

УДК 661.7

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ПОЛИВИНИЛИЗОБУТИЛОВОГО ЭФИРА

Меркулов В.В., Алмазов А.И., Мантлер С.Н.

*РГП «Карагандинский государственный индустриальный университет»,
Темиртау, e-mail: smart-61@mail.ru*

Виниловые эфиры – потенциальный источник производства разнообразных продуктов и материалов с уникальным набором свойств. Эти свойства привлекают внимание исследователей, работающих в различных областях науки и техники. В связи с этим разработка простых методов их синтеза из потенциальных мономеров является актуальной задачей. В работе проводилось изучение процесса полимеризации винилизобутилового эфира в среде растворителя – бензина «Нефрас-А» в присутствии катализатора хлорида олова (II), а также исследование влияния условий его проведения (в частности, количества используемого катализатора и температуры синтеза) на молекулярную массу получаемого полимера. По результатам её экспериментального определения в разбавленных растворах поливинилизобутилового эфира при нескольких концентрациях с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде максимальная достигнутая молекулярная масса составила 73417 кг/кмоль. На основании экспериментальных данных были установлены оптимальные условия синтеза (количество катализатора SnCl₂ 0,025% мас., температурные пределы 35–70 °С), а также получены опытные партии поливинилизобутилового эфира для дальнейших исследований.

Ключевые слова: виниловые эфиры, молекулярный вес, полимеризация

INFLUENCE OF POLYMERIZATION PROCESS CONDITIONS ON A MOLECULAR WEIGHT OF THE POLY VINYL ISOBUTYL ETHER

Merkulov V.V., Almazov A.I., Mantler S.N.

Karaganda State Industrial University, Temirtau, e-mail: smart-61@mail.ru

Vinyl esters are a potential source for production of a variety of products and materials with a unique set of properties. These properties have attracted the attention of researchers working in different fields of science and technology. In this regard, the development of simple methods of their synthesis from potential monomers is an actual task. The research was carried out to study the process of polymerization vinyl iso-butyl ether in a solvent – gasoline «Nefras-A» in the presence of stannic chloride catalyst (II). There is research of the influence of the process conditions (in particular, the amount of used catalyst and the synthesis temperature) on the molecular weight of the produced polymer. According to the results of its experimental determination in dilute solutions of polyvinyl isobutyl ether at several at several concentrations with using an Ubbelohde capillary viscometer reached the maximum molecular weight was 73417 kg/kmol. Optimal synthesis conditions (quantity of the catalyst SnCl₂ is 0,025 % mas., temperature limits are 35–70 °C) were established on the basis of experimental data and also experimental batches poly vinyl isobutyl ether was obtained for further research.

Keywords: vinyl esters, molecular weight, polymerization

Виниловые эфиры служат потенциальным источником разнообразных продуктов и материалов с уникальным набором свойств. Они представляют собой ненасыщенные простые и сложные эфиры общих формул ROCH=CH₂ и RCOOCH=CH₂ соответственно. Полезные свойства этих соединений привлекают внимание исследователей, работающих в различных областях науки и техники. На основе виниловых эфиров созданы и создаются синтетические волокна и пластмассы, вещества для медицины и сельского хозяйства. Быстро возрастает использование виниловых эфиров в таких важных отраслях, как производство полимеров, лаков, красок и т.д. В связи с этим поиск и разработка простых методов синтеза виниловых эфиров и исследование потенциальных мономеров является актуальной задачей.

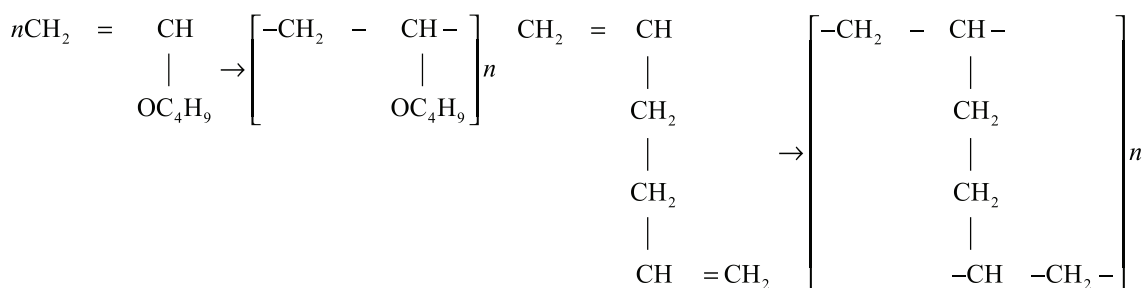
Данная работа является частью программы по отработке методов синтеза ВМС на основе винилбутилового эфира (ВБЭ) и винилизобутилового эфира (ВиБЭ). Целью этой программы является создание промышленной технологии синтеза полимеров с заданными свойствами, что в свою очередь приведёт к получению новых видов клеевых и лаковых составов, столь необходимых в промышленности, и позволит частично провести импортозамещение в данном сегменте.

Материалы и методы исследования

В данном исследовании изучался процесс полимеризации винилизобутилового эфира на базе лаборатории «Химическая технология органических веществ» Карагандинского государственного индустриального университета.

Как известно, полимеризация – процесс образования полимеров путем последовательного

присоединения молекул низкомолекулярных веществ (мономеров) к растущему активному центру. В качестве мономеров могут быть использованы соединения, молекулы которых вступают в химическую реакцию не менее чем с двумя другими молекулами (или полифункциональными соединениями). Если у низкомолекулярного вещества имеется только одна функциональная группа, то полимеризация приводит к образованию линейного полимера, а если же в полимеризации участвуют две и более функциональные группы каждой молекулы мономера, то может образоваться сетчатый полимер [3]. При этом преобладающей структурой промышленных полимеров является структура типа «голова к хвосту».



По числу участвующих в полимеризации мономеров различают гомополимеризацию $nM \rightarrow Mn$ (один мономер) и сополимеризацию $nM_1 + nM_2 \rightarrow (M_1M_2)_n$ (два или более мономеров) [2]. Совместная полимеризация двух или трех мономеров является важнейшим методом синтеза многих полимеров. Таким методом удается получать полимеры с различными свойствами, варьировать эти свойства в желаемом направлении: увеличить или уменьшить эластичность, повысить или понизить температуру размягчения, изменить термостойкость, растворимость и т.д. Таким образом, свойства сополимеров не являются простой суммой свойств полимеров, образуемых каждым мономером в отдельности. В результате совместной полимеризации образуется полимер с новыми свойствами. Кроме того, известны специфические случаи сополимеризации двух веществ, которые в отдельности не способны полимеризоваться, например сополимеризация стильбена и малеинового ангидрида. Возможны также случаи, когда одно из веществ способно полимеризоваться, а другое нет, и может вступать только в реакцию сополимеризации с другим мономером (например, сополимеризация стирола с малеиновым ангидридом).

Полимеризация может быть осуществлена различными способами: в среде мономера (в блоке), в водной среде (эмульсии или суспензии), в газовой и твердой фазах, а также в растворе. Выбор способа полимеризации определяется конкретными требованиями к продукту полимеризации, природой мономера, а также рядом других факторов, влияющих на химическую структуру образующихся макромолекул (используемым катализатором (инициатором), температурой реакции и т.п.). Для получения поливинилизобутилового эфира в промышленных масштабах используется катионная полимеризация, при которой активными центрами являются образующиеся при распаде катализаторов ионы. В связи с этим ионную полимеризацию называют также каталитической полимеризацией.

Полимеризацию виниловых эфиров вызывает целый ряд соединений, например йод, концентрированные сильные минеральные кислоты, сернистый ангидрид, некоторые кислые и комплексообразующие соли. Для катионной полимеризации – это обычно апротонные кислоты, относящиеся к группе координационно-ненасыщенных солей металлов, особенно фтористый бор и хлористые цинк, бор, алюминий, кремний, двухлористое и четыреххлористое олово и хлорное железо. При этом катализаторы имеют разную активность [1].

Полимеризацию простых виниловых эфиров можно осуществить в блоке (обычно для низших алифатических простых виниловых эфиров)

или в растворе. Второй вариант с технологической точки зрения является более трудным, но более эффективным. Он позволяет вести процесс при низких температурах, дает возможность легко отводить выделяющееся при реакции тепло, что приводит к созданию высокопрочных полимеров со сравнительно высокой однородностью по молекулярному весу. Растворителями в процессе полимеризации служат алифатические, алициклические и ароматические углеводороды, их галогенопроизводные, простые алифатические эфиры, сложные эфиры, диоксан и т.п. Активные растворители (CCl_4 , CHCl_3 и т.д.), способные участвовать в процессе полимеризации, вызывают преждевременный обрыв цепи. К недостаткам данного метода можно отнести неудобство работы с легколетучими растворителями, необходимость их рекуперации, особые требования предъявляют к растворителю и исходному мономеру (они должны быть абсолютно сухими, чтобы избежать гидролитического разложения), а также трудность удаления остатков растворителя из полимера.

Свойства полимера и степень его полимеризации зависят не только от вида катализатора, но в значительной мере и от способов и условий полимеризации, главным образом от температуры. Растворитель и температуру выбирают в соответствии с тем, какой полимер требуется получить; это же относится и к количеству катализатора.

Экспериментальная часть

Исходя из приведенного выше анализа литературных данных, были выбраны следующие условия для проведения полимеризации винилизобутилового эфира: для инициирования процесса брали хлорид олова (II) в количествах 0,005–0,630% мас., растворителем служил бензин «Нефрас-А», температуру поддерживали в пределах

20–80 °С. Продуктом являлись низшие полимеры, молекулярный вес которых не превышал 100 000 (для удобства определения их молекулярного веса вискозиметрическим способом).

Процесс полимеризации ВиБЭ осуществлялся в трехгорлой колбе объемом 2 литра. В колбу вносили растворитель бензин «Нефрас-А» в количестве 1280 мл и 128 мг эфира, т.е. процесс вели при объёмном соотношении растворитель : реагент = 10 : 1. Включали перемешивание и доводили температуру реакционной массы до 22–25 °С. В случае использования в качестве растворителя изопентана температуру доводили до 20 °С, а для толуола – до 25 °С. Затем при перемешивании вносили катализатор: на 1 моль мономера брали 0,005 г катализатора, на 2 моля мономера – 0,008 г. Температуру бани поддерживали в пределах 22–25 °С [1].

Максимальное время полимеризации составляло 4–5 часов. Когда процесс полимеризации начинался, то через 5–10 минут должно было наблюдаться повышение температуры. Максимальное ее повышение составляло:

- для изопентана – до 40 °С;
- для бензина «Нефрас-А» – до 45–50 °С;
- для толуола – до 50–55 °С.

Понижение температуры указывало на окончание процесса полимеризации. При этом, если в течение часа температура не поднималась, необходимо было внести дополнительное количество катализатора в том же объеме, какой был взят первоначально.

Для стабилизации процесса полимеризации в реакционную колбу добавляют раствор следующего состава: 1 г антиоксиданта 2246 (агидол-2) на 1 % веса от веса мономера растворяют в 20–30 мл толуола и прибавляют 5 мл 5%-го спиртового раствора КОН. Все перемешивается и вносится в реакционную массу (количество КОН эквивалентно количеству кислоты в катализаторе).

Затем проводили пароводяную дегазацию. Для этого была собрана необходимая установка. Бензин отгоняли посредством нагрева на водяной бане, а остатки растворителя отгоняли острым паром. После отгонки колбу охлаждают, извлекают из нее полимер и сушат в вакуум-сушильном шкафу [7, 8].

Определение молекулярного веса полученного ВМС

Для исследования реологических свойств относительно невязких жидкостей используют капиллярные вискозиметры.

Разработано большое число конструкций капиллярных вискозиметров. Наиболее простым в экспериментальном исполнении является капиллярный вискозиметр Уббеллоде [5, 6]. Измерения с его помощью сводятся к определению времени вытекания жидкости через капилляр с известными геометрическими параметрами. При стационарном ламинарном течении жидкости вязкость рассчитывают по получающемуся путем интегрирования уравнения Ньютона уравнению Пуазейля:

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi \cdot r^4 \Delta P}{8\eta \cdot l},$$

где V – объем жидкости, вытекающей из капилляра радиусом r и длиной l за время τ ; ΔP – разность давлений на концах капилляра; η – вязкость (динамическая) жидкости.

При работе с вискозиметром Уббеллоде объем вытекающей жидкости ΔP , r и l постоянны. Поэтому при расчетах используют уравнение Пуазейля в более простой форме:

$$\tau = k\eta,$$

где $k = \frac{8Vl}{\pi \cdot r^4 \Delta P}$ – константа вискозиметра.

На основе теории вязкости разбавленных лиозолой Эйнштейна установлены формулы вязкости разбавленных растворов полимеров. Наиболее широкое распространение получило соотношение Марка – Куна – Хаувинка, используемое для определения молекулярной массы полимеров [7]:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где $[\eta] = \lim \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right)$ – характеристическая

вязкость; $\frac{\eta_{уд}}{C}$ – приведенная вязкость; K и α – постоянные для данного гомологического ряда и растворителя.

Постоянная α , отражающая форму и плотность клубка макромолекулы, зависит от природы растворителя и гидродинамического взаимодействия в объеме клубка. Значения ее лежат в основном в пределах от 0,5 до 1,0 [4]. Для винил-изобутилового эфира используемое в расчетах молекулярной массы получаемых полимеров значение постоянной Марка – Куна – Хаувинка было определено на основе статистической обработки экспериментальных данных и составило 0,67.

Определение молекулярной массы полимера проводили путем определения вязкости его разбавленных растворов при нескольких концентрациях с нахождением предельного значения приведенной вязкости. Последнее удобно делать методом экстраполяции, построив графическую зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера, приведенную на рис. 1.

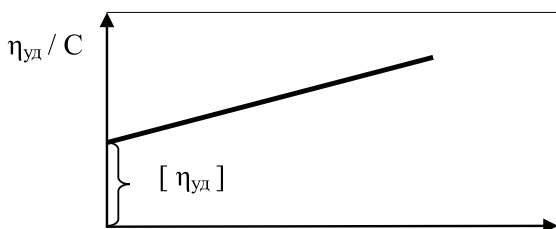


Рис. 1. Графическое определение характеристической вязкости

Молекулярный вес полимера определяли по преобразованному соотношению Марка – Куна – Хаувинка [5, 6]:

$$M = \sqrt[3]{[\eta]/K}$$

Результаты исследования и их обсуждение

В таблице приведены данные, полученные в ходе проведения экспериментов по полимеризации винилизобутилового эфира в растворе, где в качестве растворителя применялся бензин «Нефрас-А», а катализатором полимеризации служил хлорид олова SnCl₂. Молекулярный вес полученного полимера определялся по описанной выше методике.

На основании этих данных был построен график зависимости молекулярного веса полимера от количества внесенного катализатора, представленный на рис. 2.

Данные по полимеризации винилизобутилового эфира в растворе

№ п/п	Количество катализатора, % мас.	Температура реакции, °С	Вязкость при 25 °С		Молекулярный вес полимера, кг/кмоль	Примечание
			характеристическая, в толуоле, см ³ /г	кинематическая, в бензоле, сСт		
1	2	3	4	5	6	7
1	0,038	20–80	0,44	–	37791	При выгрузке вели подогрев, высоковязкий
2	0,025	35–70	0,65	1,064	73417	При выгрузке вели подогрев, высоковязкий
3	0,058	30–70	0,42	2,160	34914	
4	0,630	20–23	0,36	3,270	26857	Полимер приобрел вишнево-сиреневый цвет
5	0,050	30–75	0,50	–	46976	
6	0,005	35–80	0,35	–	25600	Полимер по внешнему виду напоминает ВБ-2

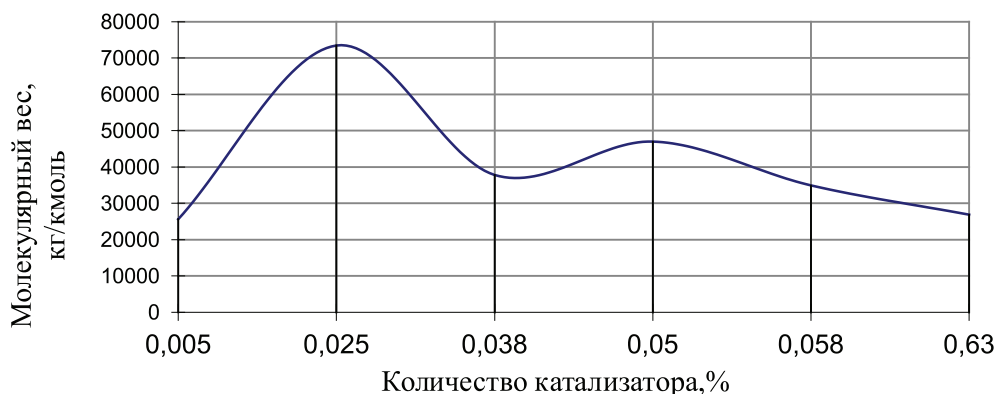


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полимера винилизобутилового эфира от количества используемого катализатора

Как видно из представленных экспериментальных данных, наблюдается определенная зависимость между количеством вносимого катализатора, температурой синтеза и молекулярной массой получаемого полимера. Низкая температура и высокая концентрация катализатора не приводит к получению высокомолекулярного полимера, так же как использование более высоких температур и концентрации катализатора ниже определенного предела. Поэтому условия проведения синтеза, использованные во втором опыте (табл. 1), можно считать оптимальными, поскольку они дают возможность получать полимер, молекулярная масса которого почти в два раза превышает молекулярную массу продуктов, полученных во всех остальных случаях.

Выводы

В ходе экспериментов разработан способ получения новых полимеров на основе виниловых эфиров. Определено влияние условий процесса полимеризации винилизобутилового эфира на молекулярный вес получаемого продукта. Выбраны оптималь-

ные с точки зрения получения полимера с высокой молекулярной массой параметры проведения: количество катализатора (0,025 % мас.) и температура проведения синтеза (в пределах 3570 °С). Получены опытные партии поливинилизобутилового эфира для дальнейшего исследования механических свойств.

Список литературы

1. Гладышев В.П. Полимеризация винильных мономеров. – Алма-Ата, 1963.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров. – М.: Издательство Юрайт, 2013. – 602 с.
3. Коршак В.В. Химия высокомолекулярных соединений. – М-Л., 2000.
4. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1965.
5. Лосев И.П., Федотова С.Я. Практикум по химии высокополимерных соединений. – М., 1962.
6. Практикум по химии и физике полимеров. – М., 1977.
7. Трофимов Б.А. Новые данные по полимеризации бутилвинилового эфира под влиянием хлоридов Fe (II) и Fe (III) / Б.А. Трофимов, Л.В. Морозова, Т.Т. Минакова, Р.Д. Якубов и др. // Журнал прикладной химии. – 1976. – Т. 49. – № 4. – С. 902–903.
8. Ускач Я.Л., Зотов С.Б., Попов Ю.В., Кострюкова М.Н. Разработка технологии получения олигомеров поливинилбутилового эфира (винипола) // Известия ВолгГТУ. – 2010. – Вып. № 7. – Т. 2. – С. 36–40.