

AGNIESZKA ABRAMOWICZ

Instytut Chemii Przemysłowej
Zakład Polimerów Konstruktoryjnych i Specjalnych
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
e-mail: agnieszkaabramowicz@wp.pl

Porównanie wpływu wybranych handlowych stabilizatorów suspensji na niektóre właściwości ziarna poli(chlorku winylu)

CZ. I. WPLYW NA ROZKŁAD WYMIARÓW ZIARNA

COMPARISON OF THE EFFECT OF CHOSEN COMMERCIAL SUSPENSION STABILIZERS ON SOME PROPERTIES OF POLY(VINYL CHLORIDE).

Part I. EFFECT ON GRAIN SIZE DISTRIBUTION

Summary — The effects of the compositions of binary mixtures of selected commercial suspension stabilizers on suspension PVC particle size distribution (r.w.z.) and some other properties (*K*-value, bulk density, plasticizer absorption) were compared. The subjects of investigations were: 3 primary poly(vinyl alcohol) (PVAL) stabilizers of very similar hydrolysis degree (71—72 %), one secondary PVAL and methylhydroxypropylcellulose derivative classified as primary stabilizer. Binary mixtures differing in types and parts of components were prepared from these products. Suspension polymerization of vinyl chloride was carried out in laboratory scale at temperature dependent on required *K*-value of a polymer (53 °C, 57 °C and 64 °C). PVC particle size distribution has been investigated (Figs. 1—11) and the properties mentioned above (Tables 1—3) for the polymers prepared at each temperature. The mixtures of stabilizers allowing producing the products showing most advantageous (from the processing point of view) granulometric characteristics, that is, of most narrow r.w.z. and possibly minimal part of oversized and undersized grain, were picked. The results show that commercial stabilizers of even very similar characteristics can not be swapped because only the proper choice of their types and amounts let produce PVC of good processing properties.

Key words: vinyl chloride, suspension polymerization, suspension stabilizers, particle size distribution.

Poli(chlorek winylu) (PVC) jest jednym z najbardziej znanych i masowo produkowanych na świecie polimerów użytkowych. PVC można wytwarzać metodami polimeryzacji emulsyjnej, w masie i suspensyjnej, przy czym tą ostatnią metodą otrzymuje się ok. 80 % światowej produkcji wspomnianego polimeru.

Znormalizowany produkt suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu (VC) powinien zawierać ziarno o wymiarach (φ) mieszczących się w przedziale 0,250—0,063 mm [1]. Zwykle rozkład wymiarów ziarna (r.w.z.) jest na tyle szeroki, że obejmuje cały ten przedział oraz dodatkowo, niezależnie od asortymentu, zarówno tzw. podziarno ($\varphi < 0,063$ mm) jak i tzw. nadziarno ($\varphi > 0,250$ mm), średnio w ilości kilku procent.

Na morfologię ziarna wpływa wiele czynników, z których do najważniejszych można zaliczyć: rodzaj i ilość użytych stabilizatorów suspensji (koloidów ochronnych), stosunek fazy wodnej do organicznej w procesie polimeryzacji, hydrodynamikę polimeryzatora oraz użycie emulgatorów. Jako stabilizatorów suspensji w procesie suspensyjnej polimeryzacji VC używa się mieszanin pochodnych metylocelulozy i poli(alkoholu winylowego) (PVAL) lub mieszanin samego PVAL o różnym stopniu hydrolizy [1, 2]. Wyróżnia się gatunki PVAL tzw. pierwszorzędowe charakteryzujące się bardzo wysokim (>90 % mol) bądź wysokim (70—80 % mol) stopniem hydrolizy oraz drugorzędowe z niskim (<55 % mol) stopniem hydro-

lizy. Pochodne metylocelulozy zalicza się do stabilizatorów I-rzędowych.

Użycie do procesu suspensyjnej polimeryzacji chloru winylu tylko stabilizatora pierwszorzędowego może prowadzić do spadku chłonności plastyfikatora przez przetwarzany PVC [3, 4]. Również użycie samego stabilizatora drugorzędowego wpływa niekorzystnie na właściwości przetwórcze PVC, powodując zwiększenie porowatości i zmniejszenie gęstości nasypowej [5]. Zatem, aby uzyskać żądane właściwości produktu końcowego, do procesu polimeryzacji VC wprowadza się mieszaniny różnych stabilizatorów I-rzędowych [6—15] lub mieszaniny stabilizatorów I- i II-rzędowych [16—21].

Celem naszej pracy było porównanie handlowych stabilizatorów suspensji I- i II-rzędowych o zbliżonym stopniu hydrolizy oraz takie dobranie mieszanin tych stabilizatorów, aby właściwości końcowego produktu spełniały wymagania norm, przy czym szczególny nacisk położono na zawężenie rozkładu wymiarów ziarna (r.w.z.), co poprawiłoby przetwarzalność produktu [2].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W prowadzonych przez nas procesach polimeryzacji rodnikowej chloru winylu (producent firma Anwil SA) jako inicjatory stosowano nadtlenodiwęglan di-2-etyloheksyloxy i nadneodekaniol 1,1,3,3-tetrametylobutyloxy.

Stabilizatory suspensji stanowiły następujące produkty handlowe:

— „Hypol 72” — I-rzędowy PVAL o stopniu hydrolizy $71,5 \pm 1,5$ % firmy CIRS, Włochy;

— „Goshenol KZ-06” — I-rzędowy PVAL o stopniu hydrolizy $71,0 \pm 2$ % firmy Shin-Etsu, Japonia;

— „Alcotex C74” — I-rzędowy PVAL o stopniu hydrolizy $72,0 \pm 3$ % firmy Synthomer, Wielka Brytania;

— „DCloud 45” — II-rzędowy PVAL o stopniu hydrolizy 46 ± 2 % firmy CIRS, Włochy;

— „Metolose 60SH-50” — pochodna metylohydroksypropylocelulozy (MHPC) firmy Shin-Etsu, Japonia.

Pierwsze trzy wymienione powyżej stabilizatory miały więc bardzo zbliżoną charakterystykę.

Polimeryzacja

Polimeryzację prowadzono w szklanym autoklawie laboratoryjnym pojemności 1,5 l (firmy Büchi AG, Szwajcaria), zaopatrzonym w wodny płaszcz grzejno-chłodzący, mieszadło z bezstopniową przekładnią umożliwiającą płynną regulację obrotów, pomiar temperatury i ciśnienia, króćce do doprowadzania reagentów i gazu oraz zawór bezpieczeństwa. Podziałka na ścianie autoklawu pozwalająca na objętościowe dozowanie chloru winylu.

Do reaktora wprowadzano wodę destylowaną, wodne roztwory stabilizatorów suspensji oraz inicjatory po-

limeryzacji. Następnie reaktor zamykano pokrywą, ewakuowano z niego powietrze, przedmuchiwano azotem, poddawano próbie ciśnienia (ok. 0,9 MPa w ciągu 0,5 h) i do ponownie ewakuowanego pod zmniejszonym ciśnieniem autoklawu przez zawór iglicowy dodawano ciekły VC. Następnie uruchamiano trójłopatkowe mieszadło impelerowe o regulowanej liczbie obrotów i jednocześnie rozpoczynano trwające 45—60 min ogrzewanie mieszaniny polimeryzacyjnej do zadanej temperatury polimeryzacji, którą utrzymywano z dokładnością $\pm 0,5$ °C aż do zakończenia procesu. Polimeryzację przerywano szybko schładzając zawartość autoklawu i jednocześnie rozprężając nieprzereagowany monomer.

Z otrzymanej suspensji wydzielano polimer, oddzielając go od fazy wodnej w szczelinowej wirówce laboratoryjnej o 3000 obr./min, po czym wilgotny polimer suszono do stałej masy za pomocą lamp promiennikowych. Temperatura w warstwie polimeru wynosiła ok. 45 °C.

Analiza sitowa

Wysuszone próbki PVC poddawano analizie sitowej metodą suchą przy użyciu aparatu „Alpine Augsburg” oraz zestawu sit z oczkami średnicy 0,25; 0,2; 0,125; 0,09 i 0,063 mm. Na określone sito z tego zestawu odważano 10 g PVC, po czym nakrywano je pokrywką i umieszczano w aparacie, gdzie próbka wirowała i jednocześnie była zasysana. Siłę zasysania regulowano w zależności od wymiarów średnicy oczek sita. Po 10 minutach sito z pozostałością ważono. W celu zminimalizowania błędów, pomiar powtarzano.

Wyniki analizy sitowej próbek PVC dodatkowo potwierdzano badaniami w laboratorium Prolab we Włocławku. Na tej podstawie oceniano przydatność użytych mieszanin stabilizatorów do otrzymywania PVC o zawężonym r.w.z.

Ocena niektórych innych właściwości PVC

W laboratorium Prolab we Włocławku oceniano też następujące znormalizowane właściwości otrzymanego PVC:

- liczbę *K* — wg PN-EN ISO 1628-2:2000,
- względną gęstość nasypową (g/ml) — wg PN-EN ISO 60:2001,
- absorpcję plastyfikatora (p.h.r) — wg PN-EN ISO 4608:1999,
- pozostałość na sicie (%) — wg PN-EN ISO 4610:1999.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Punktem wyjściowym do powstania tej analizy były nasze wcześniejsze prace prowadzone nad polimeryzacją VC z udziałem jednej mieszaniny stabilizacyjnej składającej się z I-rzędowego PVAL oraz pochodnej me-

tylohydroksypropylocelulozy w stosunku 47 % mas.: 53 % mas. użytej w ilości 0,28 g (0,068 % mas./VC). Powyższa mieszanina stabilizująca była też stosowana we wszystkich omawianych w dalszym tekście procesach polimeryzacji prowadzonych w różnej temperaturze w celu otrzymania PVC o żądanej liczbie K. Charakterystyka granulometryczna ziarna PVC powstającego przy użyciu tej mieszaniny stabilizatorów zawierała się w dopuszczalnych granicach 0,250 mm—0,063 mm, a zawartość nadziarna i podziarna mieściła się w dopuszczalnych normach zakładowych firmy Anwil SA. Jednak szereg nowych, wciąż pojawiających się na rynku stabilizatorów suspensji o podobnej charakterystyce wymogło przeprowadzenie prac nad sprawdzeniem ich przydatności do otrzymywania suspensyjnego PVC spełniającego założone przez firmę Anwil SA parametry techniczne.

W ramach przedstawionej tu pracy polimeryzacje VC prowadziliśmy w różnej temperaturze w celu otrzymania PVC o liczbach K: 70 (temp. 53 °C), 67 (temp. 57 °C) i 58 (temp. 64 °C). Stosowaliśmy przy tym różne układy stabilizujące, składające się ze stabilizatorów PVAL I-, II-rzędowych i/lub pochodnej metylohydroksypropylocelulozy.

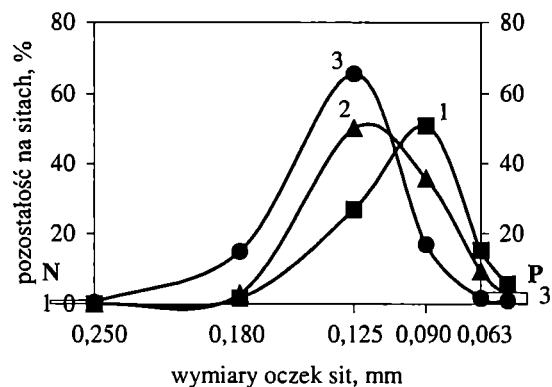
Jak już stwierdziliśmy uprzednio, zbadano też niektóre normowane właściwości otrzymanych próbek PVC, zależne od użytych do procesu polimeryzacji VC stabilizatorów suspensji (liczbę K, chłonność plastyfikatora, gęstość nasypowa); odpowiednie wyniki zawierają tabele 1—3. Analizując te wyniki należy uwzględnić fakt, że gęstość nasypowa produktu otrzymywanego w warunkach laboratoryjnych jest o co najmniej 0,020—0,030 g/ml mniejsza niż produktów przemysłowych, a przytaczane w tabelach znormalizowane wartości pochodzące z opracowania „Parametry techniczne dla podstawowych typów PVC wg ZN-ANWIL SA 1,01-1,20:2002” dotyczą tylko warunków przemysłowych.

W niniejszej pracy szczególną uwagę zwracamy na porównanie działania PVAL o podobnym stopniu hydrolizy (71—72 %) użytych w polimeryzacji chlorku winylu jako stabilizatorów suspensji oraz ich wpływu na rozkład wymiarów ziarna.

Z nielicznymi wyjątkami, wynikającymi z potrzeby zwiększenia wydajności procesu, stosowano jeden inicjator rodnikowy spośród dwóch nadtlenków wymienionych w części doświadczalnej. Stwierdziliśmy, że rodzaj nadtlenku w żadnej mierze nie wpływa na badaną przez nas charakterystykę granulometryczną ziaren PVC.

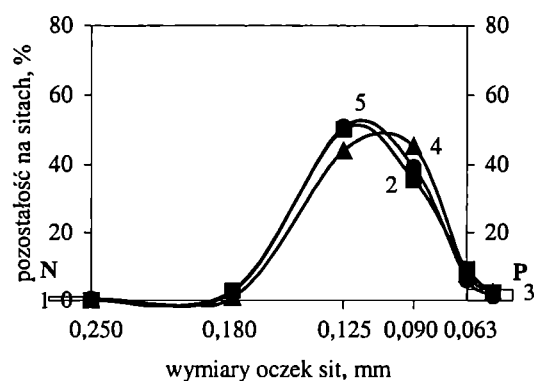
PVC o liczbie K = 70 (polimeryzacja w temp. 53 °C)

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki analizy sitowej próbek powstałych w wyniku polimeryzacji VC z użyciem mieszanin stabilizujących składających się z jednego z trzech spośród rozmaitych I-rzędowych PVAL



Rys. 1. Rozkład wymiarów ziarna (r.w.z.) próbek PVC otrzymanych w temp 53 °C z zastosowaniem mieszanin różnych I-rzędowych PVAL o zbliżonym stopniu hydrolizy z pochodną metylohydroksypropylocelulozy (MHPC) użytych w jednakowym stosunku masowym — odpowiednio 47:53; 1 — „Goshenol KZ-06”: „Metolose 60SH-50”, 2 — „Hypol 72”: „Metolose 60SH-50”, 3 — „Alcotex C74”: „Metolose 60SH-50”; na tym i wszystkich pozostałych rysunkach symbol N dotyczy nadziarna (>0,25 mm), symbol P — podziarna (<0,063 mm), zaś udziały stabilizatorów podane są w stosunkach masowych

Fig. 1. Particle size distribution (r.w.z.) of PVC samples prepared at temp. 53 °C with use of mixtures of primary PVAL of similar hydrolysis degree with methylhydroxypropylcellulose derivative (MHPC) used in identical weight ratio 47:53, respectively. 1 — Goshenol KZ-06:Metolose 60SH-50, 2 — Hypol 72:Metolose 60SH-50, 3 — Alcotex C74:Metolose 60SH-50. In this and next figures the symbol N means oversized grain (>0,25 mm), symbol P means undersized grain (<0,063 mm) and stabilizers' parts are given as weight ratios



Rys. 2. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 53 °C z zastosowaniem różniących się zawartością składników mieszanin I-rzędowych PVAL „Hypol 72”: pochodną MHPC „Metolose 60SH-50”; 2 — 47:53, 5 — 53:47, 4 — 64:36

Fig. 2. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 53 °C with use of mixtures of primary PVAL Hypol 72:MHPC Metolose 60SH-50, differing in amounts of components; 2 — 47:53, 5 — 53:47, 4 — 64:36

o zbliżonym stopniu hydrolizy oraz pochodnej metylohydroksypropylocelulozy (MHPC) użytych w jednakowym stosunku masowym (47:53). Powstający w tych

warunkach PVC charakteryzuje się zawężonym rozkładem granulometrycznym ziarna, przy czym najkorzystniejszy r.w.z. występuje z udziałem „Hypolu 72” (próbka 2). W przypadku próbki 3 (z „Alcotexem C74”) wymiary ziarna są przesunięte w kierunku większych wartości, ale udział zarówno nadziarna, jak i podziarna zawiera się w dopuszczalnych granicach określonych normą i wynosi odpowiednio 0,4 % i 0,8 % (norma zakłada do 3 % podziarna i do 1 % nadziarna). W próbce 2 z „Hypolem 72” ilość podziarna wynosi wprawdzie 2,4 %, ale wciąż jest jeszcze mniejsza od ilości dopuszczalnej w normie, natomiast nadziarno nie występuje w ogóle. Węższy rozkład wymiarów ziarna uzyskuje się zwiększając w takiej mieszaninie udział „Hypolu 72” do 53 % (rys. 2, próbka 5). Można wówczas otrzymać PVC o bardzo małej zawartości podziarna (1,2 %).

T a b e l a 1. Wybrane normowane właściwości ziarna PVC otrzymanego w polimeryzacji w temp. 53 °C

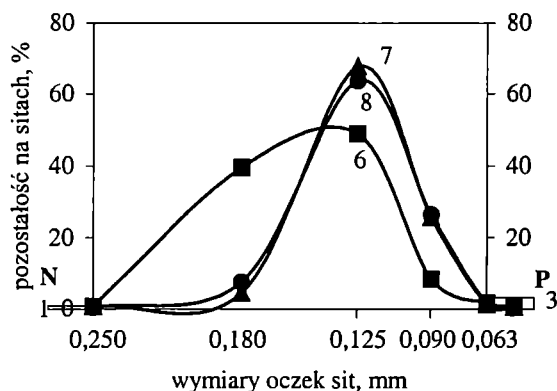
T a b l e 1. Selected standardized properties of PVC obtained in polymerization at temp. 53 °C

Nr próbki	Liczba K	Gęstość nasypowa g/ml	Absorpcja plastyfikatora p.h.r.	Pozostałość na sicie	
				0,250 mm %	0,063 mm %
Norma	69,5 ± 1	0,495 ± 0,025	min. 31	maks. 1	min. 97
1	71,7	0,476	—	0,0	94,4
2	—	0,432	34,6	0,0	97,6
3	65,8	0,474	22,1	0,4	99,2
4	71,2	0,449	26,2	0,0	97,6
5	71,6	0,440	29,2	0,4	98,8
6	78,2	0,404	35,6	0,8	99,2
7	75	0,410	38,9	0,8	99,6
8	75,5	0,403	39,7	0,4	99,6
9	—	0,456	36,3	0,0	99,6
10	77,6	0,443	21,1	0,4	97,2
11	—	0,416	21,6	0,0	95,6
12	—	0,477	33,7	0,8	99,2

Z innych przebadanych właściwości próbki 5 (tabela 1), liczba K mieści się w obowiązującej normie, natomiast absorpcja plastyfikatora jest mniejsza niż wielkość normowana, co jednocześnie pociąga za sobą wzrost gęstości nasypowej PVC w porównaniu z próbką 2.

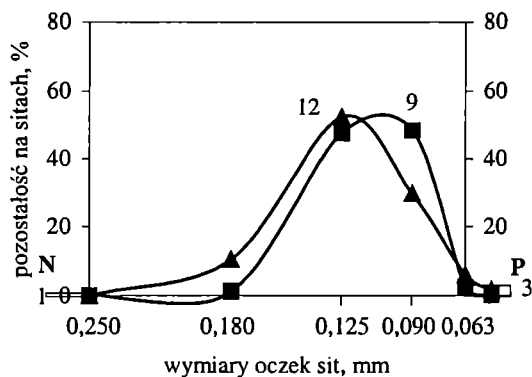
Użycie jako jednego ze składników układu stabilizującego PVAL II-rzędowego „DCloud 45” w ilości 30—50 % w układzie z PVAL I-rzędowym „Hypolem 72” zawęża r.w.z. PVC i znacznie ogranicza ilość podziarna — do 0,4 % (rys. 3, próbki 8 i 7). Dalsze zmniejszenie ilości „DCloud 45” do 12 % w tej mieszaninie (próbka 6) powoduje zarówno pewne zwiększenie ilości nadziarna i podziarna, jak i rozszerzenie r.w.z. Próbki 7 i 8 o największym r.w.z. mają też bardzo dobrą chłonność plastyfikatora, znacznie przewyższającą wartość podaną w obowiązującej normie, ale małą gęstość nasypową (tabela 1).

Zastosowanie układu stabilizującego składającego się z pochodnej MHPC oraz II-rzędowego „DCloud 45” przedstawia rys. 4. Znacznie korzystniejsze jest więc zastosowanie w mieszaninie stabilizującej większej ilości II-rzędowego PVAL (próbka 9), gdyż powstaje wtedy ziarno o bardzo wąskim rozkładzie, bez nadziarna i z małą ilością podziarna (0,4 %). Absorpcja plastyfikatora charakteryzująca próbki 12 i 9 wyraźnie przekracza mi-



Rys. 3. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 53 °C z zastosowaniem różniących się zawartością składników mieszanin I-rzędowy PVAL „Hypol 72”:II-rzędowy PVAL „DCloud 45”; 7 — 50:50, 8 — 70:30, 6 — 88:12

Fig. 3. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 53 °C with use of mixtures of primary PVAL Hypol 72:secondary PVAL DCloud 45, differing in amounts of components; 7 — 50:50, 8 — 70:30, 6 — 88:12



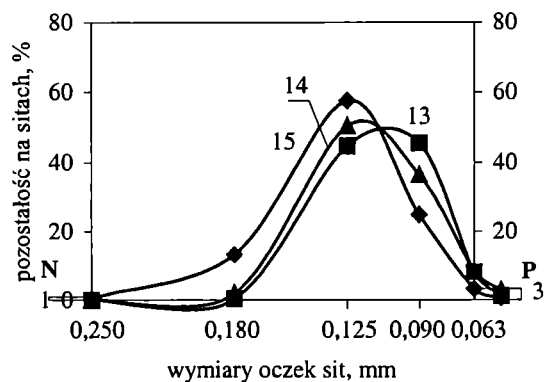
Rys. 4. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 53 °C z zastosowaniem różniących się zawartością składników mieszanin pochodna MHPC „Metolose 60SH-50”:II-rzędowy PVAL „DCloud 45”; 9 — 36:64, 12 — 53:47

Fig. 4. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 53 °C with use of mixtures of MHPC Metolose 60SH-50:secondary PVAL DCloud 45, differing in amounts of components; 9 — 36:64, 12 — 53:47

nimalną wartość przewidzianą w normie, a jednocześnie ich gęstość nasypowa jest duża w porównaniu z innymi analizowanymi przez nas próbkami PVC otrzymanymi w polimeryzacji w temp. 53 °C.

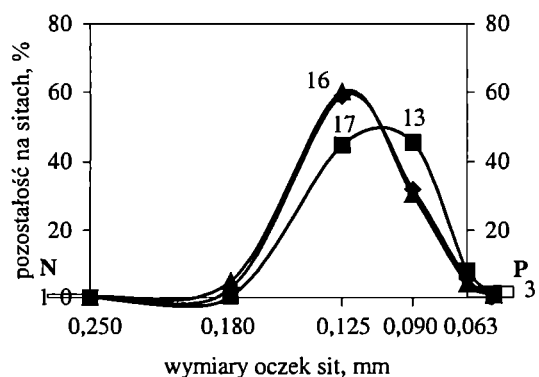
PVC o liczbie $K = 67$ (polimeryzacja w temp. 57 °C)

Rysunek 5 przedstawia rozkład granulometryczny ziarna próbek PVC otrzymanych w obecności mieszanin I-rzędowych PVAL: „Hypol 72”, „Goshenol KZ-06” lub „Alcotex C 74” z pochodną MHPC „Metolose 60SH-50”.



Rys. 5. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 57 °C z zastosowaniem mieszanin różnych I-rzędowych PVAL o zbliżonym stopniu hydrolizy z pochodną MHPC, użytych w jednakowym stosunku masowym — odpowiednio 47:53: 13 — „Hypol 72”:„Metolose 60SH-50”, 14 — „Goshenol KZ-06”:„Metolose 60SH-50”, 15 — „Alcotex C74”:„Metolose 60SH-50”

Fig. 5. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 57 °C with use of mixtures of primary PVAL of similar hydrolysis degree with MHPC used in identical weight ratio — 47:53, respectively; 13 — Hypol 72:Metolose 60SH-50, 14 — Goshenol KZ-06:Metolose 60SH-50, 15 — Alcotex C74:Metolose 60SH-50



Rys. 6. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 57 °C z zastosowaniem różniących się zawartością składników mieszanin I-rzędowych PVAL „Hypol 72”:pochodna MHPC „Metolose 60SH-50”: 13 — 47:53, 16 — 53:47, 17 — 64:36

Fig. 6. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 57 °C with use of mixtures of primary PVAL Hypol 72:MHPC Metolose 60SH-50, differing in amounts of components; 13 — 47:53, 16 — 53:47, 17 — 64:36

Również i w tej temperaturze mieszanina stabilizująca „Alcotex C74” + „Metolose 60SH-50” (próbka 15) rozszerza rozkład granulometryczny ziarna na cały za-

kres 0,250—0,063 mm oraz dodatkowo na nadziarno i podziarno; zawartości tych ostatnich nie przekraczają jednak dopuszczalnych normowanych wartości i wynoszą odpowiednio 0,4 % i 0,8 % (obowiązująca norma jak w polimeryzacji w temp. 53 °C). Także, podobnie jak w polimeryzacji w niższej temperaturze, największe zawężenie rozkładu granulometrycznego ziarna PVC występuje w przypadku mieszaniny z udziałem „Hypolu 72”, gdzie nadziarno nie występuje w ogóle, a ilość podziarna wynosi 1,2 % (próbka 13).

Zwiększając ilości „Hypolu 72” do 53 % i 64 % w mieszaninie z pochodną MHPC obserwujemy lepszą charakterystykę granulometryczną ziarna i zmniejszenie do 0,8 % ilości podziarna (rys. 6, próbki 16 i 17).

Niemal wszystkie opisywane powyżej próbki PVC (z wyjątkiem próbki 15) mają liczby K odpowiadające normie, natomiast ze względu na nieobecność w mieszaninie stabilizatora II-rzędowego absorpcja plastyfikatora jest mniejsza niż przewiduje to obowiązująca norma (tabela 2).

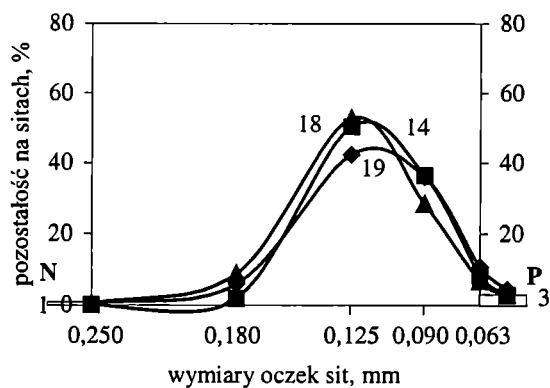
T a b e l a 2. Wybrane normowane właściwości ziarna PVC otrzymanego w polimeryzacji w temp. 57 °C

T a b l e 2. Selected standardized properties of PVC obtained in polymerization at temp. 57 °C

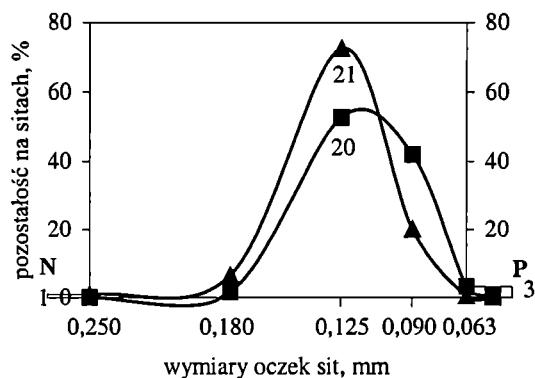
Nr próbki	Liczba K	Gęstość nasypowa g/ml	Absorpcja plastyfikatora p.h.r.	Pozostalosc na sicie	
				0,250 mm %	0,063 mm %
Norma	66,6 ± 1,4	0,53 ± 0,03	min. 23	maks. 1	min. 97
13	67	0,460	22	0,0	98,8
14	66,6	0,479	17,1	0,0	97,2
15	63,2	0,514	17,8	0,4	99,2
16	66,7	0,469	21,7	0,0	99,2
17	66,8	0,494	20,9	0,0	99,2
18	66,7	0,471	15,8	0,4	97,2
19	66,7	0,468	18,5	0,4	95,6
20	66,9	0,492	25,9	0,0	99,6
21	—	0,477	29,1	0,8	100,0

W wyniku zmiany w układzie stabilizującym „Goshenol KZ-06” + „Metolose 60SH-50” (próbka 14) udziałów masowych składników, czyli zwiększenia zawartości I-rzędowego PVAL z 47 % do 64 %, następuje rozszerzenie r.w.z. na cały zakres 0,25 mm—0,063 mm wraz z nadziarnem i podziarnem (rys. 7). Ilość podziarna wzrasta z 2,8 % w próbce 14 do 4,4 % w próbce 19 (64 % „Goshenolu KZ-06”). Również tutaj, ze względu na brak w mieszaninie stabilizatora II-rzędowego, absorpcja plastyfikatora jest mniejsza od obowiązującej wg normy dotyczącej tego typu PVC (tabela 2).

Zastąpienie I-rzędowego PVAL II-rzędowym „DCloud 45” w układzie z pochodną MHPC „Metolose 60SH-50” powoduje znaczne zwiększenie wartości absorpcji plastyfikatora (tabela 2, próbki 20 i 21). Jednocześnie rozrzut wymiarów ziaren PVC ulega wyraźne-



Rys. 7. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 57 °C z zastosowaniem różniących się zawartością składników mieszanin I-rzędowy PVAL „Goshenol KZ-06”: pochodna MHPC „Metolose 60SH-50”; 14 — 47:53, 18 — 53:47, 19 — 64:36
Fig. 7. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 57 °C with use of mixtures of primary PVAL Goshenol KZ-06:MHPC Metolose 60SH-50, differing in amounts of components; 14 — 47:53, 18 — 53:47, 19 — 64:36



Rys. 8. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 57 °C z zastosowaniem różniących się zawartością składników mieszanin pochodna MHPC „Metolose 60SH-50”:II-rzędowy PVAL „DCloud 45”; 20 — 53:47, 21 — 36:64

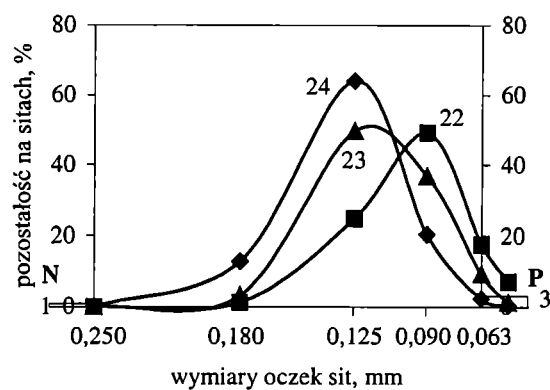
Fig. 8. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 57 °C with use of mixtures of MHPC Metolose 60SH-50:secondary PVAL DCloud 45, differing in amounts of components; 20 — 53:47, 21 — 36:64

mu zawężeniu (rys. 8). Ilość nadziarna i podziarna jest tutaj minimalna lub nie ma ich w ogóle. Optymalny udział stabilizatora „DCloud 45” w tej mieszaninie wynosi 64 % (próbka 21).

Gęstość nasypowa wszystkich przebadanych próbek polimeryzowanych w temp. 57 °C jest mniejsza niż to przewiduje norma (tabela 2); jak już wspomniano wcześniej, wynika to z laboratoryjnych warunków prowadzenia procesu polimeryzacji.

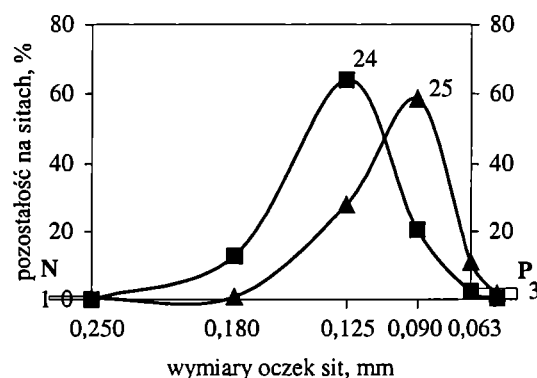
PVC o liczbie $K = 58$ (polimeryzacja w temp. 64 °C)

Analogicznie do procesów prowadzonych w temp. 53 i 57 °C, zastosowanie do polimeryzacji VC w temp.



Rys. 9. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 64 °C z zastosowaniem różniących się składem mieszanin I-rzędowy PVAL:pochodna MHPC użytych w jednakowym stosunku masowym — odpowiednio 47:53; 22 — „Goshenol KZ-06”; „Metolose 60SH-50”, 23 — „Alcotex C74”; „Metolose 60SH-50”, 24 — „Hypol 72”; „Metolose 60SH-50”
Fig. 9. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 64 °C with use of mixtures of primary PVAL: MHPC, differing in compositions and used in identical weight ratios 47:53, respectively; 22 — Goshenol KZ-06:Metolose 60SH-50, 23 — Alcotex C74:Metolose 60SH-50, 24 — Hypol 72:Metolose 60SH-50

64 °C układu stabilizującego składającego się z I-rzędowego PVAL „Alcotex C74” i pochodnej MHPC „Metolose 60SH-50” w stosunku masowym 47:53 powoduje rozszerzenie r.w.z. PVC na cały analizowany zakres 0,250—0,063 mm lecz korzystne zmniejszenie ilości podziarna do 0,4 % podczas gdy norma przewiduje ≤ 5 % (rys. 9, próbka 24). Zastąpienie „Alcotexu C74” przez „Hypol 72” daje węższy r.w.z., w połączeniu z całkowitą eliminacją nadziarna i z wynoszącym 1,2 % udziałem podziarna (rys. 9, próbka 23). W przypadku użycia w tej mieszaninie „Goshenolu KZ-06” jako I-rzędowego

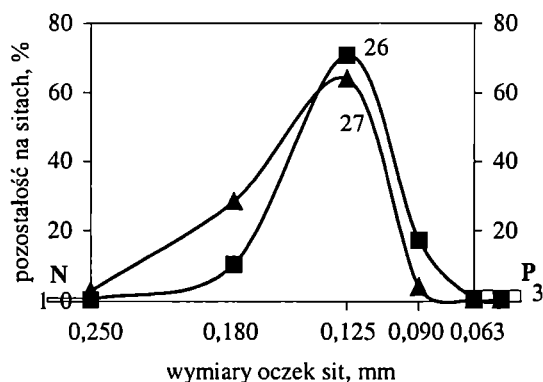


Rys. 10. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 64 °C z zastosowaniem różniących się zawartością składników mieszanin I-rzędowy PVAL „Hypol 72”:pochodna MHPC „Metolose 60SH-50”; 24 — 47:53, 25 — 64:36

Fig. 10. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 64 °C with use of mixtures of primary PVAL Hypol 72:MHPC Metolose 60SH-50, differing in amounts of components; 24 — 47:53, 25 — 64:36

PVAL rozkład wymiarów ziarna nie jest wprawdzie wyraźnie szerszy, ale ilość podziarna znacznie przekracza dopuszczalną normę i wynosi 7,2 % (rys. 9, próbka 22).

Zwiększenie udziału „Hypolu 72” w mieszaninie z pochodną MHPC z 47 do 64 %, powoduje przesunięcie r.w.z. w kierunku drobnego ziarna (rys. 10, próbka 25), ale ilość podziarna nie przekracza dopuszczalnej znormalizowanej wartości maksymalnej (5 %) i wynosi 1,6 %.



Rys. 11. R.w.z. próbek PVC otrzymanych w temp. 64 °C z zastosowaniem różniących się zawartością składników mieszanin II-rzędowy PVAL „DCloud 45”: pochodna MHPC „Metolose 60SH-50”; 26 — 47:53; 27 — 64:36

Fig. 11. R.w.z. of PVC samples prepared at temp. 64 °C with use of mixtures of secondary PVAL DCloud 45:MHPC Metolose 60SH-50, differing in amounts of components; 26 — 47:53, 27 — 64:36

Inaczej niż w polimeryzacjach VC w niższej temperaturze, w temp. 64 °C po przekroczeniu 60-proc. udziału II-rzędowego PVAL „DCloud 45” w mieszaninie z pochodną MHPC tworzy się zbyt duża ilość nadziarna — 2,7 % (norma ≤ 1 %) (rys. 11, próbka 27). Optymalną ilością jest tu użycie ok. 50 % tego stabilizatora, co pozwala na całkowite wyeliminowanie podziarna i zmniejszenie do 0,4 % ilości nadziarna (rys. 11, próbka 26).

T a b e l a 3. Wybrane normowane właściwości ziarna PVC otrzymanego w polimeryzacji w temp. 64 °C

T a b l e 3. Selected standardized properties of PVC obtained in polymerization at temp. 64 °C

Nr próbki	Liczba K	Gęstość nasypowa g/ml	Absorpcja plastyfikatora p.h.r.	Pozostałość na sicie	
				0,250 mm %	0,063 mm %
Norma	58,5 ± 1	0,595 ± 0,025	—	maks. 1	min. 95
22	—	0,488	—	0,0	92,8
23	57,9	0,510	10,1	0,0	98,8
24	60,1	0,500	12,2	0,0	99,6
25	62	0,474	16,5	0,4	98,4
26	—	0,507	—	10,4	99,6
27	—	0,492	—	2,8	99,6

W przypadku S-58 — suspensyjnego PVC otrzymanego w polimeryzacji VC w temp. 64 °C — obowiązująca norma nie przewiduje analizy chłonności plastyfikatora. Ze względu na zbyt małą w niektórych przypadkach wydajność procesu, wartość liczby K określiliśmy w odniesieniu nie do wszystkich próbek (tabela 3). Podobnie jak w procesach polimeryzacji prowadzonych w skali laboratoryjnej w niższej temperaturze, również i tu gęstość nasypowa analizowanych próbek jest zaniżona. Największą gęstość nasypową ma próbka 3, gdzie jako jeden ze stabilizatorów typu I-rzędowego PVAL zastosowaliśmy „Alcotex C74”.

WNIOSKI

Ilość i rodzaj użytych w procesie suspensyjnej polimeryzacji VC stabilizatorów suspensji wywierają bardzo duży wpływ na końcowy produkt. Stosując mieszaniny stabilizatorów typu I- i II-rzędowego PVAL można otrzymać PVC o bardzo zróżnicowanych właściwościach przetwórczych — zwłaszcza charakterystyka granulometryczna ziarna jest nader wrażliwa na zmiany układu stabilizatorów. Zastosowanie dwóch różnych stabilizatorów suspensji o zbliżonych nawet cechach (np. stopniu hydrolizy w przypadku PVAL) może spowodować zupełnie odmienny rozkład wymiarów ziaren PVC. Zatem nie można ich używać zamiennie, polegając jedynie na informacjach podanych przez producenta.

W obecności niektórych z opisanych powyżej mieszanin stabilizatorów I- i II-rzędowych otrzymaliśmy PVC o wąskim r.w.z. i dobrej chłonności plastyfikatora w różnej, uwarunkowanej pożądaną wartością liczby K temperaturze polimeryzacji. Stwierdziliśmy, że w temp. 53 °C najkorzystniejszą pod względem przetwórczym granulometryczną charakterystykę PVC można uzyskać stosując mieszaniny stabilizatorów składające się z 30—50 % II-rzędowego PVAL „DCloud 45” oraz 70—50 % I-rzędowego PVAL „Hypol 72” bądź złożone z 47—64 % stabilizatora „DCloud 45” i 53—36 % pochodnej metylohydroksypropylocelulozy „Metolose 60SH-50”.

Stosując tę ostatnią mieszaninę, również w temp. 57 °C otrzymuje się korzystne w przetwórstwie ziarno PVC, podczas gdy w temp. 64 °C najlepsze wyniki daje układ stabilizujący 47 % „DCloud 45” + 53 % „Hypol 72”.

Bardzo dobry rozkład wymiarów ziarna w całym zbadanym zakresie temperatury wykazuje PVC powstający wobec mieszaniny stabilizatorów o składzie 47—64 % I-rzędowego PVAL „Hypol 72” + 53—36 % „Metolose 60SH-50”.

Wprowadzenie do dwuskładnikowej mieszaniny stabilizującej I-rzędowego PVAL „Alcotex C74” powoduje, że r.w.z. jest szerszy niż pożądaný zakres 0,250—0,063 mm i obejmuje nadziarno oraz podziarno. Z drugiej jednak strony stosowanie tego stabilizatora wyraźnie zwiększa gęstość nasypową produktu, mianowicie już w warunkach laboratoryjnych spełnia on nor-

my zakładowe dotyczące PVC wytwarzanego na skalę przemysłową.

Wyniki naszych badań prowadzą do wniosku, że opisane stabilizatory I- i II-rzędowe mogą być stosowane, ale nie zamiennie, w procesie suspensyjnej polimeryzacji chlorku winylu w całym analizowanym zakresie temperatury, a odpowiednio dobrane ilości i rodzaje tych stabilizatorów gwarantują dobre parametry przetwórcze PVC.

LITERATURA

1. Oblój-Muzaj M., Świerż-Motysia B., Szablowska B.: „Polichlorek winylu” Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.
2. Abramowicz A., Oblój-Muzaj M.: „Effect of chosen suspension stabilisers on PVC grain quality”, materiały konferencji „Current Trends in PVC Technology”, Loughborough, W. Brytania, 10—11 listopada 2003 r.
3. *Pat jap.* 1053603 (1998).
4. *Pat jap.* 1149807 (1999).
5. *Pat jap.* 08109207 (1996).
6. *Pat jap.* 06228207(1995).
7. *Pat jap.* 06271610 (1995).
8. *Pat europ.* 623 632 (1995).
9. *Pat jap.* 07179506 (1995).
10. *Pat jap.* 08127604 (1996).
11. *Pat jap.* 08134111 (1996).
12. *Pat jap.* 08169911 (1996).
13. *Pat jap.* 09241308 (1997).
14. *Pat jap.* 09263603 (1997).
15. *Pat jap.* 09118703 (1997).
16. *Pat jap.* 0753607 (1995).
17. *Pat jap.* 0762006 (1995).
18. *Pat jap.* 07316207 (1996).
19. *Pat jap.* 0892305 (1996).
20. *Pat jap.* 11092508 (1999).
21. *Pat jap.* 1192508 (1999).

Otrzymano 17 V 2004 r.