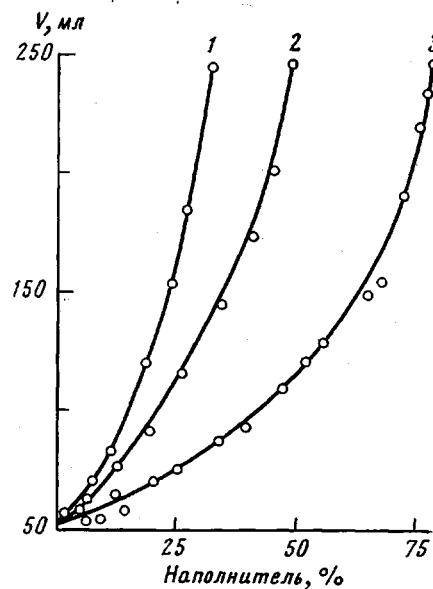


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости латекса ПВХ от концентрации эмульгатора Е-30 при содержании МВА 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 30 (5) и 60% (6)

Рис. 4. Зависимость пластификатоемкости по ДОФ композиции ПВХ – наполнитель от содержания различных наполнителей: 1 – механическая смесь ПВХ и МВА; 2 – механическая смесь ПВХ и МВА, модифицированного 20% привитого ПВХ; 3 – композиции, полученные при полимеризации ВХ в присутствии МВА.  $V$  – количество мл ДОФ на 100 г ПВХ

дом;  $\rho_n$  – плотность наполнителя;  $\varphi_n$  – объемная доля наполнителя;  $D$  – диаметр частиц наполнителя вместе с адсорбированным слоем полимера;  $d$  – диаметр частиц МВА аэросила (0,02 мкм);  $\delta$  – толщина слоя полимера, адсорбированного на аэросиле;  $\varphi_B=1$ . Расчет дал значение  $D=33,6$  мкм;  $d=6,8$  мкм.

Согласно приведенным расчетам, можно допустить, что значительное уменьшение толщины адсорбированного слоя ПВХ при полимеризационном наполнении связано с изменением характера упаковки наполнителя при увеличении его объемной доли в наполненном ПВХ. Для сопоставления характера упаковки было вычислено теоретическое  $n_t$  и экспериментальное  $n_e$  количество частиц МВА, которое может содержаться в объеме глобулы ПВХ ( $d_{\text{ПВХ}}=1$  мкм) [3]. Для расчета использовали ниже приведенные формулы

$$n_t = \frac{V'_{\text{ПВХ}}}{V'_a} \cdot \varphi_n, \quad V'_{\text{ПВХ}} = \frac{1}{6}\pi (d_{\text{ПВХ}})^3$$

$$n_e = \frac{V'_{\text{ПВХ}}}{V'_{a/\text{ПВХ}}}, \quad V'_{a/\text{ПВХ}} = \frac{1}{6}\pi (D)^3$$

Здесь  $V'_{\text{ПВХ}}$  – объем глобулы ПВХ,  $V'_a$  – объем частички аэросила,  $V'_{a/\text{ПВХ}}$  – объем частички аэросила с адсорбированным слоем полимера. Расчеты показали, что  $n_t$  для механически наполненного ПВХ составило 1360 частиц, а для полимеризационного ПВХ 2380 частиц. В то же время количество частиц, вычисленное на основе экспериментальных данных [8], для механически наполненного ПВХ составило 1420 частиц, а для полимеризационно наполненного ПВХ 2380. Таким образом, при полимеризационном наполнении ПВХ характер упаковки частиц наполнителя идеально совпал с теоретически возможным; это подтверждает предположение о том, что частички аэросила в данном случае размещены внутри глобул ПВХ. При этом весь полимер переходит в адсорбционный слой,

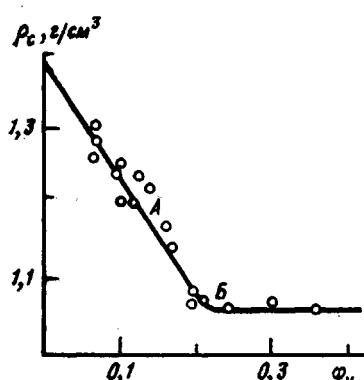


Рис. 5

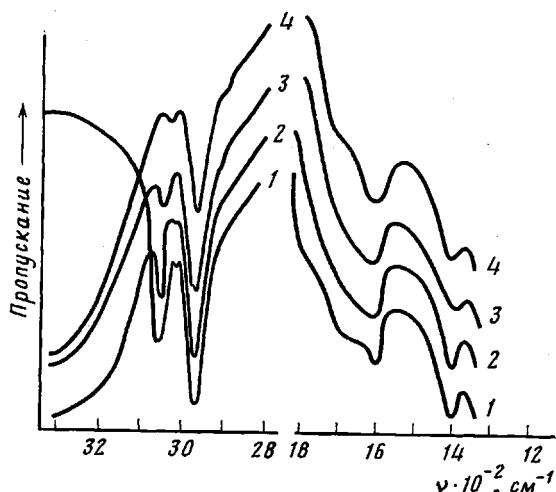


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость средней плотности полимерной части наполненного ПВХ, полученного полимеризационным наполнением, от содержания МВА в объемных долях фи-  
А – точка перехода ПВХ в состояние адсорбированного слоя при механическом на-  
полнении [8], Б – то же при полимеризационном наполнении

Рис. 6. ИК-спектры поверхности МВА, нагретого в вакууме  $10^{-3}$  тор, 1 – МВА на-  
грет при  $250^\circ$  без  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 2 – МВА и 0,1%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  при  $20^\circ$ , 3, 4 – то же  
после нагревания при  $60$  (2) и  $80^\circ$  (4)

в котором происходит его разрыхление, о чем свидетельствует понижение средней плотности полимерной части до  $1,06 \text{ г}/\text{см}^3$ . Уменьшение толщины слоя ПВХ, адсорбированного на поверхности наполнителя до  $6,8 \text{ мкм}$ , про-  
исходит за счет увеличения объемной доли МВА в полимеризационно на-  
полненном ПВХ, которая составляет  $0,21$  (или  $30\text{--}40 \text{ вес. \%}$ ), что почти в 2 раза выше, чем в случае механически наполненного ПВХ, в котором аэросил находится во внеродственных сегментах макромолекул ПВХ, на-  
ходящихся между его глобулами.

Для полученных образцов наполненного ПВХ была также определена степень прививки полимера к поверхности наполнителя. Для этого продукты экстрагировали в аппарате Сокслета горячим дихлорэтаном в течение 48 ч. При этом происходила отмыкация гомополимера ПВХ, а количество привитого ПВХ узнавали путем определения потери массы при прокаливании. Оказалось, что на поверхности наполнителя остается от 10 до 30% привитого ПВХ. Очевидно, это происходит за счет реакции привитой поли-  
меризации ВХ с поверхностными ненасыщенными группами метилвинил-  
аэросила.

Реакционная способность винильных групп, вступающих во взаимо-  
действие с ВХ, была изучена ИК-спектральным методом. На порошок МВА наносили 0,1%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  из водного раствора. После сушки образцы прессовали в виде таблеток и снимали спектры на спектрофотометре UR-20 по стандартной методике [9] после прогревания образцов при раз-  
личных температурах в вакууме. Как оказалось (рис. 6, кривые 3 и 4), в ИК-спектре МВА с  $60^\circ$  отмечается уменьшение интенсивности полос  $3070$  и  $1610 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям связей С–Н и С=С винильной группы МВА, что предполагает ее раскрытие при рас-  
паде пероксидсульфата аммония на свободные радикалы.

Представляло также интерес изучение термостойкости привитого к поверхности наполнителя ПВХ и сравнение ее с термостойкостью обычного ПВХ, которая составляет  $87,1\text{--}127^\circ$  [10]. Для этого таблетку МВА с привитым ПВХ, отмытый от гомополимера, помещали в кварцевую кювету и нагревали ее в вакууме  $10^{-3}$  тор до  $130\text{--}220^\circ$ , записывая при этом изменения ее ИК-спектра. В спектре образца с 20% привитого ПВХ (рис. 7, спектр 1) отсутствуют полосы  $1610$  и  $3070 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие

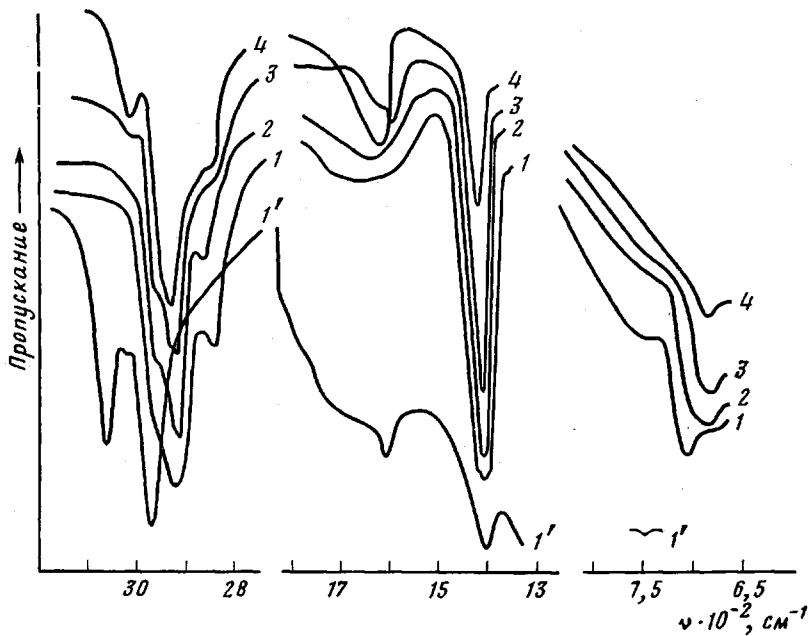


Рис. 7. Изменение ИК-спектров композита с 20% ПВХ, привитого на МВА, в процессе нагревания в вакууме  $10^{-3}$  тор. Спектры сняты при  $130^{\circ}$  (1),  $160^{\circ}$  (2),  $190^{\circ}$  (3) и  $220^{\circ}$  (4);  $I'$  — спектр исходного МВА

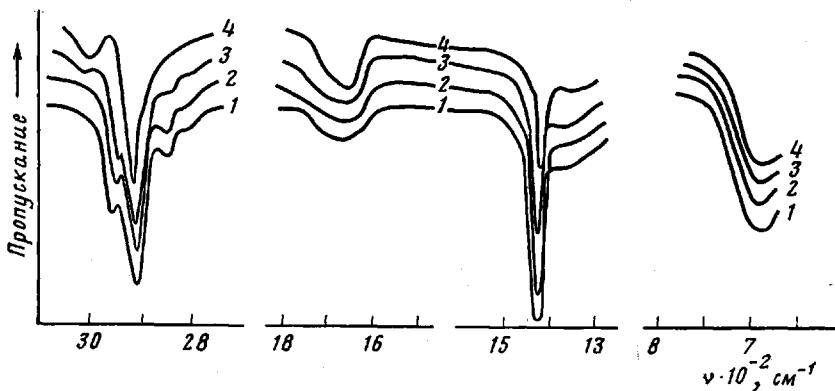


Рис. 8. Изменение ИК-спектров ПВХ (пленка из раствора в дихлорэтане) в процессе нагревания в вакууме  $10^{-3}$  тор. Спектры сняты при  $100^{\circ}$  (1),  $130^{\circ}$  (2),  $160^{\circ}$  (3) и  $190^{\circ}$  (4)

валентным колебаниям связи  $C=C$  и  $C-H$  в МВА (рис. 7, спектр 1), что подтверждает предположение о раскрытии двойных связей поверхностного соединения МВА в результате их сополимеризации с ВХ. При повышении температуры ПВХ начинает разлагаться с выделением  $HCl$  и образованием сопряженных полиеновых соединений — продуктов дегидрохлорирования ПВХ. Они идентифицируются появлением в ИК-спектре образца полос  $1610$  и  $3025\text{ cm}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям связи  $C=C$  и  $C-H$  этих соединений. Как видно из спектров 3 и 4 рис. 7 привитый ПВХ начинает разлагаться при  $190^{\circ}$ , в то время как для обычного гомополимера ПВХ без наполнителя деструкция начинается уже при  $160^{\circ}$  (рис. 8, спектр 3). О прохождении деструкции можно судить также по уменьшению интенсивности полос  $1450$  и  $680\text{ cm}^{-1}$ , отвечающих за деформационные колебания  $C-H$  группы  $CH_2$  и  $CCl$  соответственно (рис. 7 и 8). Таким образом кремнеземная матрица оказывает стабилизирующий эффект на привитый к ее поверхности ПВХ, повышая его термостойкость.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Морзленд Дж. Е., Милевски Д. В. В кн. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981, с. 172.
2. Гузеев В. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им Л. Я. Карпова, 1979, с. 46.
3. Ениколовов Н. С., Курта С. А., Чуйко А. А., Хабер Н. В., Хома М. И., Сушко Р. В., Александровский С. С., Лаврентович В. П., Курта А. И. А. с. 907005 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 7, с. 110.
4. Зильберман Е. Н. Получение и свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968, с. 86, 101, 273.
5. Брык М. Г. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев: Наук. думка, 1981, с. 287.
6. Топчиеева К. В., Федорович Н. В. В кн.: Физическая химия в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1981, с. 10.
7. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 17.
8. Рафиков М. Н., Гузеев В. В., Малышева Г. Т. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2625.
9. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972.
10. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 15.

Калужское производственное  
объединение «Хлоринил»

Поступила в редакцию  
30.X.1983

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FILLED POLYVINYL CHLORIDE

*Kurta S. A., Chuiiko A. A., Khaber N. V., Novokshonova L. A.*

### Summary

Polymerization of vinyl chloride in the presence of methylvinyl aerosil has been studied. The essential effect of the filler on kinetics of the process, properties of obtained latex and filled polyvinyl chloride powder is shown.