

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Ежемесячный научный журнал

Основан в 1925 г.

Том 49, № 8, 1983

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА

CONTENTS

Inorganic and Physical Chemistry

<i>Kompanichenko N. M., Chaus I. S., Andreichenko V. G., Sheka I. A., Semenova G. S.</i> The Effect Synthesis Conditions on the Composilicn of the $ZnSe \cdot N_2H_4$ Complex and Products of Its Decomposition	787
<i>Rodionov M. K., Evtushenko N. P., Rez I. S., Petrenko V. I.</i> IR-Spectra and the Structure of Neodymium, Double Lithium Polyphosphate	790
<i>Rudenko V. V., Shabanov V. F., Kostenko A. S.</i> IR-Spectra and Peculiarities of the Structure of Calcium Hydrosilicates Crystallized in the $Na_2O-CaO-SiO_2-H_2O$ System	793
<i>Shchegrov L. N., Antraptseva N. M.</i> Interaction of the Mixture of Basic Zinc and Cobalt Carbonates with Orthophosphoric Acid	797
<i>Rylkova A. S., Usatenko Yu. I.</i> Kinetics of Dissolution of Oxidic Manganese Minerals in the Sulphosalicylic Acid Solution	802
<i>Turulina N. V., Ilyin V. G.</i> The Influence of Primary Silicon and Primer on Crystallization of Sodium Polysilicates	806
<i>Ilyin V. G., Voloshinets V. G., Bobonich F. M., Maslyakevich Ya. V., Guman V. S.</i> Stability and Structural Transformations of Clinoptilolyte and Mordenite Under Hydrothermal Conditions	810
<i>Markova S. A., Moraru V. N., Ovcharenko F. D.</i> Adsorption from Binary Hydrocarbon Solutions on Organophilic Montmorillonite	817
<i>Parasevich A. A., Neminskaya N. A., Tarasevich Yu. I.</i> Determination of Swelling Property of Disperse Materials	822
<i>Tsapuyuk E. A., Kucheruk D. D.</i> Transfer of Aqueous Sucrose Solutions via Semipermeable Membranes	824
<i>Prezhdo V. V., Tarasova G. V., Khushchina M. V.</i> Effect of the Solvent on Kerr's Molar Constant	828
<i>Levush S. S., Prisyazhnyuk Z. P., Kovalskaya A. M.</i> Kinetics of Thermal Decomposition of Peracetic Acid in the Gaseous Phase in the Aluminium and Steel Reactors	833

Electrochemistry

<i>Gorodysky A. V., Dvali V. G., Dogonadze R. R., Maisagishvili T. A.</i> The Theory of an Elementary Act of Electron-Nonadiabatic Electrochemical Processes on a Metallic Electrodes	836
<i>Ivanova N. D.</i> Modelling of Bifunctional Electrochemical System	838
<i>Shapoval V. I., Chukreev N. Ya., Polishchuk V. A.</i> The Effect of Oxidic Layers on Beryllium Electrocrystallization in the Chloride Fusion	841
<i>Prutskov D. V., Andriyko A. A., Chernov R. V., Delimarsky Yu. K., Khvalin A. P.</i> Kinetics of the Aluminosilicon Alloy Formation in the System of Liquid Aluminium—Cryolite Aluminasiliceous Fusion	845
<i>Kozin V. F., Sheka I. A.</i> Application of Indium Monochloride for Purification of Indium Electrolytes	849

Organic chemistry

<i>Kootunenkov V. A., Soloshonok L. V., Tyllin A. K., Babichev F. S.</i> 1,2-Tri- and Tetramethylenethieno (2,3-d) pyrimidin-4-ones	855
<i>Romanov N. N., Fedotov K. V., Ishchenko A. A., Tolmachev A. I.</i> The Effect of Substituent Nature on Absorption Band Position and Shape as well as on Solvatochromy of Meso-Ionic Thiazolo[3,2-a]pyrimidines	857
<i>Popov V. I., Kondratenko N. V., Khaas A.</i> The Interaction of Trifluoromethylsulphonylchloride with Arylmercury Chlorides	861
<i>Kobylgansky E. V., Vasilkevich I. M.</i> 1,2-Dioxy-3,4,5-tri(methoxycarbonyl)cyclopentane	864
<i>Vysotskaya N. A., Shevchuk L. G., Gavrilova S. P., Badovskaya L. A., Kulnevich V. G.</i> Radical Hydroxylation of Benzene and Aromatic Heterocycle Derivatives	865
<i>Belenkov V. N., Chervinsky K. A.</i> Peculiarities of the Mechanism of Catalytic Oxidation of Paraffin Hydrocarbons	868

Chemistry of High-Molecular Compounds

<i>Galibei V. I., Epimakhov Yu. K.</i> Calculation of the Initiation Rate Constants from the Rate and Average Degree of Polymerization	871
<i>Kurta S. A., Chuiko A. A., Khaber N. V.</i> The Influence of Aerosil on Vinylchloride Polymerization and Properties of the Produced Polymer	874
<i>Bratychak M. N., Medvedevskikh Yu. G., Kucher R. V.</i> Chemical Modification of Epoxy Resins by <i>tert</i> -Butyl Hydroperoxide	878
<i>Fabulyak F. G., Chernaya N. V.</i> The Effect of Polyethylene Oxidation on the High-Temperature Processes of Relaxation	882

Short Communications

<i>Dementieva S. D., Vistoguzova N. M., Shabanov V. F., Volkovskaya N. M., Shabanov V. F., Volkovskaya A. I.</i> Interaction in the $Li_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ System at 280°	885
<i>Kazimirov V. P., Batalin G. I.</i> Calculation of Thermodynamic Properties of Al-Mg Melts by the Method of Pseudopotential	887
<i>Markhasev B. I., Manzhelei G. P., Bukhtiyarova L. A., Yagupolskaya L. N.</i> Studies of the Nature of Laminar Deposition in Niobium Carbide by the Potentiostatic Method	889

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 м²/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 ингредиентов 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

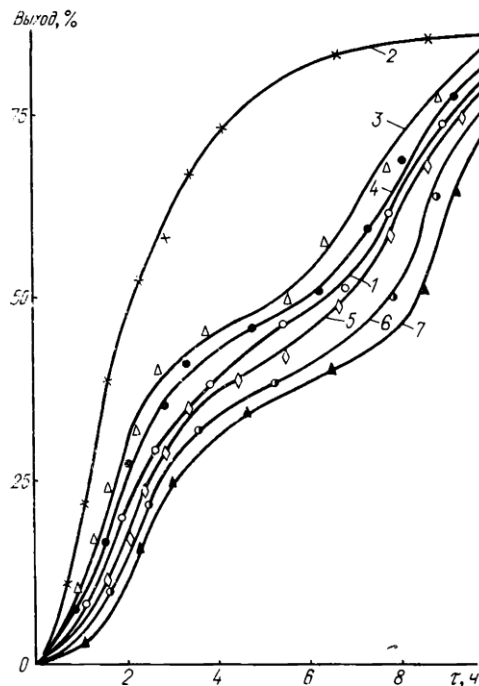


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВХ в присутствии различного количества наполнителя МВА при концентрации эмульгатора Е-30 3,8 %, инициатора $\text{C}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0,03$ %, $T = 54^\circ$, рН 8: 1 — без наполнителя; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20; 6 — 30; 7 — 60 % МВА.

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 реакцию 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 иницирования 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 %, незначительно влияет на характеристики латекса. Во втором случае частички МВА размещаются на границе раздела фаз, сильное адсорбционное взаимодействие которых с ингибиентами 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-

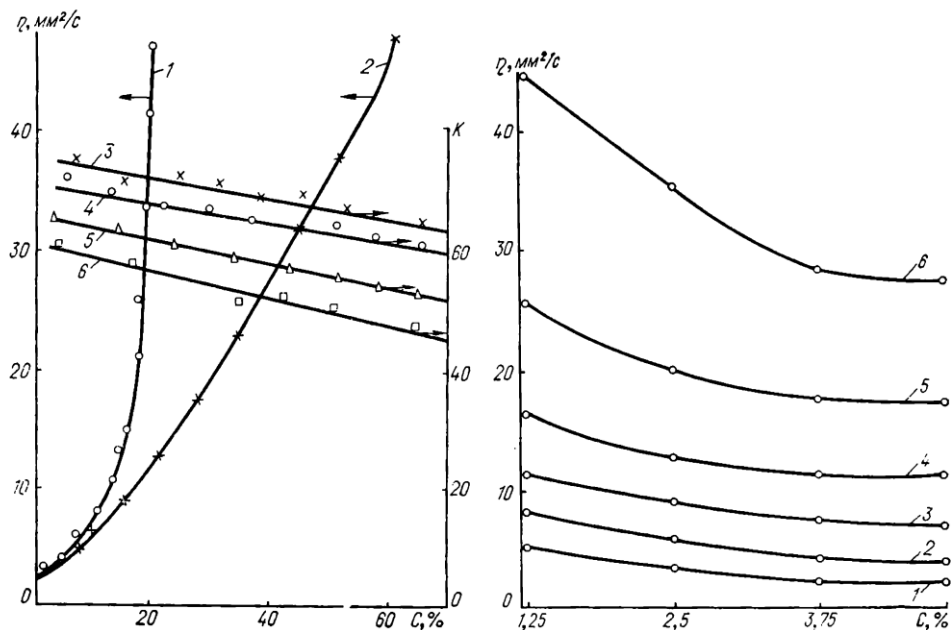


Рис. 2. Кривые зависимости кинематической вязкости ПВХ (1, 2) и константы Фикентчера наполненного ПВХ (3—6) от процентного содержания наполнителя МВА: 1 — механическая смесь 30 % латекса ПВХ и МВА; 2 — латекс, полученный при полимеризации ВХ в присутствии МВА; 3 — константа Фикентчера композита, полученного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

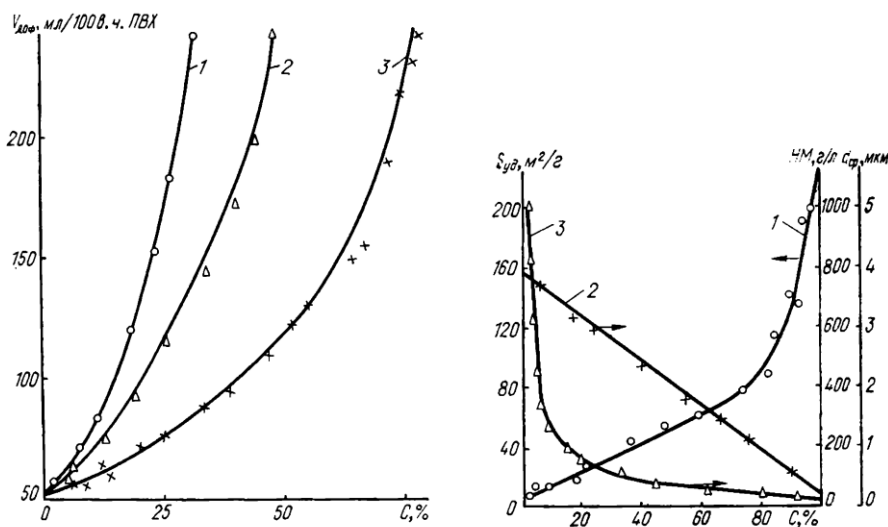


Рис. 4. Зависимость жидкостоемкости (пластификатороемкости) по ДОФ композиции ПВХ — наполнитель от процентного содержания различных наполнителей: 1 — механическая смесь ПВХ и МВА; 2 — механическая смесь ПВХ и МВА, модифицированного 20 % привитого ПВХ; 3 — композиции, полученные при полимеризации ВХ в 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 $d_{ср} = \frac{6}{S_{удр}}$ [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. Брик 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