

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.64:542.952

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА НА ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛОВ

С. А. Курта, А. А. Чуйко, О. А. Макаров, Н. В. Хабер

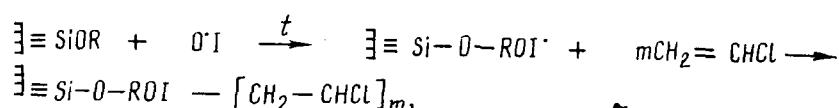
Модифицирование неорганических наполнителей полимерами приобретает все большее значение в производстве новых полимерных композиционных материалов [1]. Среди кремнеземных наполнителей пирогенный диоксид кремния — аэросил занимает особое место, что связано с рядом специфических свойств, описанных авторами работы [2]. Использование его для наполнения поливинилхлорида (ПВХ) не улучшает физико-механические характеристики композиций [3]. Поэтому для получения усиливающих наполнителей нами была исследована модификация аэросилов поливинилхлоридом путем полимеризации винилхлорида (ВХ) на поверхности аэросилов из газовой фазы.

В качестве объектов исследования были выбраны исходные и модифицированные аэросилы с различной химией поверхности. Модифицированные аэросилы получали обработкой исходных аэросилов бифункциональными соединениями, содержащими ненасыщенные, перекисные и гидридные группы:



где $\text{X} = \text{Cl}^-$; $n = 4$; $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$; $=\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; $=\text{CH}_3\text{H}$; $\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{RR}'\text{OO}$.

Полимеризацию ВХ проводили после нанесения на поверхность аэросилов (кроме перекисных аэросилов) инициаторов свободнорадикальной полимеризации — персульфата аммония (ПА) или пероксида лаурила (ПЛ) по схеме



где OI^{\cdot} — свободнорадикальный остаток инициатора; $m \approx 70\,000$.

Процесс изучали в реакторе-автоклаве с герметическим приводом высокогооборотной мешалки и рубашкой [4], а продукты реакции анализировали, как указывалось ранее [5].

В работе изучалось влияние температуры, количества инициатора [6], концентрации мономера, давления его паров (рис. 1, кривые 1, 4—7), интенсивности перемешивания (кривые 2—4) и природы поверхности аэросила (рис. 2) на выход полимера и его содержание в композите. Была также исследована зависимость выхода привитого и гомополимера ПВХ (рис. 3) с изменением концентрации активных групп поверхности аэросила от времени контакта (рис. 4). Кинетические параметры газофазной полимеризации ВХ на поверхности аэросилов были рассчитаны на основе полученных кривых и представлены в таблице.

Исследование полимеризации ВХ при различных его концентрациях в системе, то есть при различном давлении паров ВХ (рис. 1, кривые

1, 4—7), показало, что с возрастанием давления паров BX в реакторе до 6 атм скорость полимеризации возрастает. Однако дальнейшее увеличение давления паров BX до 9—12 атм не оказывает значительного влияния на скорость процесса и выход ПВХ. При этом количество образующего привитого полимера снижается с 30 % ПВХ при 6 атм до 10 % при 9 атм, а порядок реакции по мономеру изменяется с 5 при 0,7 атм, до 3 при 12 атм (см. таблицу). Это явление, очевидно, обусловлено переходом системы из газопорошкового состояния (при $P \leq 7,5$ атм) к жидкосусpenзионному (при $P \geq 7,5$ атм), что приводит к

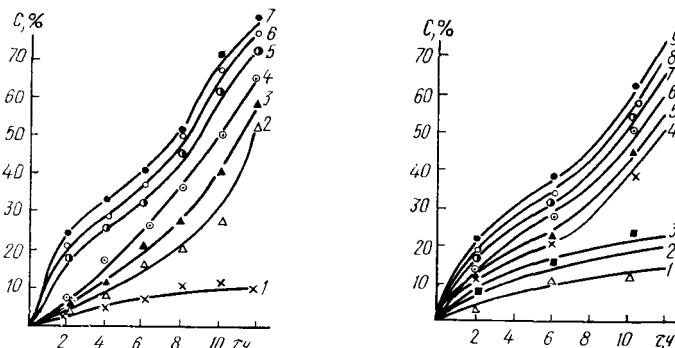


Рис. 1. Кинетические кривые газофазной полимеризации BX на поверхности МВА при различном давлении паров BX в системе ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0,5\%$, $T = 65^\circ$, $n = 300$ об/мин): 1 — 0,7; 4 — 3; 5 — 6; 6 — 9; 7 — 12 атм, и при различной интенсивности перемешивания ($P = 6$ атм): 2 — 50; 3 — 150; 4 — 300 об/мин.

Рис. 2. Кинетические кривые газофазной полимеризации BX на аэросилах с различной химией поверхности ($T = 65^\circ$, $P = 6$ атм, $n = 300$ об/мин): 1 — ПА ($P = 15$ атм) с 1,35 % активного кислорода; 2 — МГА с 0,5 % ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$)₂, $[\text{HCH}_3] = 0,25$ ммоль/г; 3 — П-1.4 с 0,5 % ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $[\text{OH}] = 0,3$ ммоль/г; 4 — А-175 с 0,5 % ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $[\text{OH}] = 0,5$ ммоль/г; 5 — А-380 с 0,5 % ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $[\text{OH}] = 0,7$ ммоль/г; 6 — АЛА с 0,5 % ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$)₂, $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2-] = 0,3$ ммоль/г; 7 — ВА с 0,5 % ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$)₂, $[\text{CH}_2=\text{CH}-] = 0,3$ ммоль/г; 8 — МВА с 0,5 % ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$)₂, $[\text{CH}_2=\text{CH}-] = 0,4$ ммоль/г; 9 — МВА с 0,5 % ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $[\text{CH}_2=\text{CH}-] = 0,4$ ммоль/г.

преимущественному протеканию гомополимеризации BX в массе, скорость которой почти в два раза ниже, чем скорость привитой полимеризации (см. таблицу), и хорошо согласуется с известными данными [7].

Вместе с тем изучение влияния интенсивности перемешивания реагентов на скорость реакции и выход полимера показало, что с увеличением количества оборотов мешалки с 50 до 300 об/мин возрастает скорость и уменьшается индукционный период реакции полимеризации BX на поверхности аэросилов (рис. 1, кривая 2—4). Это связано, по-видимому, с тем, что лимитирующей стадией этого процесса является диффузия паров мономера к активированной поверхности и установление адсорбционного равновесия в системе, которое достигается быстрее при интенсификации перемешивания в газопорошковой смеси реагентов. С другой стороны, как оказалось, на скорость изучаемой реакции и выход привитого и гомополимера ПВХ значительное влияние оказывает химия поверхности диоксида кремния — аэросила (рис. 2).

Как видно из рис. 2 (кривые 3—5), при полимеризации BX на исходных аэросилах, отличающихся только удельной поверхностью (75, 150, 300 $\text{m}^2/\text{г}$ соответственно), основное влияние на скорость реакции и выход полимера оказывает ультрадисперсность и средний размер частиц кремнезема ($d_{cp} = 0,028; 0,014; 0,007$ мкм соответственно) [2]. Скорость полимеризации BX в этом ряду возрастает, хотя она не превышает скорости обычной полимеризации BX в блоке (см. таблицу), так как образуется только гомополимер ПВХ, не привитый к поверхности аэросила, причем энергии активации двух различных процессов полимеризации сравнимы [8].

В то же время при наличии на поверхности аэросилов реакционноспособных ненасыщенных групп (рис. 2, кривые 6—9) в начальной ста-

дии процесса протекает преимущественно привитая полимеризация ВХ с образованием от 15 до 25 % привитого ПВХ (рис. 3, кривые 3—6). После этого доступ молекул мономера к реакционным центрам поверхности, экранированным образовавшимся ПВХ, будет затруднен, что приводит главным образом к образованию гомополимера ПВХ (рис. 2). В результате определения концентрации реакционноспособных групп на поверхности аэросилов оказалось, что она уменьшается только в начальной стадии процесса и, не достигая минимума, в дальнейшем

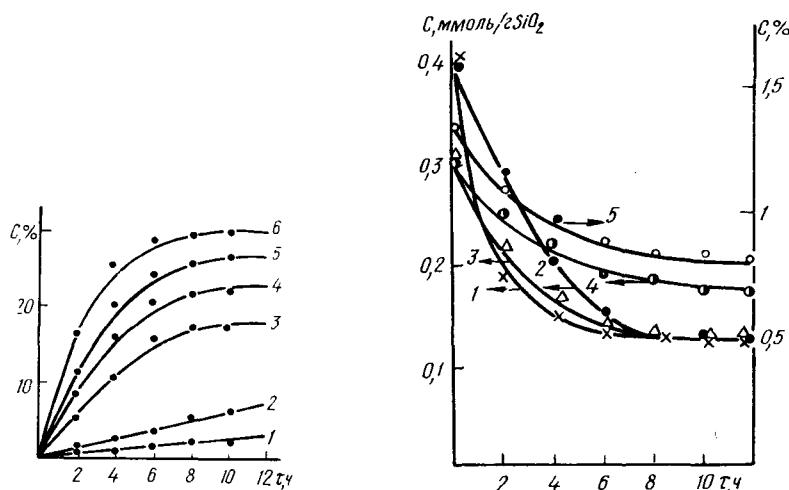


Рис. 3. Зависимость выхода привитого ПВХ от времени реакции и природы поверхности аэросилов ($C_{(C_{11}H_{23}COO)_2} = 0,5\%$, $T = 65^\circ$, $P = 6$ атм, $n = 300$ об/мин): 1 — МГА; 2 — ПА без инициатора ($P = 16$ атм); 3 — АЛА; 4 — ВА; 5 — МВА; 6 — МВА с $(NH_4)_2S_2O_8$.

Рис. 4. Зависимость концентрации реакционноспособных групп на поверхности аэросилов от времени прохождения реакции полимеризации ВХ ($C_{иниц} = 0,5\%$, $T = 65^\circ$, $P = 6$ атм, $n = 300$ об/мин): 1 — $[CH_2=CH_2]$ — МВА с $(NH_4)_2S_2O_8$; 2 — $[CH_2=CH_2]$ — МВА с $(C_{11}H_{23}COO)_2$; 3 — $[CH_2=CH_2]$ — ВА с $(C_{11}H_{23}COO)_2$; 4 — $[-CH-CH=CH_2]$ — АЛА с $(C_{11}H_{23}COO)_2$; 5 — активный кислород — ПА ($P = 16$ атм).

остается постоянной (рис. 4). Это свидетельствует в пользу предполагаемого механизма преимущественного протекания привитой полимеризации ВХ на поверхности аэросилов, содержащих ненасыщенные группы, имеющие более высокую относительную активность (r_2), чем ВХ (r_1), и подтверждается авторами работы [9]. Соотношение скоростей этих двух реакций определяется также тем, что энергия активации привитой полимеризации ниже, а скорость реакции несколько выше блочной (см. таблицу), в то время как между блочной и гомополимеризацией ВХ на поверхности в нашем случае нет большой разницы.

Было также изучено влияние природы инициатора на скорость реакции и выход полимера. Как видно из рис. 3 (кривые 5, 6), применение органического инициатора — пероксида лаурила вместо персульфата аммония несколько снижает выход привитого полимера и повышает выход гомополимера ПВХ, что можно объяснить растворимостью пероксида лаурила в мономере и десорбцией его с поверхности аэросила, приводящей к гомополимеризации ВХ уже на начальной стадии полимеризации [10]. По результатам сравнения активности реакционноспособных групп поверхности аэросила (рис. 2), они расположились в следующий ряд: метилвинилаэросил (МВА) > винилаэросил (ВА) > аллилаэросил (АЛА) > пероксидный аэросил (ПА) > метилгидридаэросил (МГА), причем порядок реакции по мономеру в этом ряду возрастает (см. таблицу), что свидетельствует о сложности протекания реакции полимеризации ВХ на их поверхности. О невысокой активности в этом процессе аэросилов ПА и МГА говорит также образование незначительных количеств привитого ПВХ (рис. 3, кривые 1, 2) и преимущественное протекание гомополимеризации, скорость которой даже в на-

Кинетические закономерности химически инициированной газофазной полимеризации винилхлорида на аэросилах с различной химией поверхности (см. рис. 2)

№ п.п.	$\frac{N_{\text{ВХ}}}{N_{\text{акт.гр}}}$	$\frac{K_{1-1}}{K_{1-2}}, 10^{-3} \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$				$\frac{W_{\text{прив}}}{W_{\text{гомо}} (65^\circ)}$	$\frac{W_{\text{ПВХ}}_{\text{газ}}}{W_{\text{ПВХ блок}} (60^\circ)}$	$\frac{E_{\text{акт.гомо}}}{E_{\text{акт.прив}}}, \text{кДж/моль}$	$r_{\text{ВХ}} (55^\circ)$
		55°	60°	65°	75°				
1	$\frac{5}{3}$	—	—	0,12 0,06	0,25 0,14	0,25	—	—	2 (65°)
2	$\frac{5}{—}$	0,62 0,10	0,85 0,18	1,14 0,20	1,41 0,21	0,12	0,69	$\frac{84,1}{118,0}$	6,2
3	$\frac{5}{—}$	0,62 —	0,95 —	1,22 —	2,05 —	—	0,77	$\frac{123,0}{—}$	—
4	$\frac{5}{—}$	0,63 —	1,28 —	1,71 —	2,78 —	—	1,04	$\frac{118,0}{—}$	—
5	$\frac{5}{—}$	0,63 —	1,32 —	1,78 —	2,08 —	—	1,07	$\frac{113,7}{—}$	—
6	$\frac{4}{2}$	0,65 0,88	1,56 5,75	2,11 7,30	3,29 9,80	1,55	1,26	$\frac{107,7}{79,8}$	0,81
7	$\frac{4}{1}$	0,70 0,81	1,81 7,11	2,33 9,50	3,38 11,5	1,89	1,47	$\frac{103,5}{65,1}$	0,2 (60°)
8	$\frac{4}{1}$	0,70 0,82	1,91 7,00	2,42 9,80	3,40 11,8	2,20	1,55	$\frac{85,1}{66,5}$	0,8
9	$\frac{4}{1}$	0,60 0,80	1,61 6,96	2,21 9,30	3,34 11,3	2,02	1,30	$\frac{95,8}{66,9}$	0,7

чале процесса значительно выше, что согласуется с данными авторов работы [11].

Таким образом, возрастание скорости газофазной полимеризации ВХ на поверхности активированных аэросилов обусловливается тем, что образующиеся в начальной стадии реакции макрорадикалы закреплены на поверхности частичек наполнителя и поэтому малоподвижны, что резко уменьшает скорость обрыва цепи. Вместе с тем скорость роста цепи полимера остается достаточно высокой из-за большой подвижности молекул винилхлорида в набухшем поливинилхлориде, образующемся на поверхности. Это связано, по-видимому, со специфическим протеканием гетерогенной полимеризации ВХ в системе твердое тело — набухший полимер — газообразный винилхлорид.

- Ениколов Н. С., Дячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. Полимеризационный метод получения композиционных материалов.— В кн.: I Всесоюз. конф. по композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве: Тез. докл. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 22—23.
- Кац Г. С., Милевски Д. В.— В кн.: Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981, с. 172—179.
- Влияние природы поверхности и дисперсности аэросила на свойства наполненных им пластизолей / Л. В. Березов, В. В. Гузеев, В. Б. Можжухин, Н. В. Вдовенко.— Колloid. журн., 1979, 41, № 5, с. 856—863.
- А. с. 907005 (СССР). Способ получения наполненных полимеров / Н. С. Ениколов, С. А. Курта, А. А. Чуйко и др.— Опубл. в Б. И., 1982, № 7.
- Курта С. А., Чуйко А. А., Хабер Н. В. Влияние аэросила на полимеризацию винилхлорида и свойства полученного полимера.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 8, с. 874—877.
- Курта С. А., Хома М. И., Хабер Н. В. Модификация аэросила путем газофазной полимеризации на его поверхности винилхлорида.— В кн.: Наполнители полимерных материалов. М.: Знание, 1983, с. 105—109.
- Цетлин Б. Л., Власов Л. В., Бабкин И. Ю. Радиационная прививочная полимеризация.— В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 119—180.
- Зильберман Е. Н. Получение и свойства поливинилхлорида.— М.: Химия, 1968, с. 40—53.
- Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. В. Сополимеры винилхлорида.— В кн.: Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982, с. 29—33.

10. Петрик В. Н., Кузнецова Л. Л., Лившиц Р. М. О химически инициированной привитой полимеризации на минеральных субстратах.— Высокомолекуляр. соединения, А, 1974, 16, № 2, с. 110—113.
11. Особенности полимеризации стирола, инициированной привитыми на поверхность наполнителя — аэросила перекисными инициаторами / С. С. Иванчев, Н. С. Ениколопян, Б. В. Полозов и др.— Там же, 1981, 23, № 9, с. 2064—2069.

Калуш. ПО «Хлорвинил», Ин-т физ. химии
АН УССР, Киев

Поступила 25.04.84

УДК 541.182

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ НА КИНЕТИКУ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В НАПОЛНЕННОМ БУТИЛКАУЧУКЕ

[Н. Н. Круглицкий], [А. Д. Кузнецов]

Твердые поверхности всех дисперсных веществ можно условно разделить на активные и неактивные по отношению к вулканизации каучуков [1—4]. Однако это не означает, что неактивные поверхности не влияют на процесс структурирования. Они оказывают значительное действие на надмолекулярное состояние полимерных цепей и химическую структуру макромолекул. Твердые поверхности изменяют скорость реакции и обладают центрами структурообразования, природа которых определяется многими факторами. Основными из них являются тип связей между атомами твердого вещества, природа атомов и химия поверхности твердых фаз.

Интересно было изучить влияние наполнителей (мела, цемента, каолина и сажи) на кинетику структурообразования вулканизующихся систем на основе бутилкаучука с использованием коллоидно-химических методов, ИК-спектроскопии, ДТА, ЭПР и физико-механических испытаний. Объектами исследований были композиции на основе бутилкаучука (молекулярная масса 30 000), вулканизующей системы парабензохинондиоксим (*n*-ХД) — диоксид марганца MnO₂ в соотношении 3 : 4 (мас. ч.) и наполнителей — мела, цемента, каолина и ацетиленовой сажи (60 мас. ч.). Составы готовили смешением двух частей — наполнителя и вулканизующей системы с бутилкаучуком на вальцах; в одной из них был вулканизующий агент, в другой — ускоритель вулканизации. Затем эти части растворяли в бензине БР-1. Составы перед исследованием смешивали. Эксперименты проводили на приборе Толстого и Вейлера — Ребиндера при напряжениях сдвига, не превышающих статического предела текучести P_{k_1} , что дает возможность осуществлять длительные испытания на одном образце без разрушения пространственной сетки.

Химия поверхности исследуемых наполнителей была исследована ранее [5—7]. По активности усиливающего действия используемые нами наполнители можно расположить в следующий ряд: сажа > цемент > > каолин > мел в растворе и сажа > каолин > мел > цемент без растворителя.

Исследования, проведенные методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), осуществляли следующим образом. Смеси растворов бутилкаучука с вулканизующей системой, наполненной сажей, цементом, каолином и мелом, помещали в резонатор радиоспектрометра РЭ-1301. Через 1 ч сигналы ЭПР в виде триплета (1 : 1 : 1) достигали своего максимума (рис. 1). Эти спектры принадлежат иминоксильным радикалам, участвующим в процессе вулканизации. Наполнители усиливают сигнал радикалов, которые в процессе реакции реагируют в исходном растворе. Начиная с 2 ч (20 мм) наблюдается постепенное