

Sposób suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu w obecności nanonapełniacza

Przedmiotem wynalazku jest sposób suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu, w obecności napełniacza o uziarnieniu w rozmiarze nanometrów.

Proces typowej suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu prowadzi do otrzymania ziarna poli(chlorku winylu) (PVC) o konkretnych właściwościach mechanicznych, uzależnionych w największej mierze od ciężaru cząsteczkowego (wyrażanego w celach handlowych stałą Fikentschera, czyli tzw. liczbą *K*). W procesie przetwórstwa PVC dodaje się środki pomocnicze, które pozwalają uzyskać żądane właściwości wyrobu. W celu poprawienia właściwości mechanicznych dodaje się w procesie przetwórstwa rozmaite modyfikatory.

W różnych ośrodkach prowadzi się prace nad wprowadzaniem napełniaczy w rozmiarze nano-, głównie glinokrzemianów warstwowych (montmorylonit) lub strącanego węgla wapnia, w etapie przetwórstwa proszku PVC na wyroby finalne. W etapie przetwórstwa uzyskanie poprawy właściwości mechanicznych PVC jest możliwe przy dodatku nanonapełniacza zwykle przekraczającym 5 % wagowych, nawet do kilkunastu % wagowych, przy czym istotna poprawa notowana jest dla 6-10% wag./PVC. Z doniesień literaturowych wynika, że przy zastosowaniu glinok, czyli krzemianów warstwowych np. typu montomylonitu, występują problemy z utrzymaniem odporności termicznej PVC, ponieważ sole amonowe używane do wstępnego preparowania glinok powodują degradację PVC (Trlica J., Kaledova A., Malac Z., Simonik J., Pospisil L., materiały konferencji ANTEC 2001, Dallas, 6-10 maja 2001, komunikat 415;).

Nieliczne są doniesienia o pracach nad otrzymywaniem nanokompozytów PVC bezpośrednio w etapie polimeryzacji. Znacząca różnica między tymi sposobami polega na tym, że w etapie przetwórstwa można do PVC wprowadzić najrozmaitsze materiały (skutek ich wprowadzenia wyrazi się w poprawie lub pogorszeniu właściwości wyrobu), natomiast

w polimeryzacji wiele dodatków może powodować inhibitowanie reakcji, nadmierną aglomerację ziarna (aż do zablokowania mieszaniny polimeryzacyjnej) i inne niekorzystne skutki, w tym także pogorszenie właściwości.

Pierwsze doniesienia literaturowe na temat nanokompozytów PVC otrzymywanych w etapie polimeryzacji dotyczą wprowadzania montmorylonitu różnie preparowanego {dwuhydroksychlorkiem 2,2'azobis(2-amidynopropanu), chlorkiem trimetyloamonowym (2-metakryloiloalksy)etylu lub bromkiem π -alkenylotrimetyloamonowym} jako składnika mieszaniny reakcyjnej w polimeryzacji emulsyjnej lub suspensyjnej chlorku winylu (1. Aguilar-Solis C., Xu Y., Brittain W. J.: „PVC Nanocomposites via Emulsion and Suspension Polymerization” Polymer Preprints, No. 2, Vol. 43, 2002, s. 1019 – 1020; 2. Xu Y., Malaba D., Huang X., Aguilar-Solis C., Brittain W. J.: Polymer layered silicate nanocomposites by suspension and emulsion polymerizations: PVC - MMT nanocomposites. Polymer Preprints 43(2), 2002, s.1312 –1313). Autorzy prac 1 i 2 wytwarzali nanokompozyty PVC w skali laboratoryjnej, dodając odpowiednie ilości glinki do mieszaniny polimeryzacyjnej – w przypadku polimeryzacji suspensyjnej, a do spolimeryzowanego już lateksu PVC w przypadku emulsyjnej - i badali stopień zdyspergowania nanonapełniacza metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Nie badano właściwości mechanicznych z uwagi na bardzo małe ilości otrzymanych produktów.

Publikacje chińskie dotyczące polimeryzacji emulsyjnej chlorku winylu [3. Pan M., Shi X., Li X., Hu H., Hang L. : “Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization”, Journal of Applied polymer Science (2004), 94(1), s. 277 – 286; 4. Shi X., Pan M., Li X., Hang L., Ding H.: “Study on the morphology and properties of PVC/Na + - MMT nanocomposites prepared by in situ emulsion polymerization”, Gaofenzi Xuebao (2004), (1), 149 – 152] donoszą o otrzymaniu kompozytów z glinkami w rodzaju montmorylonitu (glinokrzemian warstwowy) bezpośrednio w procesie polimeryzacji emulsyjnej. Publikacje zawierają informacje o poprawie właściwości mechanicznych PVC, - przy dodatku 5 % wag. montmorylonitu/chlorek winylu obserwowano wzrost wytrzymałości polimeru na rozciąganie o 31 % i wzrost modułu Younga o 54 %, podczas gdy dodatek 1 % montmorylonitu/chlorek winylu powoduje jedynie nieznaczny wzrost, o 4%, wydłużenia przy zerwaniu [5. Gong F., Feng M., Zhao Ch., Hang S., Yang M.: „Particie configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization”, Polymer Testing (2004), 23(7), 847-853].

Innym nanonapełniaczem stosowanym bezpośrednio w procesie suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu jest CaCO_3 preparowany np. estrami [6. Ye L., Chen D., Liu J., Mao L., Bing J., Xie J., Li X.: "Influence of surface treatment on in-situ suspension polymerization of PVC/nano CaCO_3 composite", *Zhongguo Suliao* (2002), 16 (6), 39-43; 7. Sheng S., Xu Y., Jia Y.: "Preparation of nanoparticle - modified polyvinyl chloride resin", opis patentowy CN 1392177 – 2003 r. lub kwasem stearynowym [8. Han H.: "In - situ preparation of polyvinyl chloride composite containing nano- CaCO_3 ", opis patentowy CN 1353121 – 2002 r. CaCO_3 może być dodawany w etapie polimeryzacji chlorku winylu w postaci suspensji lub mikroemulsji wodnej [8. i 9: Zhang X., Zhou J., An Z., Song X., Huang D. "In situ polymerization and comprehensive dispersion technology for preparing nanometer calcium carbonate – modified PVC resins" opis patentowy CN 1468901– 2004 r.

W chińskim opisie patentowym [10. Li Ch., Hang L., Sun S.: „Inorganic nanoparticle containing poly(vinyl chloride nanocomposite material”, CN 1618865 – 2005], przedstawiono sposób sporządzania nanokompozytów PVC. Proces polimeryzacji chlorku winylu prowadzono w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 1 MPa w obecności modyfikowanych nanonapełniaczy, mianowicie CaCO_3 modyfikowanego stearynianami lub SiO_2 funkcjonalizowanego silanami lub TiO_2 funkcjonalizowanego tytanianami. Tak otrzymane kompozyty PVC mieszano z PVC, stabilizatorami termicznymi, modyfikatorami i dodatkowo nanonapełniaczami i przetwarzano w temp. $140\text{--}180^\circ\text{C}$ uzyskując nowe nanokompozyty PVC. Nie podano bliżej ich właściwości.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że zastosowanie w procesie polimeryzacji dodatku nanonapełniacza w postaci nanonapełniacza hybrydowego silikonowo-akrylanowego lub silikonowo-metakrylanowego typu rdzeń/otoczka, o budowie sferycznej i wąskim rozrzucie wielkości ziarna, powoduje istotną poprawę właściwości mechanicznych PVC, przy znacznie mniejszych, niż stosowane w przetwórstwie (od 5% wagowych), ilościach nanonapełniacza. Fakt ten pozwala zrezygnować z odpowiednich dodatków modyfikujących w etapie przetwarzania na wyroby finalne, a przynajmniej bardzo znacząco zmniejszyć ich ilości.

Zastosowanie dodatku tych nanonapełniaczy w procesie polimeryzacji prowadzonym w zakresie temperatur typowym dla polimeryzacji suspensyjnej chlorku winylu tj. $50\text{--}70^\circ\text{C}$, powoduje: dla wyrobów miękkich - wzrost wytrzymałości PVC na rozciąganie nawet o 40 % oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu do 30 %, dla wyrobów twardych – wzrost udarności o 60 % (w stosunku do PVC bez dodatku nanonapełniacza).

Sposób suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu, w temperaturze 50-70°C, z zastosowaniem stabilizatorów suspensji i inicjatorów wolnorodnikowych oraz z dodatkiem napełniacza w rozmiarze nanometrów, charakteryzuje się tym, że polimeryzację prowadzi się w mieszaninie zawierającej sferyczny hybrydowy nanonapełniacz silikonowo-akrylanowy o budowie typu rdzeń/otoczka, w którym rdzeń stanowi kauczuk silikonowy a otoczkę stanowi poli(akrylan metylu) lub poli(metakrylan metylu), w postaci nanosfer o średnim rozmiarze ziarna pierwotnego 1-200 nm, w ilości 0,001 - 5 % wagowych w stosunku do chlorku winylu, przy czym nanonapełniacz wprowadza się do mieszaniny polimeryzacyjnej w postaci zolu, żelu, proszku lub w postaci wodnej dyspersji proszku, ewentualnie stabilizowanej koloidem ochronnym, jednorazowo, porcjami lub w sposób ciągły.

Stwierdzono, że korzystnie jest stosować dodatek nanonapełniacza w ilości 0,01 – 3% wagowych w stosunku do chlorku winylu, najkorzystniej w ilości 0,1 – 2 % wagowych w stosunku do chlorku winylu.

Korzystnie wodną dyspersję nanonapełniacza stabilizuje się koloidem z grupy pochodnych metylocelulozy i/lub z grupy poli(alkoholi winylu).

Korzystnie stosuje się sferyczny hybrydowy nanonapełniacz silikonowo-akrylanowy o budowie typu rdzeń/otoczka, w którym rdzeń stanowi kauczuk silikonowy a otoczkę stanowi poli(akrylan metylu) lub poli(metakrylan metylu) w proporcji odpowiednio od 20:80 do 80:20, najkorzystniej 40:60 do 60:40.

Proces polimeryzacji z zastosowaniem dodatku nanonapełniacza według wynalazku prowadzi się przy użyciu znanych stabilizatorów suspensji, na przykład pochodnych metylohydroksypropylocelulozy i/lub poli(alkoholi winylowych) I- lub II-rzędowych lub ich mieszanin, oraz znanych inicjatorów wolnorodnikowych np. z grupy nadtlenków, nadtlenoestrów i nadtlenodiwęglanów.

Otrzymane sposobem według wynalazku produkty polimeryzacji, w zależności od temperatury prowadzenia procesu charakteryzujące się różnymi liczbami K, spełniają wszystkie wymagania norm jak dla PVC, a ich właściwości mechaniczne są znacznie lepsze niż standardowych typów PVC.

Sposób prowadzenia procesu według wynalazku oraz uzyskane wyniki ilustrują przykłady i tabele.

Przykłady.

W celu wyeliminowania wpływu innych czynników na przebieg procesu, wszystkie przykłady polimeryzacji ilustrujące sposób według wynalazku oraz przykłady porównawcze

przeprowadzono w tym samym reaktorze i w takich samych warunkach zmieniając jedynie temperaturę polimeryzacji, sposób dozowania oraz ilość i postać stosowanego dodatku nanonapełniacza.

Do reaktora polimeryzacji o pojemności 1,5 L wprowadzano wodę zdemineralizowaną (540 mL), wodne roztwory stabilizatorów suspensji: poli(alkohol winylowy) I-rzędowy oraz metylohydroksypropylocelulozę 1:1 (w sumie 0.28 g w przeliczeniu na suchą masę), mieszaninę inicjatorów: nadtleneodekianianu 1,1,3,3-tetrametylobutyłu oraz nadtlendiwęglanu di-(2-etyloheksylu) w proporcji 1:2, w ilości sumarycznej 0,1 % wag./VC oraz nanonapełniacz. Z reaktora usuwano powietrze i wprowadzano 410 g chlorku winylu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano i utrzymywano zadaną temperaturę polimeryzacji. Reakcję przerywano po 4 godzinach i badano właściwości uzyskanego polimeru w procesie przetwórstwa, na mieszankach przyrządzonych wg opisu jak niżej.

Nanonapełniacz wprowadzano bądź jednorazowo, na początku polimeryzacji (sposób I), w dwu (sposób II) lub trzech porcjach (sposób III) (pierwsza porcja przy załadunku reaktora, wraz z innymi składnikami mieszaniny polimeryzacyjnej, druga porcja po 1 godz., trzecia po 2 godz. od osiągnięcia temperatury polimeryzacji), albo w sposób ciągły w trakcie procesu (sposób IV), z prędkością umożliwiającą wprowadzenie całej ilości w czasie 3 pierwszych godzin polimeryzacji.

Z otrzymanych proszków PVC sporządzono mieszanki przetwórcze zmiękczone (tab.1) i twarde (tab. 2).

Mieszaniny plastyfikowane miały skład: PVC - 100 cz. wag., plastyfikator ftalan diizonylowy DINP - 40 cz. wag., ciekły stabilizator cynoorganiczny (MARK MOK 17, Akros) - 4 cz. wag. Badania plastografometryczne prowadzono przy użyciu laboratoryjnego urządzenia Brabendera typ Plasti-Corder 2200-3, pojemność komory mieszacza wynosiła 50 cm³, masa wsadu 54 g. Temperatura komory wynosiła 150 °C, obroty rotorów 20 min⁻¹. Zżelowane plastyfikaty wyładowane z komory były (bez ochładzania) walcowane na płyty i prasowane na płytki o grubości 1,5 mm. Wycięto z nich kształtki do badań wytrzymałościowych..

Skład mieszanin nieplastyfikowanych (twardych): PVC - 100 cz. wag., stabilizator cynoorganiczny (MARK MOK 17, Akros) - 4 cz. wag., smar Loxiol G60 - 1 cz. wag. Temperatura komory wynosiła 175 °C, obroty rotorów 30 min⁻¹. Zżelowany materiał wyładowany z komory był (bez ochładzania) walcowany na płyty i prasowany na płytki o grubości 3 mm. Wycięto z nich kształtki do badania uduerności.

Tabela 1. Właściwości polimeru PVC z dodatkiem hybrydowego sferycznego nanonapełniacza i bez. Mieszanki plastyfikowane.

Temp. polim., [°C]	Nano-napełniacz	Postać nanonapełniacza	Stężenie nanonapełniacza [%]	Sposób wprowadzania nanonapełniacza	Wytrzymałość na rozciąganie		Wydłużenie względne przy zerwaniu	
					[MPa]	% wzrostu	[%]	% wzrostu
50	-	-	-	-	19,3	-	175,7	-
57	-	-	-	-	18,0	-	174,7	-
65	-	-	-	-	15,6	-	158,5	-
50	Si/MA*	Dyspersja	0,005	II	20,5	6,2	182,0	3,6
			2	I	24,3	25,9	233,7	33,0
			4	IV	23,9	23,8	213,2	21,3
65		Proszek	1	I	20,9	34,0	188,1	18,7
			5	III	21,0	34,6	190,2	20,0
50		Si/MMA**	Dyspersja	0,005	I	17,6	12,8	173,5
	4			IV	21,8	39,7	209,6	32,2
	5			III	19,9	27,6	181,2	14,3
65	Proszek		1	I	25,0	38,9	222,0	27,1
			3	III	24,1	33,9	208,8	19,5

* – nanonapełniacz rdzeń/otoczka, kauczuk silikonowy/(poli)akrylan metylu

** – nanonapełniacz rdzeń/otoczka, kauczuk silikonowy/(poli)metakrylan metylu

Tabela 2. Właściwości polimeru PVC z dodatkiem nanonapełniacza i bez. Temp. polimeryzacji 57 °C. Mieszanki PVC nieplastyfikowane (twarde).

Nano-napełniacz	Postać nanonapełniacza	Stężenie nanonapełniacza [%]	Sposób wprowadzania nanonapełniacza	Udarność z karbem [kJ/m ²]	% wzrostu udarności	Twardość Shore'a [D]
-	-	-	-	6,8		89
Si/MMA** 40/60	Dyspersja	0,5	I	8,0	17,6	88
Si/MMA** 40/60	Proszek	1	IV	10,1	48,5	89
Si/MMA** 80/20	Dyspersja	5	II	8,6	26,5	89
Si/MA* 60/40	Dyspersja	1	IV	9,4	38,2	88
Si/MA* 20/80	Dyspersja	3	II	10,9	60,3	88
Si/MA* 80/20	Proszek	5	I	9,8	44,1	88

* – nanonapełniacz rdzeń/otoczka, kauczuk silikonowy/(poli)akrylan metylu

** – nanonapełniacz rdzeń/otoczka, kauczuk silikonowy/(poli)metakrylan metylu

Stwierdzono, że uzyskane wyniki poprawy właściwości mechanicznych PVC w przypadku stosowania dodatku nanonapełniacza w procesie polimeryzacji były zależne przede wszystkim od rodzaju zastosowanego napełniacza i jego ilości w mieszaninie, w mniejszym stopniu od postaci w jakiej był wprowadzany, a nie od sposobu wprowadzania do mieszaniny polimeryzacyjnej.

PEŁNOMOCNIK INSTYTUTU
Chemii Przemysłowej
RZECZNIK PATENTOWY
Anna Królikowska
Ingr Anna Królikowska