

УДК 541.64:547.322

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ТОПОХИМИЮ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА И МОРФОЛОГИЮ ПОЛИМЕРА

© 1997 г. А. Г. Кронман*, Ю. Д. Семчиков**, Г. Л. Грошев*, А. Е. Канаков*

* Научно-исследовательский центр АО "Капролактам"
606000 Дзержинск, Нижегородская обл.

** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 24.10.96 г.

Принята в печать 04.03.97 г.

Изучены закономерности сусpenзионной полимеризации винилхлорида в присутствии инициирующих систем, состоящих из ди-2-этилгексилпероксидикарбоната в сочетании с восстановителями ти-па фталимида, алкилбетаина, а также с персульфатом щелочного металла. Методом электронной микроскопии исследована морфология сусpenзионного поливинилхлорида и установлена взаимосвязь между составом инициирующей системы и строением зерна полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Морфологическое строение зерна ПВХ, непосредственно связанное с условиями проведения полимеризации, определяет такие свойства, как насыпной вес, размер частиц, плотность упаковки, характер поверхности и т.д. Комплекс этих показателей дает необходимую информацию о перерабатываемости полимера и обуславливает наряду с другими факторами его целевое назначение с учетом требований различных областей применения. В настоящем исследовании рассмотрено влияние природы инициирующих систем на основе ди-2-этилгексилпероксидикарбоната (ПДЭГ) на морфологию и свойства сусpenзионного ПВХ.

В большинстве работ по полимеризации винилхлорида (ВХ) в условиях, приближенных к промышленным, роль инициатора рассматривается главным образом с точки зрения обеспечения интенсификации процесса и эффективного отвода тепла [1, 2]. Имеются лишь единичные сообщения, в которых делается попытка на примере ВХ найти взаимосвязь между природой инициатора и морфологией полимера. Установлено, в частности [3], что основным фактором, влияющим на морфологию блочного ПВХ, является средняя скорость процесса, определяемая температурой полимеризации и концентрацией инициатора, причем с увеличением этой скорости наблюдается переход от агрегативных глобул к сплошным образованиям. Имеется также указание на возможность получения пористого полимера с развитой удельной поверхностью в случае применения в качестве инициаторов гидроперок-

сидов алифатических или циклических кетонов и их производных [4], для которых предполагается концентрирование на границе раздела фаз мономер–вода. Следует отметить, однако, что с ростом гидрофильности инициатора увеличивается индукционный период сусpenзионной полимеризации ВХ [5]. В цитируемой работе в полимеризационную систему вводили один инициатор, обладающий соизмеримой растворимостью в воде и мономере. В нашем исследовании для выяснения влияния инициирующих систем на топохимию, морфологию и свойства полимера в процесс полимеризации дополнительно к основному широко применяемому в промышленности растворимому в мономере ПДЭГ применяли в качестве восстановителей фталимид и алкилбетаин, а также персульфат калия, причем фталимид растворим только в ВХ, а алкилбетаин и персульфат калия в водной фазе.

Сведений о поведении таких систем непосредственно при синтезе сусpenзионного ПВХ нами в литературе не обнаружено. Известно лишь, что соли четвертичных аммониевых оснований в сочетании с ацильными пероксидами являются восстановителями в виниловой полимеризации [6], а имиды в паре с гидропероксидами используются для отверждения олигоэфиракрилатов [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

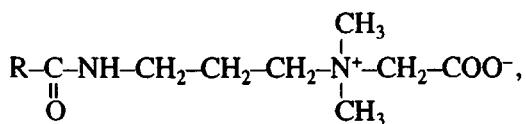
Полимеризацию ВХ осуществляли в стальном автоклаве объемом 3.5 л, оборудованном охлаждающей рубашкой и пропеллерной мешалкой

Влияние типа инициирующей системы на свойства и морфологию ПВХ

| Опыт | Второй компонент инициирующей системы | | Продолжительность, мин | Выход, % | Масса поглощения пластификатора, г/100 г ПВХ | Время поглощения пластификатора, мин | Гомогенность n , шт | Концентрация дефектных частиц, % | | |
|------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|----------|--|--------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------|-------|
| | название | концентрация*, % от ВХ | | | | | | с закрытой пористостью | стекловидные | сумма |
| 1 | — | 0 | 420 | 78.9 | 25.0 | 10 | 3000 | 0.12 | 8.92 | 9.04 |
| 2 | Фталимид | 0.043 | 390 | 81.0 | 25.5 | 9 | 3200 | 0.26 | 11.7 | 11.96 |
| 3 | Алкилбетаин | 0.013 | 360 | 82.3 | 25.9 | 5 | 3050 | 4.27 | 5.20 | 9.47 |
| 4 | Персульфат калия | 0.01 | 325 | 84.5 | 32.5 | 4 | 206 | 0.02 | 0.59 | 0.61 |

* Оптимальная концентрация второго компонента инициирующей системы подобрана экспериментально для каждого конкретного случая.

(180 об/мин). Мономером служил технический ВХ с содержанием основного вещества 99.9% (соотношение мономер : деминерализованная вода составляло 1 : 2). В качестве защитного коллоида использовали метилоксипропилцеллюозу (0.36% от ВХ) марки F-50. Основной инициатор ПДЭГ вводили в количестве 0.06% от ВХ. В качестве восстановителей применяли фталимид с содержанием основного вещества 99.7% и 35%-ный водный раствор алкилбетамина общей формулы



где R представляет собой смесь остатков органических кислот с числом атомов углерода 6–15 ($M = 395$). Синициатором служил персульфат калия (содержание основного вещества 99.5%). Полимеризацию проводили при 54°C до падения давления в автоклаве на 0.5 атм. Полимер отфильтровывали на воронке Бюхнера, высушивали в термошкафу при 60°C и определяли выход. Скорость полимеризации ВХ определяли гравиметрическим методом [8].

Свойства, ответственные за взаимодействие с пластификаторами диоктилфталатом, дибутилфталатом (массу и время поглощения пластификатора) оценивали по методикам ГОСТ 14332-78. Морфологическое строение ПВХ изучали с помощью электронного микроскопа, а сведения о внутренней структуре зерен ПВХ получали путем исследования срезов дисперсии частиц ПВХ в желатине с помощью микротома.

Гомогенность полимера, характеризующую морфологическую неоднородность по числу непереработанных частиц, оценивали по взаимодействию зерен порошка с пластификатором, наблюдавшему с помощью светового микроскопа

при небольшом увеличении (общее количество частиц для расчета – 150000).

Гранулометрический состав ПВХ определяли визуально в поле микроскопа подсчетом числа частиц одного диаметра ($n = 1000$ шт).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные нами в качестве второго компонента инициирующей системы соединения следует различать по их растворимости в мономерной и водной фазах. При использовании растворимого в мономере восстановителя фталимида наблюдается полная тождественность свойств получаемого продукта по сравнению с контрольным образцом (таблица, опыты 1, 2). В случае водорастворимого алкилбетамина имеет место двукратное уменьшение показателя времени поглощения пластификатора, а персульфат калия увеличивает на 30% массу поглощения пластификатора, снижает

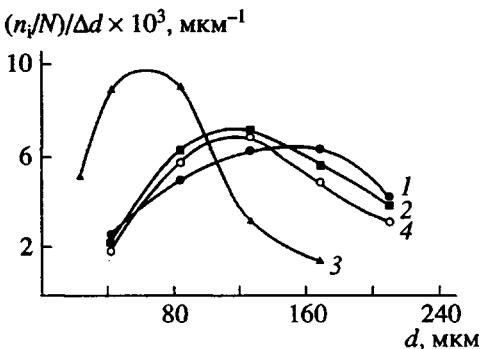


Рис. 1. Кривые гранулометрического состава ПВХ, синтезированного в присутствии инициирующих систем ПДЭГ (1), ПДЭГ-фталимид (2), ПДЭГ-алкилбетаин (3) и ПДЭГ-персульфат калия (4).

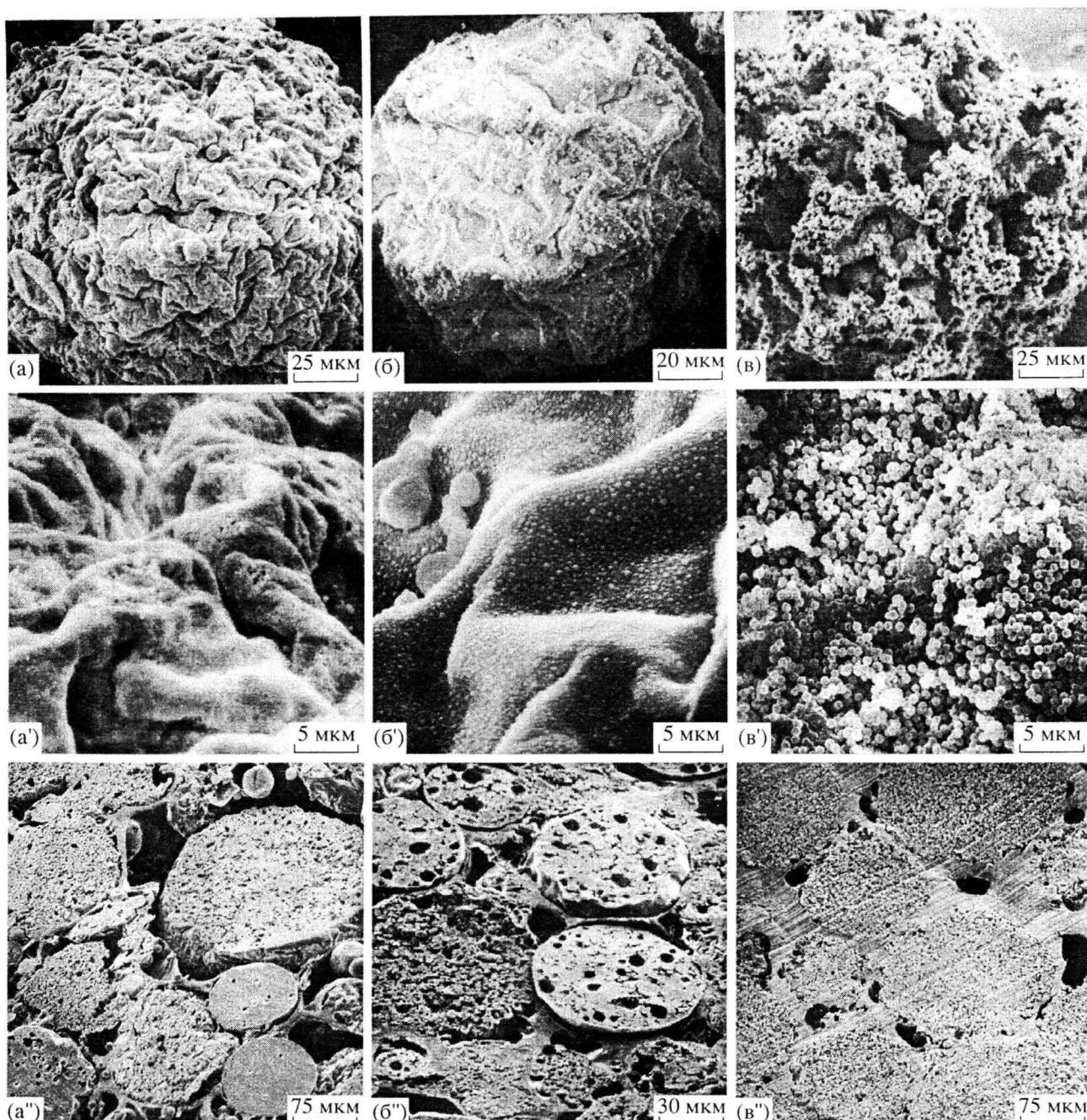


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии частиц ПВХ, полученных в присутствии инициирующих систем ПДЭГ и ПДЭГ-фталимид (а, а', а''); ПДЭГ-алкилбетаин (б, б', б''); ПДЭГ-персульфат калия (в, в', в''). а, б, в – внешний вид частиц; а', б', в' – фрагменты поверхности частиц; а'', б'', в'' – срезы частиц.

в 2.5 раза время поглощения пластификатора и существенно улучшает гомогенность зерен полимера. Следует также обратить внимание на то, что восстановитель алкилбетаин является одновременно поверхностно-активным веществом, ответственным за уменьшение среднего диаметра зерна полимера и обеспечивающим более узкое распределение частиц по размерам (рис. 1).

Наличие в реакционной системе фталимида и персульфата калия практически не изменяет вид кристаллов по сравнению с контрольным полимером, синтезированным в присутствии одного перкарбоната.

На основании изложенного можно утверждать, что при переработке полимера в пластифицированные материалы ПВХ, полученный в присутствии водорастворимых компонентов инициирующей

системы, должен повышать скорость взаимодействия с пластификатором. Представленные данные по свойствам полимера объясняются, по нашему мнению, топохимией процесса полимеризации. Не растворимый в воде фталимид, растворяясь в каплях мономера и играя роль восстановителя, находится в одной фазе с инициатором и практически не изменяет морфологию частиц полимера. Это подтверждается с помощью электронно-микроскопического метода, свидетельствующего о полной идентичности внешнего вида частиц, их поверхности и срезов для ПВХ, синтезированного на индивидуальном перкарбонате и инициирующей системе ПДЭГ-фталимид (рис. 2а, 2а' и 2а''). В отличие от фталимида алкилбетаин является водорастворимым соединением и не растворим в мономерной фазе; следовательно, контакт между компонентами инициирующей системы в этом случае может быть осуществлен только на границе раздела фаз. Как видно из данных электронной микроскопии для пары ПДЭГ-алкилбетаин по сравнению с рассмотренными выше опытами обнаружена более высокая пористость и наличие на поверхности основного зерна мелких частиц диаметром до 1 мкм (рис. 2б, 2б' и 2б''). При сопоставлении опыта 3 с опытами 1 и 2 происходит перераспределение дефектных частиц – практически двухкратное уменьшение стеклообразных и значительное увеличение частиц с закрытой пористостью, тогда как для первых двух опытов характерно явное преобладание содержания стеклообразных частиц.

Особый интерес представляет собой инициирующая система ПДЭГ-персульфат калия, компоненты которой резко отличаются по растворимости в водной и мономерной фазах. Специально поставленными опытами установлено, что использование одного персульфата калия в супензионной полимеризации ВХ не приводит к образованию полимера, тогда как его сочетание с перкарбонатом повышает скорость полимеризации. Поэтому вполне естественно, что процесс локализуется на границе раздела фаз. Утверждение хорошо согласуется с литературными данными [5], указывающими на это явление при супензионной полимеризации ВХ в присутствии перекисного инициатора дифильного типа. Протекание процесса в присутствии ПДЭГ-персульфат калия способствует формированию частиц диаметром 150–200 мкм (образующимися, как принято считать [9], в мономерной фазе и в объеме полимерной фазы) и большого числа мелких частиц, плотно покрывающих поверхность основного зерна (рис. 2в, 2в'). Применение системы ПДЭГ-персульфата калия обусловливает рыхлую упаковку с высоко развитой поверхностью, наличием частиц с открытой пористостью и малым содержанием дефектных структур в супензионном ПВХ (таблица; рис. 2в, 2в'').

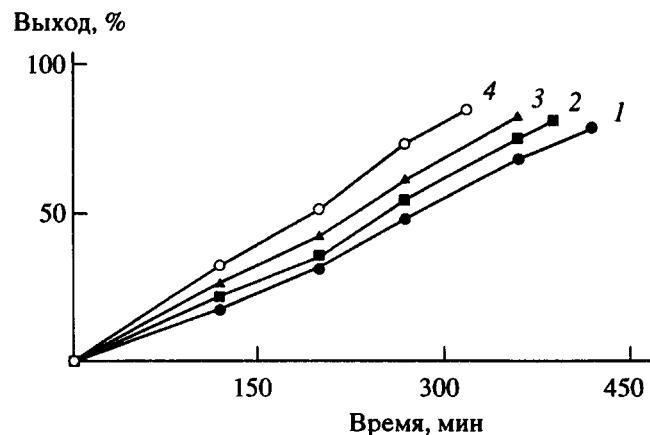


Рис. 3. Кинетические кривые супензионной полимеризации ВХ в присутствии инициирующих систем ПДЭГ (1), ПДЭГ-фталимид (2), ПДЭГ-алкилбетаин (3) и ПДЭГ-персульфат калия (4).

Таким образом, локализация процесса супензионной полимеризации ВХ на границе раздела фаз позволяет получить полимерные частицы с более развитой поверхностью, что способствует лучшей перерабатываемости полимера в пластифицированный материал. Описано также смещение фронта полимеризации к границе раздела с использованием пероксидов дифильного типа, приводящее к увеличению индукционного периода полимеризации [5], однако предложенная нами система лишена этого недостатка и позволяет увеличить скорость синтеза ПВХ (рис. 3) с одновременным изменением морфологической структуры полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cameron J.B., Lundeen A.J., Meccullo J.H., Schwab P.A. // J. Appl. Polym. Sci. A. 1981. № 36. Р. 138.
2. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Булле Х.А., Артамонова Л.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 2. С. 380.
3. Борт Д.Н., Маринин В.Г., Калинин А.И., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 11. С. 2575.
4. Получение и свойства поливинилхлорида / Под. ред. Зильбермана Е.Н. М.: Химия, 1968. С. 62.
5. Зверева Ю.А., Кириллов А.И. // Тр. по химии и химической технологии. Горький, 1967. № 2. С. 167.
6. Fueno T., Okamoto H., Tsugita T., Furukawa J. // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. № 2. Р. 407.
7. Мейман С.Б., Аронович Д.А. Черкассы, 1982. 25 с. – Деп. в ОНИИТЭХим 24.04.83, № 918 ХП.
8. Гладышев Г.П., Попов В.А. // Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1984. С. 164.
9. Борт Д.Н. // Высокомолек. соед. 1980. Т. 22. № 12. С. 2633.

Influence of the Initiation System Composition on the Topochemistry of Suspension Polymerization of Vinyl Chloride and the Polymer Morphology

A. G. Kronman*, Yu. D. Semchikov**, G. L. Groshev*, and A. E. Kanakov*

* Research Center AO Kaprolaktam, Dzerzhinsk,
Nizhnii Novgorod oblast, 606000 Russia

** Nizhnii Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, korpus 2, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract—The regularities of the suspension polymerization of vinyl chloride in the presence of initiation systems were studied. The initiation systems consisted of di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate in combination with reducing agents (such as phthalimide or alkyl betaine) and alkali metal persulfate. The morphology of the suspension poly(vinyl chloride) was studied by electron microscopy. Correlation between the composition of the initiation system and the polymer grain structure was established.