

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541(64+15)

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ ВАРИАНТЫ МЕТОДА РАДИАЦИОННОГО ПАРОФАЗНОГО КАПСУЛИРОВАНИЯ КРУПНОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Брук М. А., Кирников С. В., Чуйко К. К.

Описаны модификации метода капсулирования крупнодисперсных твердых тел с помощью радиационной полимеризации мономеров из паровой фазы, позволяющие снизить расход мономера и дозу облучения. Рассмотрены кинетика и механизм формирования защитных полимерных покрытий.

Ранее в работах [1–3] был описан новый метод полимеризационного капсулирования дисперсных твердых тел, состоящий в том, что капсулируемый объект перемешивается в атмосфере паров мономера при одновременном воздействии ионизирующего излучения. При использовании некоторых мономеров (ММА, некоторых акрилатов и их смесей) на поверхности твердых частиц формируется полимерное покрытие, которое на определенных стадиях процесса приобретает высокую сплошность и эффективность капсулирования. Было установлено, что капсулирование крупнодисперсных твердых тел протекает по так называемому адсорбционно-парофазному механизму, при котором важную роль в формировании покрытия играют глобулы полимера, образовавшиеся в газовой фазе и захваченные поверхностью капсулируемых частиц.

Специфические условия использования некоторых объектов, в частности минеральных удобрений, предъявляют, однако, исключительно жесткие требования к капсулирующим свойствам наносимых покрытий. У капсулированного карбамида (КА), например, времена полурастворения в воде при комнатной температуре $t_{0,5}$ должны составлять >20 – 30 сут. Получение таких образцов методом радиационного парофазного капсулирования, описанным ранее [1–3], требует больших доз облучения (0,15–0,20 МГр) и значительного расхода мономера (25–30% от веса КА). Поэтому было проведено исследование, направленное на усовершенствование этого метода, результаты которого и составляют основное содержание данной статьи. Методические вопросы рассмотрены в работах [1, 3].

Изучали, в частности, капсулирование КА при радиационной полимеризации MMA в присутствии вводимого в паровую фазу бифункционального мономера, выполняющего функцию спивающего агента. Оказалось, что при полимеризации MMA с добавками дивинилбензола образуются покрытия, защитные свойства которых несколько лучше, чем у покрытий из ПММА. Однако этот эффект недостаточно велик, а скорость формирования покрытия в ~1,5 раза ниже, чем при полимеризации MMA без дивинилбензола.

Заметного увеличения скорости образования покрытия (и соответствующего снижения интегральной дозы облучения) удается достичь при нанесении на образцы удобрений перед полимеризацией небольших количеств мелкодисперсных наполнителей [2], в частности двуокиси кремния в виде аэросила. Данные по кинетике формирования покрытий на КА при полимеризации MMA в присутствии различных добавок приведены на рис. 1. Видно, в частности, что добавки аэросилов А-175 и А-380 (удельная поверхность $S=190$ и $340 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно) существенно увеличивают скорость образования полимера на начальной стадии процесса. Глав-

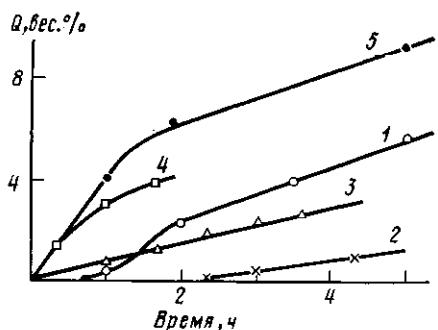


Рис. 1. Кинетика формирования покрытия при радиационной полимеризации MMA на карбамиде (1) и на карбамиде, покрытом 0,3% серы (2); 0,5% вазелинового масла (3); 1% аэросила А-175 (4) и 1% аэросила А-380 (5). Температура полимеризации 50°, давление 66 мм рт. ст., относительное давление $P_{отн}=0,5$, мощность дозы 2,5 Гр/с

ной причиной такого ускорения, по-видимому, является резкое увеличение S образцов и вклада адсорбционной составляющей полимеризации [3]. При нанесении на КА 1 вес.% аэросила А-380 S образца возрастает с 0,012 до 3,4 м²/г. На более глубоких стадиях полимеризации (2 ч облучения и более) скорости формирования покрытий на образцах с аэросилом и без добавок близки. На этой же стадии процесса выравниваются удельные поверхности этих образцов и формируются сплошные покрытия. Капсулирующие свойства наполненных покрытий на КА, полученных в присутствии добавок, характеризуются данными рис. 2, а. Видно, что в присутствии 1 вес.% аэросила А-380 сплошное покрытие формируется при образовании ~6% полимера (2 ч облучения).

Помимо А-175 и А-380 в качестве наполнителей использовали модифицированные аэросили: с метильными, бутоксильными, моноэтаноламинными и карбоксильными поверхностными группами. Однако немодифицированные аэросили оказались более эффективными. Хорошие результаты дает использование в качестве наполнителя порошка двуокиси магния.

Существенного улучшения капсулирующих свойств полимерных покрытий на удобреннях, получаемых методом радиационного парофазного капсулирования, удается достичь при использовании модифицирующих добавок гидрофобной природы (вазелинового масла (ВМ), парафинов и т. п.) [4]. Из рис. 2, а (кривые 1 и 2) видно, что нанесение на КА перед полимеризацией 0,5 вес.% ВМ в несколько раз улучшает капсулирующие свойства покрытий. При этом сплошное полимерное покрытие формируется на более ранней стадии процесса. Можно полагать, что на начальной стадии основной вклад в процесс формирования покрытия дает полимеризация в растворе метилметакрилата в ВМ. При этом ВМ играет также роль ПАВ, предохраняющего гранулы КА от слипания, вызванного повышением вязкости слоя реакционной смеси на поверхности гранул. На более глубокой стадии реакции процесс переходит в «сухую» прививку MMA по адсорбционно-парофазному механизму [3] к слою ПММА, содержащего примесь ВМ. Но на этой стадии ВМ оказывает определенное пластифицирующее действие на образующийся слой ПММА.

В присутствии ВМ заметно изменяется кинетика полимеризации (рис. 1, кривые 1 и 3). Весьма эффективными оказываются также добавки ВМ, введенные в качестве промежуточного слоя по ходу полимеризации MMA. В целом использование небольших (~1% на КА) добавок ВМ дает возможность в 1,5–2 раза снизить как расход мономера, так и необходимую дозу облучения. Эффективные коэффициенты диффузии КА при растворении в воде образцов, капсулированных ПММА с добавками ВМ, оказываются в ~2 раза ниже, чем в случае покрытий из чистого ПММА. Близкие результаты дает использование вместо ВМ силиконового масла (жидкость ВКЖ 94 Е), фторированных углеводородов (Kel-F) или технических парафинов, наносимых на удобренния при температурах, превышающих температуру плавления парафина.

Весьма интересные результаты были получены при использовании последовательной полимеризации мономеров различных типов [5]. Было установлено, что значительного улучшения капсулирующих свойств покрытий на КА удается достичь путем радиационной парофазной прививки на тонкий «первичный» слой ПММА (2–5% от веса КА), нанесенный

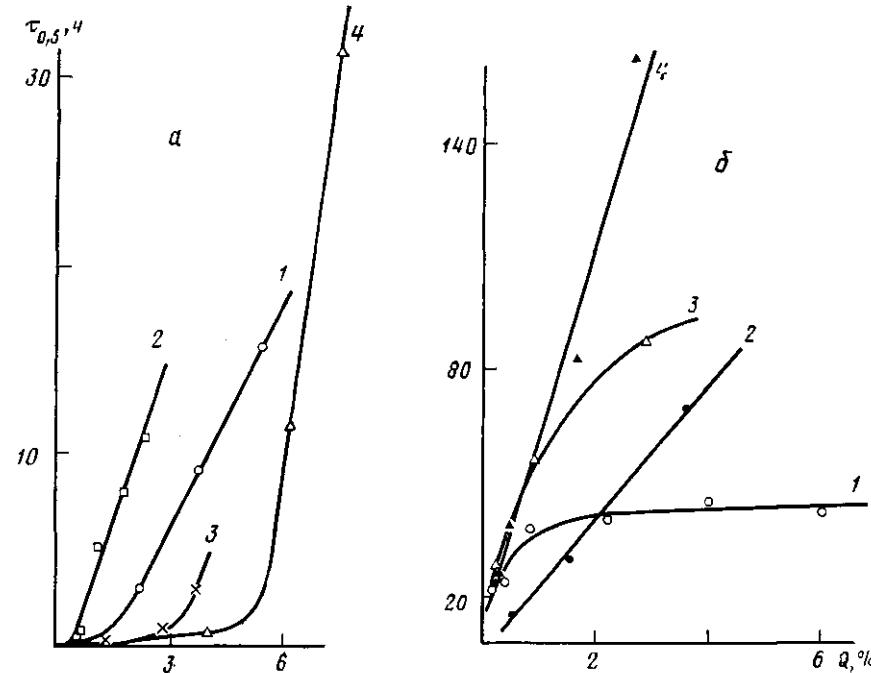


Рис. 2. Капсулирующие свойства покрытий, характеризуемые $\tau_{0.5}$, в воде при 22°: а – зависимость от количества Q нанесенного ПММА на КА (1) и на КА с добавками 0,5% вазелинового масла (2); 1% аэросилов А-175 (3) и А-380 (4) (условия полимеризации приведены на рис. 1); б – зависимость от количества второго полимера, привитого на слой ПММА толщиной 2 (1 и 2) и 6% (3 и 4) при прививке хлоропрена (1 и 3) и стирола (2 и 4), мощность дозы 4,2 (1) и 7,2 (2, 3 и 4) Гр/с. Температура полимеризации и относительное давление 35° и 0,88 (1), 45° и 0,67 (2, 4), 40° и 0,5 (3); в – зависимость от количества Q привитого ПВДХ на слой ПММА толщиной 2 (1) и 4,5% (2). Температура полимеризации 40°, относительное давление 0,6, мощность дозы 4,4 (1) и 10 (2) Гр/с

на КА радиационной полимеризацией из паровой фазы, небольших (1–2% от веса КА) количеств второго мономера. Так, например, прививка к образцу, содержащему 2% ПММА, стирола или хлоропрена (1% от веса КА), увеличивает время $\tau_{0.5}$ образца в ~3 раза (рис. 2, б), а прививка таких же количеств винилиденхлорида (ВДХ) – в ~20 раз (рис. 2, в).

Была изучена кинетика прививочной полимеризации указанных мономеров на КА, содержащем покрытия из ПММА, при 30–40°, относительном давлении $P=0,4$ – $0,8$ и мощностях дозы облучения 0,6–10 Гр/с (рис. 3). С ростом P наблюдается рост скорости полимеризации, особенно в области высоких P . При высоких скоростях полимеризации ($P>0,7$) капсулирующие свойства образующихся покрытий ухудшаются; для ВДХ оптимальным является значение $P=0,6$ (650 мм рт. ст. при 40°).

В отличие от метилметакрилата ВДХ и стирол в условиях опытов по капсулированию КА в паровой фазе полимеризуются крайне медленно. Таким образом, полимеризация этих мономеров протекает в основном в слое мономера, адсорбированного (сорбированного) уже образовавшимся покрытием из ПММА, т. е. в этом случае действительно следует говорить о прививке. По всей вероятности, на ранних стадиях прививка локализуется в поверхностном слое глобул ПММА, что приводит к уплотнению и гидрофобизации межглобуллярных границ и резкому, неаддитивному снижению диффузационной проницаемости покрытий. Скорость прививки ВДХ при этом практически не зависит от мощности дозы облучения (рис. 3, б).

Из кинетических кривых растворения капсулированных образцов в воде оценены эффективные коэффициенты диффузии D КА через слой

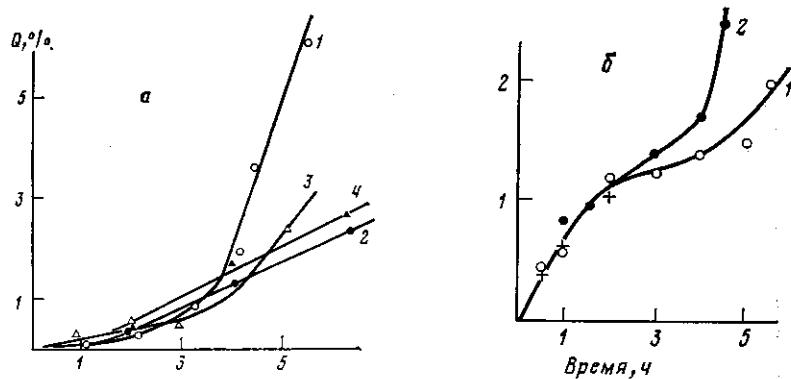


Рис. 3. Кинетические кривые при радиационной парофазной прививке при 40° и относительном давлении 0,6 к покрытиям из ПММА на КА: а - хлоропрен (1, 3) и стирол (2, 4); толщина ПММА 2% от веса КА (1, 2) и 4,6% (3, 4); мощность дозы 4,2 (1) и 7,2 (2-4) Гр/с; б - ВДХ к покрытиям из ПММА (4,5 вес.%) при 40° , относительном давлении 0,6; мощность дозы 0,56 и 4,4 (1) и 10 (2) Гр/с

ПММА, модифицированный ПВДХ (метод расчета D описан в работе [1]). При 22° D , рассчитанные по стационарным участкам кривых растворения, имеют порядок $10^{-12} \text{ см}^2/\text{s}$ в 50 раз ниже, чем для пленок из ПММА на КА. Значения эффективных коэффициентов диффузии, рассчитанных по индукционным периодам растворения D' , при 22° имеют порядок $10^{-13} \text{ см}^2/\text{s}$ и несколько увеличиваются с ростом толщины пленки. Тот факт, что $D' \ll D$, по-видимому, означает, что важную роль в процессах транспорта через капсулирующий слой ПММА, модифицированного привитым ПВДХ, как и в случае одного ПММА [1], играет набухание пленок в воде.

На основе проведенных исследований был разработан метод радиационного парофазного капсулирования удобрений, основанный на последовательной полимеризации ММА и ВДХ, условно названный двустадийным, хотя он может проводиться в одну стадию с соответствующей заменой мономера. Этот метод при капсулировании КА позволяет в несколько раз снизить расход мономера и необходимую дозу облучения по сравнению с немодифицированным одностадийным методом. При суммарном содержании полимерного покрытия 4–6 вес.-% получены образцы капсулированного КА с $\tau_{0,5}=30$ –60 сут. Такое содержание покрытия существенно ниже, чем в лучших из описанных в литературе зарубежных методах [6]. Необходимая доза облучения при мощности дозы 0,6–1,0 Гр/с составляет 0,02–0,03 МГр.

Капсулированный таким двустадийным методом КА прошел широкие агрохимические испытания в вегетационных и микрополевых опытах с различными сельскохозяйственными культурами и показал весьма высокую агрохимическую и экологическую эффективность в ряде областей применения (выращивание риса, чая, зеленого гороха, многоукосных трав и др.).

Разработанный двустадийный вариант, как и одностадийный [3] метод радиационного парофазного капсулирования, может быть применен для широкого круга объектов.

ЛИТЕРАТУРА

- Брук М. А., Чуйко К. К., Абкин А. Д., Кирников С. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 627.
- Абкин А. Д., Брук М. А., Якушин Ф. С., Мамин Е. Б., Черняк И. В., Чуйко К. К., Исаева Г. Г., Мунд С. Л., Кузнецова Л. И., Капцынель Ю. М., Грызлов В. П. А. с. 543250 СССР // Б. И. 1980. № 10. С. 237.
- Брук М. А., Кирников С. В. // Высокомолек соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 117.
- Брук М. А., Чуйко К. К., Абкин А. Д., Кузнецова Л. И., Якушин Ф. С., Исаева Г. Г., Черняк И. В., Домбровский В. А., Козлов В. В., Свирина Н. И., Макаров В. А., Минаев В. Г., Капцынель Ю. М., Казанцева О. Ф. А. с. 670164 СССР // Б. И. 1980. № 13. С. 291.

5. Чуйко К. К., Брук М. А., Абкин А. Д., Кузнецова Л. И., Якушин Ф. С., Исаева Г. Г., Черняк И. В., Домбровский В. А., Макаров В. А., Ваке Е. А., Свирина Н. И., Капчунель Ю. М., Казанцева О. Ф., Блюм Б. Г., Янишевский Ф. В., Бузюкина В. В. А. с. 820177 СССР // Б. И. 1985. № 30. С. 245.
6. Брук М. А., Якушин Ф. С. // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 13. М., 1980. С. 210.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4.VI.1987

**IMPROVED VARIANTS OF THE METHOD OF RADIATIONAL
VAPOR-PHASE CAPSULATION OF LARGE-DISPERSED SOLIDS**

Bruk M. A., Kirpikov S. V., Chuiko K. K.

S u m m a r y

The modifications of the method of capsulation of large-dispersed solids with the aid of radiation-induced polymerization of monomers from the vapor phase permitting to decrease the monomer consumption and irradiation dose are described. Kinetics and mechanism of formation of protecting polymer coatings are discussed.