

УДК 678.01:53

К ТЕОРИИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

II. СРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ
ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ГОМОФАЗНОЙ
И ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ*Л. Г. Шалтыко, В. Г. Баранов, Т. И. Волков,
В. В. Луценко, С. Я. Френкель*

В настоящее время отсутствуют четкие количественные представления о связи молекулярно-весовых распределений (МВР) с эксплуатационными свойствами полимерных материалов. В случае, например, синтетических волокон избыток низкомолекулярных фракций понижает механическую прочность, а наличие чересчур высокомолекулярных фракций может придать волокну нежелательную жесткость. Непосредственное же влияние характера кривой распределения на механические свойства волокон еще далеко не исследовано.

При постановке такой проблемы в первую очередь приходится принять во внимание высокую специализацию надмолекулярной структуры волокна. Поэтому прямых эффектов МВР можно ожидать лишь по достижении некоторых достаточно высоких прочностей, колеблющихся для различных сортов волокон, по-видимому, в пределах 6—8 г/денье.

Прямое влияние МВР бесспорно оказывает на технологический процесс получения волокна (формование из раствора или расплава). При формулировании технических условий основными задаваемыми характеристиками прядильного раствора являются вязкость и концентрация (для расплава — вязкость). Однако при одном и том же среднем молекулярном весе исходных полимеров вязкость расплава или раствора весьма чувствительна к полидисперсности. В частности, наличие уже небольшого высокомолекулярного «хвоста» может существенным образом повысить вязкость расплава или раствора.

При различных типах полимеризации получаются самые разнообразные МВР, форма которых определяется механизмом реакции и топологией системы. По сложившемуся сейчас, с нашей точки зрения пока недостаточно обоснованному мнению, для волокнообразующих полимеров нужны унимодальные (с одним максимумом) и узкие МВР. Однако многие технологически и экономически выгодные процессы полимеризации даже при достаточно «чистом» режиме дают мультимодальные (с несколькими максимумами) МВР, т. е. невыгодные с точки зрения практиков. К таким процессам относится полимеризация частично растворимого мономера в водной дисперсии или эмульсии. В предыдущем сообщении [1] была рассмотрена модельная система, в основных чертах имитирующая полимеризацию полиакрилонитрила в водной фазе. Было показано, что процесс протекает действительно в существенно гетерофазных условиях. Рост и обрыв цепи происходит одновременно в пространственно разделенных, но могущих сообщаться участках системы, находящихся в различном аг-

регатном состоянии. Каждая фаза имеет свою концентрацию мономера, инициатора и растущих цепей, причем рост может идти как на поверхности, так и в объеме фазы. Это сосуществование или последовательность нескольких полимеризационных механизмов с необходимостью приводит к мультимодальности общего МВР, т. е. появлению на кривой нескольких явственно заметных максимумов.

Представляло интерес проверить высказанные теоретические соображения на большем числе объектов и рассмотреть конкретные системы различных типов. В настоящей работе исследовался целый ряд образцов наиболее распространенных волокнообразующих полимеров: полиакрилонитрила (ПАН), поливинилацетата (ПВА) и поливинилового спирта (ПВС), полученных разными методами полимеризации в лабораторных и полупромышленных условиях.

За исключением отдельных случаев, когда распределение было получено методом дробного осаждения, полидисперсность определяли в ультрацентрифуге Сведберга, снаженной оптической схемой Фильпата — Свенссона с фазоконтрастной пластинкой в качестве наклонной диафрагмы.

Поскольку в настоящей работе мы не ставили цель детального анализа кинетики полимеризации, вполне достаточным оказалось получение и исследование обычных весовых кривых распределения по седиментационным коэффициентам $q_w(S)$. Для получения этих распределений кривые градиента показателя преломления (на фотопластинках) увеличивались при помощи фотопроектора таким образом, чтобы 1 см на увеличенном изображении соответствовал 1 мм истинных расстояний в кювете. Затем из этих седиментационных диаграмм стандартным образом исключали время в соответствии с общепринятой теперь методикой [2, 3], что непосредственно давало $q_w(S)$. В тех случаях (ПАН), когда диффузия оказывала существенное влияние на расширение седиментирующей границы, ее исключали экстраполяцией к бесконечному времени [4]. Опыты проводили при достаточно большом разбавлении, когда при экстраполяции возможны линейные приближения, т. е.

$$S = K_s(c) M^{1-b(c)}, \quad (1)$$

где $\lg K_s$ и b — линейные функции концентрации [5].

ПВС исследовали в водных растворах сразу же после их приготовления при $c = 1 \text{ мг/мл}$; ПВА в этилацетате при $c = 2\text{--}3 \text{ мг/мл}$ и ПАН в диметилформамиде (ДМФ) при $c = 2 \text{ мг/мл}$. Были приняты все необходимые меры для тщательной очистки растворителей и растворов.

При указанных условиях $q_w(S)$ связано с МВР простым соотношением

$$q_w(M) = q_w(S) \frac{dS}{dM}, \quad (2)$$

в которое надлежит подставить параметры из уравнения (1).

Таким образом, количество максимумов и общий характер $q_w(S)$ однозначно соответствует количеству максимумов и общему характеру $q_w(M)$.

Результаты

Результаты экспериментов представлены на рис. 1—6. Необходимые сведения об условиях полимеризации приведены в подписях под рисунками. Прежде чем мы перейдем к подробному обсуждению результатов, необходимо отметить, что всюду, где полимеризацию вели в гомофазных условиях (рис. 2, рис. 3, *a*; рис. 5, *a*, кривая 1 и б; рис. 6, *a*), кривые унимодальны, а для случаев гетерофазной полимеризации (рис. 1, *a*—*e*; рис.

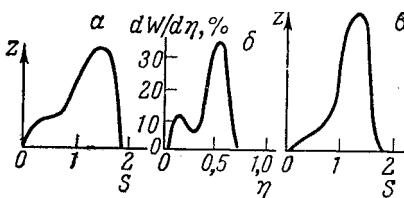


Рис. 1

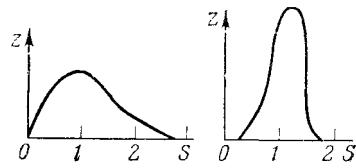


Рис. 2

Рис. 1. *а* — промышленный образец ПАН завода Буна, полученный полимеризацией в водной дисперсии. Ненормированное распределение седиментационных коэффициентов (z — величина, пропорциональная $q_w(S)$); *б* — распределение удельных вязкостей ($c = 0,5\%$) для того же образца, полученного фракционированием; *в* — полу-промышленный образец ВНИИСВ, полученный окислительно-восстановительной полимеризацией в водной дисперсии

Рис. 2. Экспериментальные образцы ПАН, полученные полимеризацией в диметилформамиде (инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты) при различных температурах и концентрациях мономера и инициатора

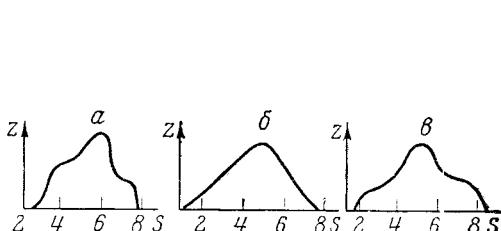


Рис. 3

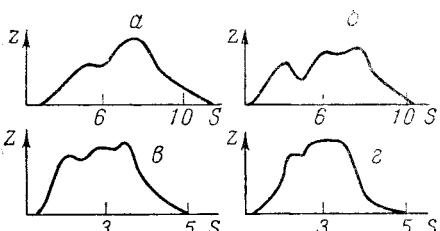


Рис. 4

Рис. 3. Образцы ПВА, полученные полимеризацией в эмульсии:

а — температура -25° ; окислительно-восстановительная система (рН 3), смесь глицерина и воды 1 : 1; содержание мономера 20%; эмульгатор ОП-10; *б* — температура 0° ; остальные условия те же, что и для *а*; *в* — температура 0° ; без глицерина; содержание мономера 33%; остальные условия идентичны *а*

Рис. 4. *а* и *б* — образцы ПВА, полученные радикальной полимеризацией (триэтиллюминий в присутствии кислорода) в гептане при -25° ; *в* и *г* — соответствующие им ПВС, полученные щелочным омылением

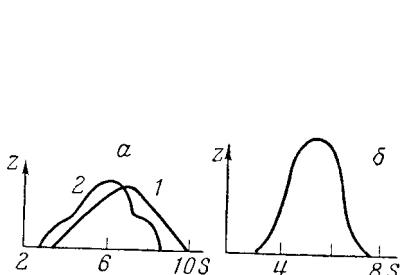


Рис. 5

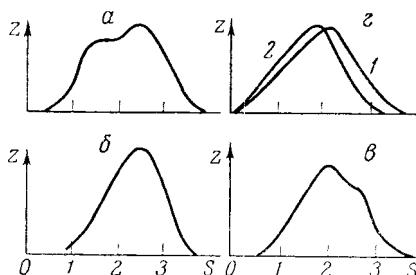


Рис. 6

Рис. 5. *а* — образцы ПВА, полученные радикальной полимеризацией: в блоке при -25° (1), в гептане при 20° (2); *б* — ПВА, полученный фотоинициированной полимеризацией в блоке при -35°

Рис. 6. Образцы ПВС:

а — полупромышленный образец, полученный из ПВА, синтезированного полимеризацией в метаноле (с форполимеризацией); *б* — фракция этого образца; *в* — полупромышленный образец, полученный без форполимеризации в тех же условиях, что и *а*; *г* — I - японский образец марки Е, 2 — корд из этого ПВС. Видно, что при формировании распределение практически не изменилось

3, а и б; рис. 4, а—г; рис. 5, а, кривая 2; рис. 6, а и г) — кривые мультиомодальны. Это хорошо соответствует теории. Дополнительным контролем надежности проведенных экспериментов* может служить сопоставление распределений для ПВА и полученных из них ПВС (рис. 4). Видно, что распределения сохраняют свой характер при переходе от ПВА к ПВС.

Другим независимым подтверждением надежности является практическое совпадение результатов анализа в ультрацентрифуге и фракционирования для ПАН (рис. 1, а и б) и очевидное отличие $q_w(S)$ для полу-промышленного образца ПВС (рис. 6, а) и его фракции (рис. 6, б).

Обсуждение результатов

Исследованные системы очевидным образом могут быть подразделены на четыре группы, каждой из которых соответствует специфическим образом модифицированный полимеризационный механизм и соответственно свой тип МВР.

К первой группе (рис. 1) относятся образцы поликарилонитрила, полученные полимеризацией в водной дисперсии. Это «классическая» гетерофазная система в том смысле, что она полностью соответствует модели, рассмотренной в [1]. Исходное состояние системы — не эмульсия, а насыщенный или пересыщенный (порядка 10%) раствор акрилонитрила в воде. Поэтому процесс начинается в существенно гомофазных условиях, но сразу же после образования первых активных центров и агломерации первых частиц система превращается в гетерофазную. После того, как возникает устойчивая суспензия отрицательно заряженных полимерных глобул, рост цепочек происходит как в растворе, так и на поверхности глобул, причем, как было показано в [1], по мере роста глобул (число коих остается приблизительно постоянным) непрерывно возрастает скорость захвата ими растущих макрорадикалов из раствора. Благодаря этой «перекачке», а также благодаря тому, что концентрации мономера в растворе и на поверхности глобул соизмеримы, максимумы, соответствующие цепочкам, закончившим свой рост в растворе и в результате межфазной реакции обрыва цепи (рекомбинация радикала из раствора с радикалом, растущим на поверхности глобулы), также соизмеримы, хотя второй максимум и должен быть сильнее выражен (что и наблюдается на деле) из-за большей скорости соударения единичных макрорадикалов с глобулами, нежели между собой.

В [1] указывалось, что если доминирует рекомбинация, МВР должно содержать еще третий максимум, обусловленный обрывом кинетических цепей при соударениях между глобулами. То, что в данном случае его не удалось наблюдать, еще не означает, что его нет на самом деле. ПАН — крайне неблагодарный объект для гидродинамических и термодинамических исследований, ибо растворяется только в растворителях с сильным термодинамическим взаимодействием, таких как ДМФ. Цепочки ПАН в этом растворителе настолько развернуты, что даже при бесконечном разбавлении коэффициент b в формуле $S = K_s M^{1-b}$ примерно равен 0,61 [6], что резко снижает разрешающую способность ультрацентрифуги — особенно при конечных концентрациях и особенно в области сравнительно высоких M , где должен был бы находиться третий максимум [1]. Возможно, что даже при 0,2 г/дл мы все еще не достигаем области линейных приближений для этого полимера; этот вопрос в настоящее время исследуется дополнительно. Однако независимо от всех этих приводящих обстоятельств, при переходе к распределению по M низкомолекулярный максимум обострился бы, и все МВР оказались бы совершенно однотипными. Если в качестве критерия гетерофазности принять степень разде-

* Напоминаем, что принятый нами метод анализа является «самоконтролируемым» [4].

ления максимумов МВР, то для первой системы гетерофазность выражена достаточно сильно.

Вторую группу составляют образцы поливинилацетата (и соответствующие им образцы ПВС), полученные полимеризацией в водной эмульсии (рис. 3). Если не фиксировать внимания на модифицирующем действии глицерина, которое заслуживает специального исследования, для этой группы полимеризаций характерно, по сравнению с первой группой, совершенно иное распределение мономера между фазами. В то время как в системах первого типа концентрации мономера в обеих фазах были примерно одинаковы (точнее, концентрация на поверхности глобул была даже меньше, но это компенсировалось «перекачкой» радикалов из раствора), здесь подавляющая масса мономера с самого начала сконцентрирована в капельках эмульсии. В [1] мы отмечали, что, в принципе, переход от водной дисперсии к эмульсии не может спасти положение — и это было верно для хорошо растворимого в воде акрилонитрила. Однако винилацетат растворим в воде в 3,5 раза хуже, чем акрилонитрил, и поэтому уход части мономера из капелек в раствор в ходе полимеризации не может привести к столь же сильным эффектам, как в случае эмульсионной полимеризации акрилонитрила.

Есть еще одно существенное отличие: поливинилацетат вполне растворим в своем мономере, а следовательно, рост цепочек происходит в объеме капелек и доминирует над межфазными реакциями. В [1] отмечалось, что при полимеризации в водной дисперсии с обрывом цепи путем диспропорционирования должно получаться два максимума, а здесь явно чувствуется намек на три максимума, хотя сателлитные максимумы несущественны по сравнению с основным центральным максимумом. Это находит себе объяснение в возможности двухфазного инициирования, которое не принималось во внимание в первой части. В самом деле, здесь, наряду с инициированием в водной фазе, приводящим к росту цепочек в растворе, возможно инициирование — как в любой классической эмульсионной полимеризации — на границе раздела фаз с немедленным ростом цепочек в капельках. (В системах первого типа такой механизм был почти невероятен, потому что весь мономер сосредоточен в водной фазе.) Но из этого следует, что главный максимум соответствует в этой системе распределению «довесков», которые дорастали бы на захваченных из раствора активных цепочках (ср. [1]). Из-за того, что концентрация таких цепочек очень мала, соответствующие им первый и третий сателлитные максимумы очень малы.

В целом эффекты гетерофазности в системах второго типа выражены гораздо слабее и иногда почти неуловимы. Это и понятно, так как по мере приближения к идеальной эмульсионной полимеризации (гетерогенная, но гомофазная система), т. е. по мере понижения растворимости мономера в воде, исчезает основная причина мультимодальности МВР — распределение мономера и соответственно растущих цепей между сообщающимися фазами. Напротив, чем равномернее это распределение, тем сильнее должны быть эффекты гетерофазности.

Это сразу становится ясным, когда мы переходим к третьему типу исследованных систем, где дисперсной фазой была не вода, а гентан (рис. 4, *a* и *b* и 5, *a* кривая 2), в котором мономер полностью растворим, но полимер нерастворим. Эти системы уже отличаются от рассмотренных в первой части тем, что выпадающий полимер образует не суспензию, а сплошной осадок. Поскольку, однако, он может неограниченно набухать в своем мономере, рост цепочек в таком гелеобразном осадке происходит не только с поверхности, но и в объеме; однако из-за малой подвижности цепочек в гелевый ряд ли здесь возможен внутрифазный обрыв цепей, заменяющий межглобулярную реакцию $G^* + G^*$ [1].

С другой стороны, инициирование в такой системе должно быть двухфазным, но с разными скоростями, поскольку в геле эффект клетки дол-

жен быть выражен сильнее. Таким образом, в отличие от систем, рассмотренных в [1], здесь можно описать процесс полимеризации с помощью трех парциальных МВР растущих цепей.

1. Распределение «свободных цепей» в растворе, характеризуемое статистическим параметром α , равным отношению скорости удаления растущих цепочек из раствора (включая как обрыв, так и захват «твердой» фазой) к скорости роста, умноженной на молекулярный вес мономера:

$$S^*(M) = \alpha e^{-\alpha M}. \quad (3)$$

2. Аналогичное распределение в гель-фазе, характеризуемое параметром β . Это распределение характеризует цепи, инициированные в гель-фазе

$$f^*(M) = \beta e^{-\beta M}. \quad (4)$$

3. Распределение захваченных цепочек, начавших рост в растворе, но затем перешедших в гель. Естественно, нарастающие на них довески распределены по тому же закону $\beta e^{-\beta M}$, а полное распределение (ср. [1]) будет

$$P^*(M) = \frac{\alpha\beta}{\alpha - \beta} (e^{-\beta M} - e^{-\alpha M}). \quad (5)$$

Не представляет труда убедиться, что результирующее распределение мертвых цепей будет trimодальным, независимо от того, происходит ли обрыв рекомбинацией или диспропорционированием. Поскольку в рассматриваемом случае концентрации мономера в растворе и гель-фазе (после того как она образовалась) соизмеримы,площади соответствующих максимумов также соизмеримы, что и наблюдалось нами. На этих системах видно, кроме того, как гетерофазность увеличивается при выравнивании распределения мономеров между фазами. (Подробнее свойства таких систем будут рассмотрены в следующем сообщении.)

Наконец, четвертую группу представляют системы, полученные гомофазной полимеризацией. Здесь во всех случаях получены унимодальные распределения, которые при пересчете на молекулярные веса свелись бы к распределениям типа Флори — Шульца [3]. Исключение составляет распределение на рис. 6, a. Поскольку, однако, процесс здесь был разделен во времени на два, протекавших с различными скоростями, неудивительно, что результат получился таким же, как если бы два полимеризационных механизма были разделены не во времени, а в пространстве, как в собственно гетерофазных системах. Несколько повышенная полидисперсность другого полузаводского образца (рис. 6, б) связана с трудностью контроля в производственных условиях, особенно при высоких конверсиях.

Все приведенные результаты вполне надежным образом подтверждают теорию гетерофазной полимеризации качественно и открывают возможность количественного изучения таких процессов посредством обычной комбинации кинетических измерений и детальных исследований МВР.

Проведенное исследование также весьма отчетливо показывает влияние топологических факторов на характер МВР и свидетельствует о полной возможности выбора процесса для получения желаемого распределения. В какой мере, однако, тип МВР и его абсолютная ширина влияют на свойства изделий из соответствующего полимера, в частности волокон, остается пока открытым, но, имея возможность регулировать МВР в достаточно широких пределах, можно очевидным путем исследовать и этот вопрос.

Выводы

Для проверки теоретических соображений, высказанных в [1], исследована полидисперсность (распределение по седиментационным коэффициентам) ряда лабораторных и полупромышленных образцов полиакрилонитрила, поливинилацетата и поливинилового спирта. Во всех случаях, когда полимеризация носит гетерофазный характер, получаются мультимодальные распределения. Специально проанализированы случаиmono- и бифазного инициирования и указаны различия получающихся МВР. Специальное внимание уделено системам (полимеризация винилацетата в гептане), в которых образующийся полимер выпадает в сплошной осадок; проанализированы особенности таких систем по сравнению с рассмотренными в [1].

Во всех случаях гомофазной полимеризации получаются обычные распределения типа Флори — Шульца с одним максимумом. Разделение гомофазного процесса на две стадии во времени (метод форполимеризации) приводит к тому же результату, что и пространственное разделение фаз в гетерофазном процессе.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
13 VII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 393, 1962.
2. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
3. С. Я. Френкель, ЖВХО им. Менделеева, 6, 435, 1961.
4. С. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 24, 2169, 1954.
5. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 25, 2463, 1955.
6. W. R. Krigbaum, A. M. Kotliar, J. Polymer Sci., 32, 323, 1958

ON THEORY OF HETEROPHASE POLYMERIZATION.

II. COMPARISON OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTIONS OF POLYMERS PREPARED UNDER CONDITIONS OF HOMO- AND HETEROPHASE POLYMERIZATION

*L. G. Shaltyko, V. G. Baranov, T. I. Volkov, V. V. Lutsenko,
S. Ya. Frenkel*

S u m m a r y

To verify the theoretical considerations given in part I, the polydispersity (distribution of sedimentation coefficients) of a number of laboratory and pilot plant polyacrylonitrile, polyvinylacetate and polyvinylalcohol samples has been investigated. In all cases when the polymerization is of a heterophase nature the distribution is multimodal. A special analysis has been made of cases of mono- and di-phase initiation and the differences in the MWD have been indicated. Special attention has been given to systems wherein the resultant polymer precipitates as a continuous solid (polymerization of vinyl acetate in heptane); the difference in properties of such systems from those treated in communication I have been analyzed. In all cases of homophase polymerization ordinary Flory—Schulz distributions with a single peak take place. Separation of the homophase process into two stages with time (prepolymerization method) leads to the same result as the spatial separation of phases in the heterophase process.