

## ВЛИЯНИЕ АЭРОСИЛА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛХЛОРИДА И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРА

С. А. Курта, А. А. Чуйко, Н. В. Хабер

Аэросилам как усиливающим наполнителям каучуков и пластмасс посвящена работа [1]. Вследствие их высокой удельной поверхности введение в полимерную матрицу более 5—30 % наполнителя ухудшает перерабатываемость смесей. Это связано с трудностями смешивания высокопылящих аэросилов, неравномерностью их распределения, резким повышением вязкости и ухудшением других характеристик композиции [2].

Способ полимеризационного наполнения, описанный в [3], дает возможность вводить большее количество аэросилов в полимерную матрицу, улучшая ее свойства.

В качестве объекта исследования был выбран винилхлорид  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  (ВХ). Его эмульсионную полимеризацию изучали в зависимости от количества предварительно диспергированного в нем ме-

тилвинилаэросила  $\text{SiO}_2 \cdot \text{SiCH}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (МВА), аналитические ха-

рактеристики которого представлены ниже: насыпная масса (НМ) — 60 г/л, удельная поверхность  $S_{\text{уд}}$  — 240 м<sup>2</sup>/г, рН 5,4, влажность — 0,1 %, потери при прокаливании (ППК) — 5 %.

Процесс полимеризации изучали в реакторе — автоклаве с рубашкой и мешалкой по методу [3]. Пробы вещества отбирали из патрубка с сифоном и устанавливали содержание поливинилхлорида (ПВХ) и других инgradientов методом определения потерь при сушке ( $T \leq 100^\circ$ ) и прокаливании ( $T = 700^\circ$ ), а также ИК-спектральным и методом ДТА.

В результате исследований были построены кинетические

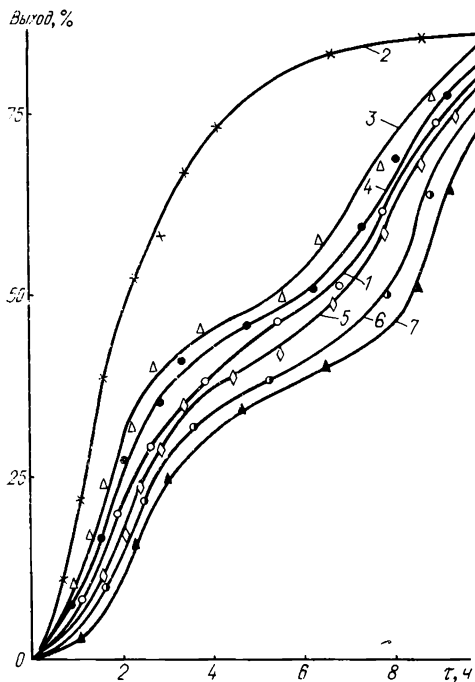


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВХ в присутствии различного количества наполнителя МВА при концентрации эмульгатора Е-30 3,8 %, инициатора  $\text{C}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0,03$  %,  $T = 54^\circ$ , рН 8: 1 — без наполнителя; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20; 6 — 30; 7 — 60 % МВА.

кривые полимеризации ВХ при различных степенях наполнения МВА (рис. 1). Для сравнения была взята кинетическая кривая обычной эмульсионной полимеризации ВХ (кривая 1) [4]. Как видно из рис. 1 (кривые 2—4), введение 5, 10 и 15 % МВА увеличивает скорость полимеризации ВХ соответственно в 1,79; 1,19; 1,107 раза (таблица). Ускорение реакции полимеризации ВХ в присутствии МВА связано, видимо, с распределением частичек аэросила ( $d = 0,01—0,1$  мкм) [1] в частицах мономера и мицеллах ( $d = 0,08—1,5$  мкм) [4], а также адсорбционной ориентацией мономера и инициаторов, что способствует уменьшению скорости обрыва цепи. Данный эффект имеет аналогию и наблюдается при введении в реакционную среду на стадии полимериза-

ции ВХ мелких частиц ( $d=0,02-0,1$  мкм) затравочного латекса, которые также вызывают ускорение реакции полимеризации ВХ [4]. Это также согласуется с данными монографии [5], где описаны подобные процессы полимеризации на твердой поверхности или ее влияние на полимеризацию мономеров. Дальнейшее увеличение процентного содержания наполнителя МВА (20, 30, 60 %) уменьшает скорость полимеризации ВХ (рис. 1, кривые 5—7). Данный эффект, по-видимому, связан с переходом наполнителя в дисперсионную среду, поскольку количество МВА превышает граничную концентрацию ПВХ в синтезированном латексе 25—30 %. Это приводит в конечном счете к уменьшению концентрации инициатора и эмульгатора, адсорбированных на аэросиле, и соответственно к снижению скорости инициирования и повышению скорости обрыва цепи. Результаты расчета порядка реакции по мономеру  $n$  графическим способом Оствальда — Нойенса и построение зависимости  $\lg \tau_A = f(\lg C_0)$  с нахождением  $\lg \varphi = -(n-1)$  [6] представлены в таблице.

**Кинетические закономерности полимеризации ВХ в присутствии наполнителя МВА**

МВА, мас. %	$n$	Константа скорости полимеризации ВХ				$\frac{V_{68^\circ}}{V_{54^\circ}}$	$\frac{V_{\text{МВА+ПВХ}}}{V_{\text{ПВХ}}}$
		54°	57°	62°	68°		
0	1,0	0,55	0,68	1,01	1,12	2,03	1,0
5	0,4	1,00	1,30	1,72	1,98	2,01	1,79
10	0,5	0,75	0,91	1,08	1,32	1,82	1,19
15	0,6	0,66	0,86	1,12	1,23	1,86	1,107
20	0,4	0,69	0,93	1,09	1,32	1,89	0,95
30	0,1	0,72	0,98	1,21	1,42	1,97	0,89
60	0	0,66	0,87	1,02	1,21	1,87	0,78

Известно, что увеличение адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз [6] приводит к уменьшению порядка реакции от дробного до нулевого (для полимеризации ВХ без наполнителя  $n=1$ ), что полностью совпадает с нашими данными (см. таблицу), когда порядок реакции изменяется от  $n=0,4$  (слабое адсорбционное взаимодействие) до  $n=0$  (сильное адсорбционное взаимодействие). Расчеты

констант скоростей полимеризации ВХ  $V=K[C]^2[M]^n$  [4] для различных температур полимеризации приведены в таблице. Сравнение зависимости скорости реакции от температуры не выходит за рамки обычных закономерностей химической кинетики и подчиняется законам

Вант — Гоффа и Арениуса  $K=Ae^{-\frac{E}{RT}}$  [6].

В ходе исследования были изучены зависимости кинематической вязкости латексов от процентного содержания наполнителя, введенного при полимеризации (рис. 2, кривая 2), и сравнены с вязкостью механической смеси 30 % латекса ПВХ и МВА (рис. 2, кривая 1). Таким образом, способ полимеризационного наполнения ПВХ дает возможность ввести до 60—70 % наполнителя, в то время как для механической смеси латекса ПВХ и МВА такая высокая вязкость достигается уже при введении 20 % МВА. Это явление связано, видимо, с тем, что в первом случае МВА входит в надмолекулярную структуру глобулы ПВХ ( $d \approx 1$  мкм), которые формируются в процессе полимеризации ВХ [2], и поэтому МВА до определенной степени, около 30 %, значительно влияет на характеристики латекса. Во втором случае частички МВА размещаются на границе раздела фаз, сильное адсорбционное взаимодействие которых с инградентами латекса (эмульгатор, ВХ,  $H_2O$ ) приводит к загущению дестабилизации и коагуляции латекса ПВХ уже при небольших количествах введенного наполнителя. С целью снижения влияния введенного наполнителя на вязкость латекса ПВХ было изуче-

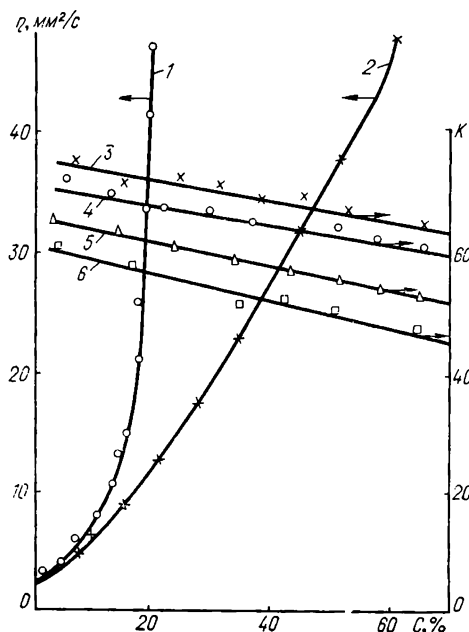


Рис. 2. Кривые зависимости кинематической вязкости ПВХ (1, 2) и константы Фикентчера наполненного ПВХ (3—6) от процентного содержания наполнителя МВА: 1 — механическая смесь 30% латекса ПВХ и МВА; 2 — латекс, полученный при полимеризации ВХ в присутствии МВА; 3 — константа Фикентчера композита, полученного при 54°; 4 — 57; 5 — 62; 6 — 68°.

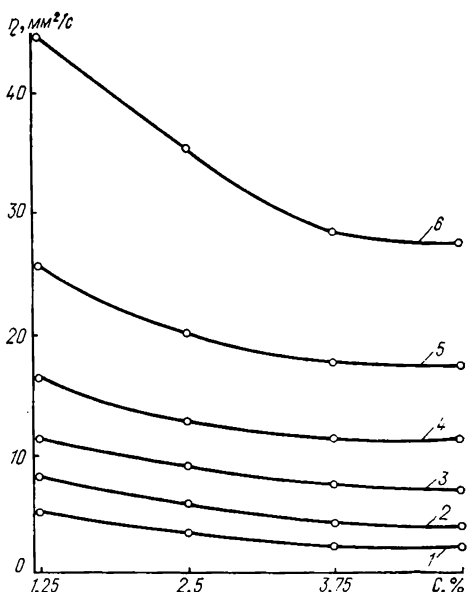


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости латекса ПВХ от концентрации эмульгатора Е-30 при различном содержании наполнителя МВА, %: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 30; 6 — 60.

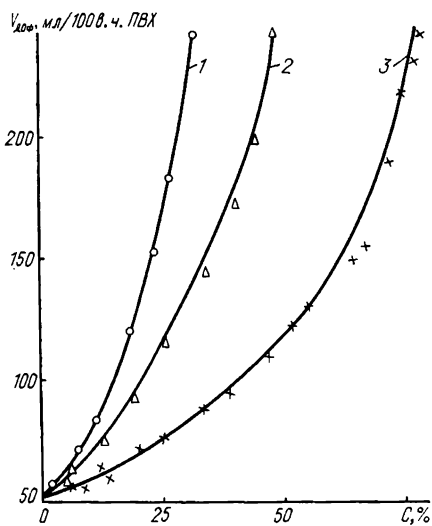


Рис. 4. Зависимость жидкоемкости (пластификаторемкости) по ДОФ композиции ПВХ — наполнитель от процентного содержания различных наполнителей: 1 — механическая смесь ПВХ и МВА; 2 — механическая смесь ПВХ и МВА, модифицированного 20% привитого ПВХ; 3 — композиции, полученные при полимеризации ВХ в присутствии МВА.

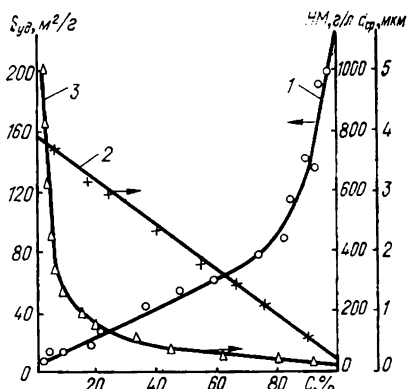


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности (1), насыпной массы (2), среднего диаметра частиц (3) композиции ПВХ и МВА, полученной полимеризационным наполнением от процентного содержания МВА.

но изменение концентрации промышленного эмульгатора Е-30 на вязкость наполненного латекса ПВХ (рис. 3). Увеличение концентрации эмульгатора в два-три раза оказывает заметное влияние на вязкость латекса лишь при высоких степенях наполнения. Это еще раз подтверждает предположение о том, что выше 20—30 % МВА наполнитель из дисперсной фазы ВХ переходит в дисперсионную среду, поэтому дополнительное введение ПАВ-эмульгатора в некоторой степени компенсирует загущающие свойства перешедшего в воду наполнителя.

Зависимость константы Фикентчера, определенной вискозиметрическим методом стандартного раствора ПВХ в циклогексаноне, от процентного содержания МВА показана на рис. 2 (кривые 3—6). Наполнитель незначительно влияет на константу Фикентчера при низких степенях наполнения, а для высоконаполненных систем она уменьшается в среднем на 10 единиц, причем для высоких температур снижение константы более выражено, что согласуется с данными работы [4].

Введение в ПВХ сильного адсорбента МВА приводит к резкому увеличению расхода пластификатора — диоктилфталата (ДОФ) [2]. Поэтому нами была изучена пластификатоемкость по ДОФ для трех различных образцов (рис. 4). При этом установлено, что в ряду механическая смесь ПВХ и МВА (кривая 1); механическая смесь ПВХ и МВА, модифицированного 20 % привитого ПВХ (кривая 2), а также композиции, полученной при полимеризации ВХ в присутствии МВА (кривая 3), пластификатоемкость снижается. Это подтверждает преимущества данного способа наполнения над другими.

Результаты исследования других характеристик порошков наполненного ПВХ приведены на рис. 5. Зависимость насыпной массы от процентного содержания наполнителя МВА (кривая 2) описывается

уравнением  $НМ = \frac{1}{C_{МВА}}$ : с увеличением содержания наполнителя насыпной вес падает. Для удельной поверхности, вычисленной по методу БЭТ (кривая 1), до 70 % содержания МВА осуществляется прямо пропорциональная зависимость, выше этой границы она описывается нелинейной функцией. Для среднего диаметра частиц композита, вычисленного по формуле  $d_{ср} = \frac{6}{S_{уд} \rho}$  [1], осуществляется нелинейная зависимость (кривая 3). Значительное падение среднего размера частиц (в пять раз) при достижении 5 % МВА можно объяснить тем, что с введением мелких частиц МВА получается латекс ПВХ с преобладающим количеством частиц меньше 1 мкм.

1. Морелэнд Дж. Е., Милевски Д. В. Диоксид кремния.— В кн.: Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981, с. 172—179.
2. Гузев В. В. Исследование и разработка композиционных материалов на основе ПВХ: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1979.—46 с.
3. А. с. 907005 (СССР). Способ получения наполненных полимеров / Н. С. Ениколопов, С. А. Курта, А. А. Чуйко и др.— Оpubл. в Б. И., 1982, № 7.
4. Зильберман Е. Н. Получение и свойства поливинилхлорида.— М.: Химия, 1968.— 273 с.
5. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.— Киев: Наук. думка.—287 с.
6. Физическая химия в вопросах и ответах / Е. М. Кузнецова, В. М. Байрамов, Н. В. Федорович, В. Ф. Шевельков.— М.: Изд-во МГУ, 1981.—264 с.

Калушское ОПСКТБ Института физической химии АН УССР,  
Калушское производственное объединение «Хлорвинил»

Поступила  
30.12.82