

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-4-42-46

УДК 541.64

ПОДБОР ЭМУЛЬГАТОРА И ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО СОПОЛИМЕРА

THE SELECTION OF EMULSIFIER AND BLOWING AGENT TO OBTAIN A POROUS COPOLYMER

Волкова Ольга Игоревна¹,

инженер I категории, e-mail: olvolkova94@mail.ru

Olga I. Volkova¹, engineer of 1st category

Золотухина Наталья Анатольевна²,

канд. хим. наук, доцент, e-mail: zna.htnv@kuzstu.ru

Natalia A. Zolotukhina², C. Sc. in Chemistry, Associate Professor

¹ООО «Научно производственное объединение Токем»,

650992, Россия, г. Кемерово, ул. Карболитовская, 1

¹ООО "Scientific Production Association Tokem",

650992, Russia, Kemerovo, street Karbolitovskaya, 1

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

²T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesenniyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

Получение пористого сополимера – перспективное развитие в расширении области применения ионного обмена. Макропористые иониты на основе пористого сополимера обладают хорошими кинетическими характеристиками, ионообменной емкостью и удельным объемом по сравнению с гелевыми [1].

Целью данной работы является получение пористых полимерных матриц с удельным объемом более 4,5 см³/г при сополимеризации стирола и дивинилбензола (ДВБ) в присутствии различных порообразователей и эмульгаторов.

В статье рассмотрен способ получения сополимеров при использовании разных видов эмульгаторов и порообразователей (с различным содержанием веществ).

На основании экспериментальных данных выявлены оптимальные концентрации эмульгаторов и порообразователей, установлен температурный режим и приведены результаты удельного объема сополимеров.

Установлено, что эмульгатор кульминал позволяет гранулам не слипаться во время процесса за счет плотного обволакивания отдельных гранул. При использовании эмульгаторов поливинилстирола (ПВС) и крахмала, в некоторых случаях либо получается сополимер с удельным объемом меньше заданного, либо все слипается в одну большую гранулу.

Оптимальное количество порообразователя составило 80% от общего объема матрицы. При количестве меньше 80% сополимер получается прочным, но не пористым, а с большим содержанием появляется много пор, истончаются стенки каркаса матрицы гранулы сополимера.

Ключевые слова: пористый сополимер, порообразователь, эмульгатор

Abstract:

Obtaining a porous copolymer is a promising development in expanding the application of ion exchange. Macroporous ionites based on a porous copolymer have good kinetic characteristics, ion-exchange capacity and specific volume, compared with gel [1].

The aim of this work is to obtain porous polymer matrices with a specific volume of more than 4.5 cm³/g, with the copolymerization of styrene and divinylbenzene (DVB) in the presence of various blowing agents and emulsifiers.

The article describes a method for obtaining copolymers using different types of emulsifiers and blowing agents (with different content of substances).

On the basis of experimental data, the optimal concentrations of emulsifiers and blowing agents were identified, the temperature regime was established and the results of the specific volume of copolymers were presented.

It is established that the emulsifier culminal allows the pellets not to stick together during the process due to the tight enveloping of individual granules. When using the emulsifiers of polyvinylbutyral (PVA) and starch, in some cases, we obtain copolymer with a specific volume less than the specified one or everything sticks together into one big granule.

The optimum amount of blowing agent was 80% of the total matrix. When the amount was less than 80%, the copolymer is strong, but not porous, and with a higher content there are many pores, and the walls of the matrix casing of the copolymer get thinned.

Key words: porous copolymer, blowing agent, emulsifier.

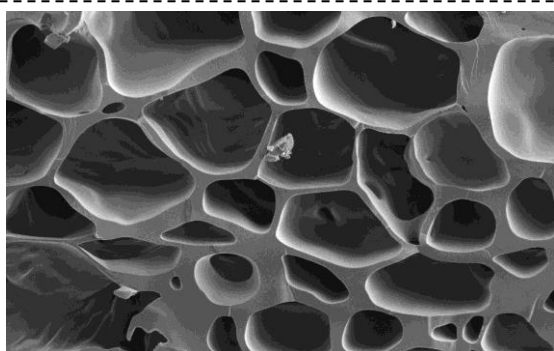


Рис. 1. Пористый сополимер под электронным микроскопом JEM-2100, увеличение 30 000х
Fig. 1. The porous copolymer under an electron microscope JEM-2100, an increase of 30 000x

Получение пористых полимеров является актуальной задачей для химической промышленности. Формирование пористой структуры на основе стирол-дивинилбензольной матрицы с добавлением порообразователя имеет большое значение для получения различных марок ионитов.

Пористый сополимер представлен на рис. 1 в виде агломерата частиц полимера с непрерывной сетью пор. Гранулы непрозрачны и им характерна хорошая набухаемость в растворителях. Это связано с тем, что у них больше поверхность соприкосновения растворителя с полимерным каркасом. Пористость полимерного каркаса обеспечивает более высокую каталитическую активность [2, 3].

Для определения пористой структуры используются следующие методы: определение насыпной массы и кажущей плотности, оценка суммарного объема пор по истинной и кажущейся плотности, электронная микроскопия, определение суммарного объема пор и распределения его по радиусам пор с помощью ртутной порометрии [4, 5, 6]. Наиболее перспективным из них является метод электронной микроскопии.

Данный метод позволяет рассмотреть поверхность гранулы и структуру матрицы сополимера.

Благодаря высокой разрешающей способности электронного микроскопа просматриваются объекты, размеры которых лежат за пределами разрешающей способности светового микроскопа. На экранах и фотопластинках электронных микроскопов можно получить увеличение до 50 000 раз [6, 7].

Для образования в матрице сополимера пор применяются вещества или смеси (порообразователи), предназначенные для получения газонаполненных материалов посредством создания в них системы открытых ячеек [8, 9, 10].

Размер пор макропористого сополимера находится в прямой зависимости от размера молекул порообразователя. Например, нормальные спирты приводят к образованию структур с однородными порами, тогда как спирты изостроения способствуют формированию структур с более широким распределением пор и их размеров [11].

Для определения наилучшего эмульгатора и порообразователя были проведены исследования, результаты которых представлены в таблице 1.

Экспериментальная часть: в трехгорлую колбу емкостью 500 мл загружали эмульгатор в количестве 300 мл, затем добавили смесь мономеров (перекись бензоила, ДВБ и стирола) в количестве 100 мл и прилили порообразователь (80% от массы смеси мономеров). Содержимое колбы нагрели до 70°C и непрерывно, с помощью механической мешалки, на протяжении всего эксперимента перемешивали со скоростью 300-350 об/мин.

Примерно после пяти часов от начала загрузки компонентов наблюдается образование гелеобразных гранул. После этого температуру повышали до 80°C для того, чтобы гранулы затвердели. Через четыре часа после затвердевания гранул необходимо поднять температуру до 95-97°C, чтобы выпарился порообразователь, который не участвовал в образовании пор в грануле [12, 13]. Данная стадия не позволит остаточному порообразователю забить поры сополимера и тем самым снизить удельный объем.

Таблица 1. Результаты эксперимента по подбору эмульгатора и порообразователя
Table 1. Results of experiments on the selection of emulsifier and blowing agent

№ опыта	Эмульгатор	Порообразователь	$V_{уд.}, \text{см}^3/\text{г}$ сополимера
1	кульминал (1 %)	изобутанол	4,8
2	крахмал (0,5 %)	изобутанол	4,2
3	поливинилстирол (ПВС) (1%)	изобутанол	конгломерация
4	кульминал (1%)	нефрас 80/120	3,0
5	крахмал (0,5 %)	нефрас 80/120	3,7
6	поливинилстирол (ПВС) (1%)	нефрас 80/120	конгломерация
7	кульминал (1%)	толуол	2,0
8	крахмал (0,5 %)	толуол	1,9
9	поливинилстирол (ПВС) (1%)	толуол	конгломерация

Таблица 2. Результаты эксперимента по подбору количества порообразователя
Table 2. Experimental results on the selection of the amount of blowing agent

№ опыта	Количество порообразователя, %	Внешний вид сополимера	$V_{уд.}, \text{см}^3/\text{г}$ сополимера	Механическая прочность, %
1	60	Сферичный, структура гелево-пористая, прочный	3,0	97
2	80	Сферичный, структура пористая, прочный	4,8	97
3	100	Не сферичный, структура пористая, поры крупные, гранулы легко разрушаются	4,5	50

Для определения удельного объема сополимера использовали ГОСТ 10898.4-84 [14].

По данным, представленным в таблице 1, видно, что раствор кульминала (1%) (поверхностно-активное вещество на основе целлюлозы) позволяет гранулам не слипаться во время процесса, то есть предотвращает конгломерацию (скопление, соединение отдельных гранул в одну целую гранулу) за счет плотного обволакивания отдельных гранул.

Менее эффективный эмульгатор – раствор крахмала (0,5 %). Во время процесса сополимеризации образующимися гранулам не хватает вязкости среды, следовательно, повышается риск столкновения их друг о друга и тем самым появляются небольшие конгломераты среди отдельного сополимера. Возможное увеличение вязкости крахмала позволит избежать конгломерации.

При использовании раствора ПВС (1%) в качестве эмульгатора сополимер был получен в виде слипшихся частей, отдельных гранул было очень мало и они все были не сферичные. Это обуславливается тем, что при низкой вязкости среды и высоких оборотах мешалки гелеобразные гранулы сталкивались друг с другом в одну большую гранулу.

Значение удельного объема сополимера

зависело от правильного выбора порообразователя, в качестве которого использовали следующие вещества: изобутанол, нефрас 80/120, толуол. Из них более подходящим для наших условий является изобутанол. Он легко проникает внутрь сформировавшейся гранулы, образуя полые каналы пористой структуры.

Изобутанол низкотоксичен, обладает низкой стоимостью. Использование этого вещества экологически и экономически выгодно в качестве порообразователя.

Нефрас 80/120 неплохо справляется как порообразователь, но результаты значительно хуже, чем у изобутанола, однако получается сополимер между гелевой и пористой структурой. Удельный объем небольшой и поры маленького размера. Также применение нефраса ограничивается тем, что он легко воспламеняется и взрывоопасен.

Толуол в качестве порообразователя не подходит. Структура сополимера получается гелевая, поры отсутствуют. Удельный объем соответствует гелевому сополимеру 3,5 -3,7 $\text{см}^3/\text{г}$.

Выявлено, что пористый сополимер на кульминале с порообразователем изобутанолом соответствует заданному удельному объему 4,5 $\text{см}^3/\text{г}$. Продукт получается пористым, сферичным, с

полыми каналами, прочным и его можно использовать для дальнейшего получения ионитов различных марок.

Далее определялось количество порообразователя изобутанола для сополимеризации при использовании эмульгатора кульминала (1%).

Экспериментальная часть: в три трехгорлые колбы емкостью 500 мл загружали эмульгатор – кульминал (1%) объемом 300 мл, затем добавили смесь мономеров (перекись бензоила, ДВБ и стирола) в количестве 100 мл и прилили порообразователь – изобутанол. В первую колбу – 60% от смеси мономеров, во вторую – 80% от смеси мономеров, в третью – 100%. Содержимое колб нагрели до 70°C и с помощью механической мешалки непрерывно на протяжении всего эксперимента перемешивали со скоростью 300-350 об/мин. После этого повышали температуру до 80°C для затвердения гранул. Через четыре часа после затвердения гранул необходимо поднять температуру до 95-

97°C для выпаривания порообразователя.

По окончании эксперимента определяли удельный объем данных пористых сополимеров, внешний вид и механическую прочность (результаты эксперимента приведены в таблице 2).

Для определения механической прочности гранул использовали ГОСТ 16188-70 [15].

По полученным данным (таблица 2) выявлено, что оптимальное количество порообразователя, при котором получается прочный пористый сополимер с необходимым удельным объемом, составляет 80% от смеси мономеров. С меньшим количеством порообразователя сополимер получается прочным, но не пористым, а при большем появляется много пор, из-за которых истончаются стенки каркаса матрицы гранулы сополимера, вследствие чего гранула разрушается при любом контакте с внешней средой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В. А. Шершневу. - СПб.: Химия, 2007. – 248 с.
2. Крыжановский, В.К. Технология полимерных материалов. – М.: Профессия, 2011. – 534 с.
3. Ebewe R.O. Polymer science and technology. – CRC Press, 2010. – 544 p.
4. Devi N. Smart porous microparticles based on gelatin/sodium alginate polyelectrolyte complex / N. Devi, D. K. Kakati. - Journal of Food Engineering, 2013. – 204 p.
5. Привалко, В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. – СПб.: Химия, 2006. – 121 с.
6. Маския, Л. Добавки для пластических масс. – СПб.: Химия, 2008. – 184 с.
7. Лосев, И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.В. Тростянская. – СПб.: Химия, 2017. – 614 с.
8. Tereschuk, P. Ethanol and water adsorption on closepacked 3d, 4d, and 5d transition-metal surfaces: a density functional investigation with van der Waals correction / P. Tereschuk, L. Juarez F. Da Silva. - Phys. Chem. C., 2012. – 116 p.
9. Воробьев, В.А. Технология полимеров / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. – М.: Химия, 2010. – 303 с.
10. Liw, Z.S. Preparation of superabsorbent polymer by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers. - J. Appl. Polym. Sci., 2007. – 64 p.
11. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М.: Лабиринт, 2014. – 186 с.
12. Pradas, M. Porous poly hydrogels. – Polymer, 2011. – 42 p.
13. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 2011. - 656 с.
14. ГОСТ 10898.4-84. Иониты. Методы определения удельного объема. – Введен 1985. 07. 01. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 7 с.
15. ГОСТ 16188-70. Сорбенты. Метод определения прочности при истирании. – Введен 1971.07.01. – М.: Издательство стандартов, 1971, 5 с.

REFERENCES

1. Kuleznev, V.N. Chemistry and physics of polymers / V. N. Kuleznev, V. A. Shershnev. - SPb.: Chemistry, 2007. - 248 p.
2. Kryzhanovsky, V.K. Technology of polymeric materials. - M.: Profession, 2011. - 534 p.
3. Ebewe R.O. Polymer science and technology. - CRC Press, 2010. - 544 p.
4. Devi N. Smart porous microparticles based on gelatin/sodium alginate polyelectrolyte complex / N. Devi, D.K. Kakati. - Journal of Food Engineering, 2013. – 204 p.

5. Privalko, V.P. Molecular structure and properties of polymers. – SPb.: Chemistry, 2006. - 121 p.
6. Maskia, L. Additives for plastic masses. – SPb.: Chemistry, 2008. - 184 p.
7. Losev, I.P. Chemistry of synthetic polymers / I. P. Losev, E. V. Trostyanskaya. – SPb.: Chemistry, 2017. - 614 p.
8. Tereschuk, P. Ethanol and water adsorption on closepacked 3d, 4d, and 5d transition-metal surfaces: a density functional investigation with van der Waals correction / P. Tereschuk, L. Juarez F. Da Silva. - Phys. Chem. C., 2012. – 116 p.
9. Vorob'ev, V.A. Technology of polymers / V. A. Vorob'ev, R. A. Andrianov. - Moscow: Chemistry, 2010. - 303 p.
10. Liw, Z.S. Preparation of superabsorbent polymer by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers. - J. Appl. Polym. Sci., 2007. – 64 p.
11. Gul, V.E. Structure and mechanical properties of polymers / V. E. Gul', V. N. Kuleznev. - M.: Labyrinth, 2014. - 186 p.
12. Pradas, M. Porous poly hydrogels. – Polymer, 2011. – 42 p.
13. Shur, A.m. high-Molecular compounds. - Moscow: Higher school, 2011. - 656 p.
14. GOST 10898.4-84. Ionites. Methods for determining the specific volume. - Introduced 1985. 07. 01. – M.: Publishing house of standards, 1985. - 7 PP –
15. GOST 16188-70. Sorbents. Method for determination of abrasion strength. - Introduced 1971.07.01. – M.: standards Publishing house, 1971, p. 5

Поступило в редакцию 01.04.2019

Received 01 April 2019