

# BEZTLAKOVÁ POLYMERÁCIA VINYLCHLORIDU

M. LAZÁR, K. KEJČKA

*Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave*

Roku 1939 patentoval W. Heuer [2] jednoduchú polymeračnú metódu pre plynné monoméry, ako je vinylchlorid, vinylmetyléter, etylénoxyd a butadién. Pri tomto spôsobe polymerácie sa plynné monoméry prepúšťali cez kvapalinu s polymeračným iniciátorom, v ktorej polymerovali. Obdobný polymeračný postup bol neskôr patentovaný pre polymeráciu etylénu [3]. V uvedených patentoch nie sú kvantitatívne údaje, určujúce podmienky polymerácie. Rozpracovaním patentov pre polymeráciu vinylchloridu je práca J. B. O'Hara a C. F. Pruttona z r. 1950 [1]. V práci je opísaný pracovný postup a polymeračná aparatura. Autori sledovali vplyv rôznej teploty, prietokového množstva monoméru a koncentrácie iniciátora na rýchlosť polymerácie a povahu vzniknutého polyméru. Zistili, že inhibičná perióda sa pohybuje v rozmedzí 5—15 minút od začiatku pripúšťania monoméru do vyhrievanej (parami organických rozpúšťadiel) polymeračnej kolóny a že sa skraca vyššou koncentráciou iniciátora a vyššou teplotou. Len čo sa začne polymerácia, nastáva perióda konštantnej reakčnej rýchlosti, ktorú uvedení autori nazvali indukčnou periódou. Táto trvá (pri koncentrácii iniciátora 1,5%) približne 3 hodiny. Nato reakčná rýchlosť vzrastie asi o 20% a konštantnú hodnotu si udrží 20 hodín.

Beztlakový proces polymerácie opisuje Heuer ako polymeráciu v plynnom stave. O'Hara a Prutton [1] tento názor vyvracajú a uvedenú polymeráciu opisujú ako polymeráciu v roztoku s určitou možnosťou polymerácie na rozhraní fáz plyn — tekutina.

V našej práci sme sledovali zmenu reakčnej rýchlosti priebehom polymerácie, vznik nízkomolekulových zlúčenín počas polymerácie, ich povrchovo aktívne a solubilizačné vlastnosti a ich vplyv na charakter beztlakovej polymerácie vinylchloridu.

## Experimentálna časť

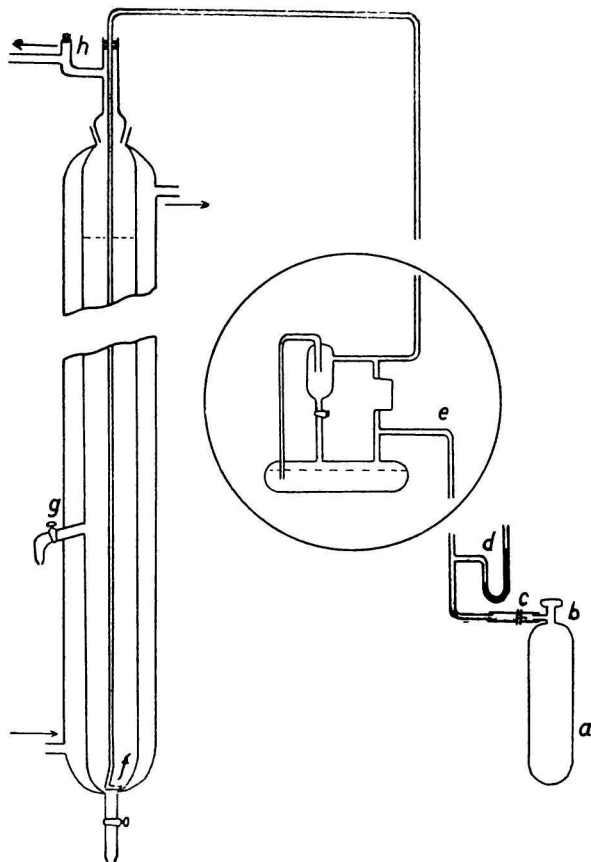
Vinylchlorid, ktorý sme používali pri beztlakovej polymerácii, bol tlakove rektifikovaný. Čistota takto predestilovaného vinylchloridu je taká vysoká, že klasickými metódami sa kvalita vinylchloridu dá už ťažko posudzovať. Možno v ňom očakávať stopové množstvo  $C_2H_2$  a pravdepodobne je to tak aj s inertom. Vyššie vrúce podiely neobsahuje. Pri uchovávaní v hliníkových bombičkách sme vinylchlorid nestabilizovali.

Persíran draselný, ktorý sme pri pokusoch použili, bol 96%-ný.

Voda bola raz destilovaná. Pred pokusom bola päťminútovým varom odplynená.

### Opis polymeračnej aparatúry a postup pri pokuse

Polymeračná kolóna o priemere 42 mm a výške 1400 mm bola opatrená plášťom, ktorý umožňoval vyhrievanie kolóny vodou z ultratermostatu (obr. 1).



Obr. 1. Polymeračná aparatúra.

a) hliníková 3 lit. bombička, b) ihlový ventil, c) tlačka, d) ortuťový manometer, e) prietokomer, f) sklený frit Gl, g) vzorkovací kohút, h) odvod nezreagovaného vinylchloridu k plynomeru.

Do dna polymeračnej kolóny vedie cez frit Gl vinylchlorid. Nezreagovaný vinylchlorid sa odvádza do plynomeru. Vzorkovacím kohútom sme v časových intervaloch odoberali vzorky na skúšky povrchového napätia, obsahu sušiny a koncentrácie iniciátora. Pred odoberaním vzorky odpustili sme 3 ml latexu cez vzorkovací kohút do odpadu a až potom sme odobrali vzorky.

Polymeračný pokus beztlakovej polymerácie sme robili s roztokom 1100 ml destilovanej odvzdušnenej vody a 14,5 g persíranu draselného. Roztok iniciátora

sme 30—40 minút vyhrievali v polymeračnej kolóne na 56° C a potom pri tej istej teplote sme do vyhriateho roztoku iniciátora privádzali vinylchlorid prietokovou rýchlosťou 53—56 ml/min. Polymeračný pokus trval dovedna 45 hodín. Polymeračný proces bol štyrikrát prerušený, a to medzi 5. a 6. hodinou na 3 hodiny, medzi 12. a 13. hodinou na 8 hodín, medzi 24. a 25. hodinou na 12 hodín, medzi 36. a 37. hodinou na 12 hodín. Polymeračnú aparatúru sme pred plnením prepláklí plynným vinylchloridom.

### Kontrola priebehu polymerácie

Koncentráciu emulzie sme stanovovali určením sušiny emulzie.

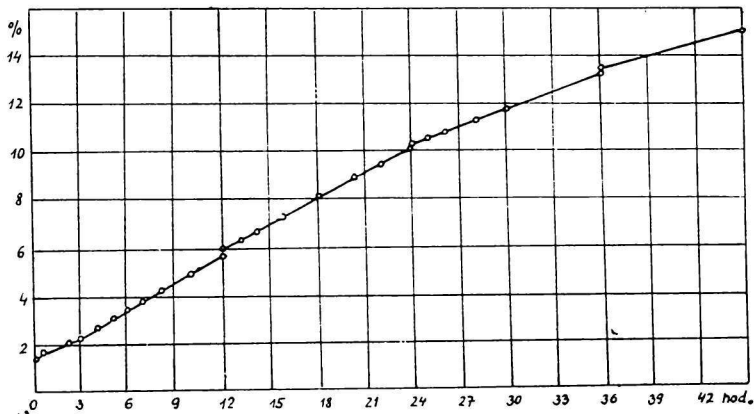
0,6—0,7 g emulzie sme vysušali do konštantnej váhy nad kyslíčnikom fosforečným 48—62 hodín za normálnej teploty.

Koncentráciu iniciátora  $K_2S_2O_8$  v emulzii sme určovali nepriamou kolorimetrickou metódou, pri ktorej sme stanovovali množstvo zoxydovaného  $Fe^{++}$  s persíranom draselným.<sup>1</sup>

Povrchové napätie sme merali metódou Du Nouyovou pri teplote 20° C.

### Výsledky polymeračného pokusu

V polymeračnom pokuse sme sledovali zmenu reakčnej rýchlosti s časom a príčiny týchto zmien. V súhlase s O'Harom a Pruttonom sme zistili, že indukčná perióda pri koncentrácii iniciátora 1,3%, teplote 56° C a prietoku vinylchloridu 53—56 ml/min. trvá približne 2,5—3 hodiny. Ďalej sme však



Graf 1. Závislosť koncentrácie latexu od doby polymerácie. Polymeračný proces bol v 5., 12., 24. a 36. hodine prerušený.

<sup>1</sup>Analytickú metódu vypracoval inž. V Vorobjov. Prácu odoslal na uverejnenie do časopisu Technická práca.

zistili, že ak prerušíme privádzanie vinylchloridu po prebehnutí indukčnej periódy a potom znova privádzame vinylchlorid, v ďalších fázach polymerácie sa už neobjavuje zvýšenie polymeračnej rýchlosti, ako je to na začiatku polymerácie. Hodnoty, podľa ktorých je zostrojený graf 1, uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1

doba polymerácie v hod.	$\Delta\%$ /hod.	$V_p$ mól/l/hod. $10^3$	doba polymerácie v hod.	sušina v %	$\Delta\%$ /hod.	$V_p$ mól/l/hod. $10^3$
	1,5			6,0		
0,30	1,8		13	6,4		
1	2,0	0,25	14	6,7		
2	2,15		16	7,6		
3	2,35		18	8,1		
4	2,7		20	9,0	0,34	55
5	3,15	0,45	22	9,5		
			24	10,2		
polymerácia prerušená na 3 hodiny *			polymerácia prerušená na 12 hodín			
6	3,5			10,3		
7	3,9		25	10,5		
8	4,3		26	10,8		
9	4,6		28	11,3	0,25	40
10	5,0	0,37	30	11,75		
11	5,35		36	13,3		
12	5,75					
polymerácia prerušená na 8 hodín			polymerácia prerušená na 12 hodín			
				13,4	0,19	30,5
			45	15,1		

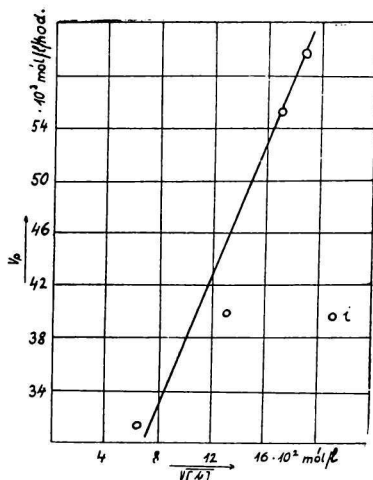
\*Teplota poklesla na 30° C. Pred začatím privádzania vinylchloridu kolóna bola opäť vyhriata na 56° C.

Zo zistených hodnôt koncentrácie persíranu draselného v jednotlivých polymeračných etapách (na začiatku polymerácie, po 5 hodinách, 12 hodinách, 24 hodinách a 36 hodinách) a z graficky vyhodnotených polymeračných rýchlostí (zvýšenie koncentrácie emulzie o 1% zodpovedá 0,160 mólu/l spolymerovaného monoméru) zostrojili sme graf 2 podľa vzťahu [4]:

$$v_p = k [i]^{1/2} \cdot [m], \quad (A)$$

kde  $v_p$  je celková polymeračná rýchlosť,  $k$  rýchlostná konštanta polymeračnej reakcie,  $[i]$  koncentrácia iniciátora a  $[m]$  koncentrácia monoméru. Koncentráciu monoméru pri grafickom znázornení považujeme za konštantnú, aká by mala byť, ak uvažovaná polymerácia je v celom svojom priebehu polymerá-

ciou v roztoku. Polymeračné rýchlosti pri rôznej koncentrácii iniciátora vyhovujú uvedenému vzťahu okrem polymeračnej rýchlosti v indukčnej perióde (bod *i*). Polymeračná rýchlosť po indukčnej perióde sa zvýši približne o 25 až



Graf 2. Závislosť polymeračnej rýchlosti od koncentrácie persíranu draselného. Bod *i* polymeračná rýchlosť v indukčnej perióde.

30%. Vzhľadom na nižšiu koncentráciu iniciátora, ktorá je po indukčnej perióde, zvýšenie polymeračnej rýchlosti je ešte väčšie: koncentrácii iniciátora, ktorá je na začiatku polymerácie, zodpovedá (extrapoláciou z grafu 2) polymeračná rýchlosť vyššia o 40—45%, ako sa experimentálne zistila.



Graf 3. Zmena povrchového napätia priebehom polymerácie.

Meraním povrchového napätia sme zistili, že priebehom polymerácie povrchové napätie najprv klesá (v indukčnej perióde), nato vystúpi na hodnotu 60—62  $\text{dáv/cm}$ .

Od tejto hodnoty má krivka povrchového napätia priebeh ako pri normálnej emulznej polymerácii [5].

#### *Izolácia povrchovo aktívnych zlúčenín vznikajúcich priebehom polymerácie*

Keďže výsledky kontroly polymeračných pokusov ukazovali na vznik nízkomolekulových produktov, pokúsili sme sa tieto produkty dvojistou extrakciou izolovať.

Postupovali sme takto: 400 ml 2,3%-ného latexu, t. j. latexu, ktorý sa vytvoril priebehom indukčnej periódy, pretrepávali sme 30 minút 500 ml etyléteru. Časť nízkeho polyméru prešla do éterickej vrstvy, časť sa vylúčila na rozhraní éter — voda. Prefiltrovanú éterickú vrstvu sme pretrepali 500 ml destilovanej vody. Na rozhraní fáz sa opäť vylúčil malý podiel polyméru. Pri pretrepávaní badať emulgačné vlastnosti vodnej vrstvy. (Éter sa veľmi pomaly oddeľuje od vody.) Po odparení rozpusteného éteru vo vode vylúčil sa z vodnej vrstvy ďalší podiel polyméru. Prefiltrovaný vodný roztok povrchovo aktívnych látok sme zahustili na 40 ml. Pri zahusťovaní silne penil, čo prezradzuje prítomnosť povrchovo aktívnych látok. Rovnako hodnota povrchového napätia 50 dyn/cm vedie k takémuto názoru.

#### *Rozpustnosť vinylchloridu v rôznych prostrediach*

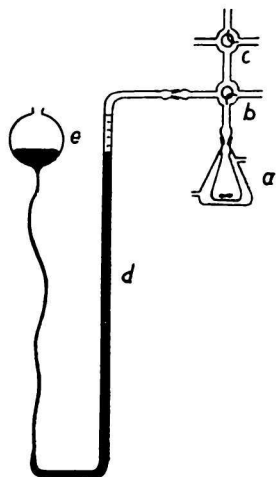
Rozpustnosť vinylchloridu sme určovali v McDanielovom aparáte [6], ktorý sme si prispôbobi (obr. 2).

Merania sme vykonali s raz destilovanou vodou, odvzdušnenou varom a zníženým tlakom (20 mm Hg), s nízko koncentrovaným latexom (2,3% sušiny), s 15% latexom, s roztokom vo vode rozpustných povrchovo aktívnych látok, získaných dvojistou extrakciou (éterom a vodou) z nízko koncentrovaného latexu, a s 1,2% roztokom technického syntapónu. Všetky vzorky sme odplynili rovnakým postupom ako pri destilovanej vode.

Odmernú byretu (50 ml) sme malým zábrusom spojili s dvoma štvorcestnými kohútmi a s odmernou oplášťovanou baničkou o obsahu 35 ml. Tekutinu v baničke sme premiešavali elektromagnetickou miešačkou. Baničku sme temperovali na 20° C. Pri plnení byrety vinylchloridom sme najprv zdvihnutím hladiny ortuti až nad štvorcestný kohút *c* vytlačili z byrety vzduch. Potom natočením kohúta *c* prepojili sme byretu na prívod vinylchloridu a znižovaním hladiny ortuti naplnili sme byretu vinylchloridom. Natočením kohúta *b* na odsávanie (20 mm Hg) odvzdušnili sme odmernú banku a potom tým istým kohútom sme spojili banku s byretou. Vyrovnali sme hladiny ortuti a od toho okamihu sme merali množstvo pohlteneho vinylchloridu. Pri absorpcii vinylchloridu sme vyrovnávali hladinu ortuti a v desaťminútových intervaloch sme odčítavali množstvo pohlteneho vinylchloridu. Keď sa priebehom 10 minút už nemenila

hladina v byrete, pohltené množstvo sme považovali za konečné. Do odmernej baničky sme pridávali 25 ml tekutiny.

Absorpciu sme merali pri 20° C, aby sme vylúčili možnosť polymerácie. Za tým istým účelom sme do vzoriek latexov pridali 20—30 mg fenolu. Doba absorpcie za opísaných podmienok trvala 45—75 minút.



Obr. 2. Aparatúra na určenie rozpustnosti vinylchloridu vo vode.  
*a)* odmerná oplášťovaná banička, *b)* štvorcestné kohúty, *d)* plynová byreta, *e)* vyrovnávač hladiny.

Rozpustnosť vinylchloridu v rôznych prostrediach udávame koeficientom absorpcie  $\alpha$ , t. j. objemom vinylchloridu pri 0° C a 760 mm Hg, ktorý je pohltený jednotkou objemu tekutiny za tlaku 760 mm Hg vinylchloridu.

Výsledky uvádzame v tab. 2.

Tabuľka 2

rozpúšťadlo	$\alpha$
voda	0,660
nízko koncentrovaný latex	0,914
vyššie koncentrovaný latex	0,998
roztok povreho vo aktívnych látok vo vode	0,835
1,2% roztok technického syntapónu	1,012

Skutočnosť, že pri beztlakovej polymerácii nastáva zvýšenie polymeračnej rýchlosti po prebehnutí indukčnej periódy a že pri pokračovaní prerušeného polymeračného pokusu sa indukčná perióda už neobjavuje, znamená, že zvýšenie polymeračnej rýchlosti nemožno pripísať zvýšeniu koncentrácie „aktivátora“, vytváraného priebehom privádzania vinylchloridu, ako to robí O'Hara a Prutton [1], ale že zvýšenie polymeračnej rýchlosti je v spojitosti so zvýšením koncentrácie monoméru v systéme v dôsledku vzniku takých látok, ktoré zvyšujú celkovú rozpustnosť vinylchloridu.<sup>1</sup>

Graf závislosti polymeračnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora ukazuje, že priebehom indukčnej periódy sa zvýši koncentrácia monoméru. Porovnaním výsledkov zvýšenej polymeračnej rýchlosti po indukčnej perióde a zvýšenia rozpustnosti vinylchloridu v latexoch v pomere k destilovanej vode dostávame dosť jednoduchú súvislosť, zodpovedajúcu v podstate prv uvedenému vzťahu (A): zvýšením rozpustnosti vinylchloridu vo vode o 38—40% zvýši sa polymeračná rýchlosť približne o 40—45%.

Výsledky merania povrchového napätia priebehom polymerácie vedú k názoru, že v etape indukčnej periódy sa vytvárajú povrchovo aktívne látky, ktoré v ďalšom priebehu polymerácie zastávajú funkciu emulgátora. Prudké stúpnutie povrchového napätia medzi 28.—32. hodinou (koncentrácia latexu: 11—12 % sušiny) je pravdepodobne v spojitosti s adsorpciou voľného emulgátora na povrchu polymérnych častíc. Nad touto oblasťou — v súhlase s uvedeným predpokladom — je stálosť emulzie voči koagulácii zahriatím podstatne nižšia ako pri latexe nízko koncentrovanom s relatívne nízkym povrchovým napätím.

Zistením vyššej rozpustnosti vinylchloridu v latexe a vo vodnom roztoku emulgátora vytvoreného za polymerácie dostali sme priamy dôkaz, že priebehom indukčnej periódy sa zvyšuje koncentrácia monoméru v systéme. Zvýšenie rozpustnosti v zásade nemožno pripísať napučievaniu prítomného polyméru monomérom, pretože približne rovnaké hodnoty dosahujeme pri 2%-nom, ako aj 15%-nom latexe, a ďalej, že zvýšená rozpustnosť je aj pri vodnom roztoku izolovaného „emulgátora“ z latexu.

Názor J. B. O'Hara a C. F. Pruttona na prvý pohľad podporuje skutočnosť, že v priebehu polymerácie znižuje sa pH prostredia zo 6,5 na 2,2—1,8. V dôsledku tejto zmeny môže sa meniť i rýchlosť rozpadu persíranu draselného, čím by mohla byť ovplyvnená i celková polymeračná rýchlosť. Proti takémuto vysvetleniu zmeny polymeračnej rýchlosti hovorí zistená skutočnosť, že i v tlmivom polymeračnom systéme (0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) objavuje sa indukčná perióda, aj keď celková polymeračná rýchlosť v indukčnej perióde v porovnaní s tlmivým systémom je podstatne nižšia.



Naše poznatky naznačujú, že beztlakovú polymeráciu vinylchloridu vo vodnom systéme za prítomnosti persíranu draselného nemožno považovať za polymeráciu prevažne roztokovú.

Na presnejšie vyhranenie miesta polymeračnej reakcie pri beztlakovej polymerácii sú potrebné ďalšie práce, väčší experimentálny materiál.

### Сúhrн

Vykonali sme beztlakovú polymeráciu vinylchloridu vo vodnom systéme za použitia persíranu draselného ako iniciátora.

Pri tejto beztlakovej polymerácii sme zistili vznik nízkomolekulových zlúčenín s povrchovo aktívnymi a solubilizačnými vlastnosťami.

Pri beztlakovej polymerácii vinylchloridu vo vodnom systéme za použitia persíranu draselného ako iniciátora sme sledovali zmenu reakčnej rýchlosti priebehom polymerácie, vznik nízkomolekulových zlúčenín počas polymerácie, ich povrchovo aktívne a solubilizačné vlastnosti a ich vplyv na charakter beztlakovej polymerácie. Naše poznatky naznačujú, že uvažovanú polymeráciu nemožno považovať za polymeráciu prevažne roztokovú (ako to uvádza O'Hara a Prutton [1]), ale že vzhľadom na to, že priebehom polymerácie vznikajú zlúčeniny s vlastnosťami solubilizačnými, ďalej vzhľadom na stálosť emulzie a konečne vzhľadom na vyššiu koncentráciu monoméru v micelách emulgátora ako vo vodnom roztoku ide v spomínanom prípade beztlakovej polymerácie pravdepodobne o emulzný priebeh, pričom súčasne nastáva polymerácia na rozhraní fáz glyн — tekutina a vo vodnom roztoku.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА ПРИ ОТСУТСТВИИ ДАВЛЕНИЯ

М. ЛАЗАР, К. КЛЮЧКА

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов,  
Братислава

### Выводы

Выполнена полимеризация хлористого винила при отсутствии давления в водной системе с применением надсернистого калия в качестве инициатора.

Определено, что при этой полимеризации образуются низкомолекулярные соединения, отличающиеся поверхностно-активными и солюбилизационными свойствами.

Рассматривалось уменьшение скорости реакции в течение полимеризации хлористого винила в водной системе с применением надсернистого калия в качестве инициатора. Исследовано образование низкомолекулярных соединений в ходе реакции. Рассмотрены поверхностно-активные и солюбилизационные свойства этих соединений, а также их влияние на характер полимеризации при отсутствии давления. По сведениям авторов нельзя рассматриваемую полимеризацию считать полимеризацией происходящей преимущественно в растворе (по данным O'Hara

и Прутона). Ввиду образования соединений отличающихся солюбилизационными свойствами, ввиду стойкости эмульсии и принимая во внимание более высокую концентрацию мономера в мицеллах эмульгатора и в водном растворе, можно при полимеризации без давления считать возле полимеризации на разделе фаз газ—жидкость более вероятным эмульсионный характер. В водном растворе можно реакцию считать полимеризацией в водном растворе с возможной полимеризацией на границе фаз газ—жидкость.

Получено в редакции 7-го апреля 1954 г.

## POLYMERISATION VON VINYLCHLORID OHNE DRUCK

M. LAZÁR, K. KLUČKA

*Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava*

### Zusammenfassung

Unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator führten die Autoren die Polymerisation von Vinylchlorid in wässrigem Systeme und ohne Druck durch.

Bei dieser druckfreien Polymerisation stellten die Autoren die Entstehung niedrigmolekularer Verbindungen mit oberflächenaktiven und solubilisationsvermittelnden Eigenschaften fest.

Bei der Polymerisation von Vinylchlorid ohne Druck in wässrigem Medium unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator verfolgten die Autoren die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit im Verlaufe der Polymerisation, die Entstehung niedrigmolekularer Verbindungen während der Polymerisation, deren oberflächenaktiven und solubilisationsvermittelnden Eigenschaften und deren Einfluss auf den Charakter der druckfreien Polymerisation. Die Erkenntnisse der Autoren deuten an, dass die vorliegende Polymerisation nicht als eine vorwiegend Lösungspolymerisation angesehen werden kann, wie dies O'Hara und Prutton [1] angeben. Unter Berücksichtigung der Entstehung von Verbindungen mit solubilisationsvermittelnden Eigenschaften im Verlauf der Polymerisation, mit Rücksicht auf die Beständigkeit der Emulsion und schliesslich in Anbetracht der höheren Konzentration des Monomers in den Mizellen des Emulgators als in der wässrigen Lösung, erscheint den Autoren für die drucklose Polymerisation als wahrscheinlicher der Emulsionsverlauf neben der Polymerisation an der Grenzfläche der Phasen Gas-Flüssigkeit und in wässriger Lösung, als die Polymerisation in wässriger Lösung mit der Möglichkeit der Polymerisation an der Grenzfläche der Phasen Gas-Flüssigkeit.

In die Redaktion eingelangt den 7. IV 1954

### LITERATÚRA

1. O'Hara J. B., Prutton C. F., J. Polymer Sci. 5, č. 6, 673—686 (1950).
2. Heuer W., Amer. pat. (IGF) 2 179 040 (nov. 7, 1939). Holand. pat. (IGF) 46 851. Franc. pat. (IGF) 820 749; cit podľa [1].
3. Larson A. T., Amer. pat. (E. I. du Pont de Nemours) 2 414 311 (jan. 14, 1947); cit. podľa [1].
4. Kuchler L., *Polymerisations-Kinetik*, Berlin 1951, 105.
5. Harkins W. D., J. Polymer Sci. 5, 217—251 (1950).
6. Scott W. W., *Standard Methods of Chemical Analysis*, Toronto, 5. vyd., 1939, 2588.

Došlo do redakcie 7. IV 1954