

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1965

Том VII

№ 1

УДК 678.01:53+678.743

МОРФОЛОГИЯ БЛОЧНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов,  
Б. П. Штаркман, В. А. Каргин*

Существенный интерес вызывает вопрос о формировании надмолекулярных структур непосредственно в процессе полимеризации, а также их развитие с глубиной превращения.

В некоторых предыдущих работах [1, 2] этот вопрос касался полиэтилена и кристаллического поливинилхлорида. В данной работе поставленная задача решалась для блочного поливинилхлорида.

Экспериментальная часть

Полимеризацию проводили в ампулах. Концентрация инициатора составляла 0,8% к весу мономера, температура полимеризации — 18—22°. В зависимости от глубины конверсии полимеризат представлял собой либо слабо опалесцирующую жидкость (следы полимера), либо суспензию белого цвета различной консистенции (конверсия 1—25%), либо студенистую массу (конверсия 25—60%), либо твердый блок (конверсия 60—90%). С целью изучения динамики роста частиц использовали ампулы, позволяющие отбирать пробы полимера на любой стадии полимеризации, не прерывая ее.

Препараты для электронной микроскопии готовили путем нанесения на сетку с подложкой незначительных количеств полимеризата. После очень быстрого испарения мономера препарат оказывался пригодным для просматривания в электронном микроскопе. Структуру твердого блока изучали при помощи реплик и ультратонких срезов.

Для получения реплик блок замораживали в жидком азоте, производили хрупкий излом и со свежесколотой поверхности снимали угольную реплику. Реплика отслаивалась в циклогексаноне. Резание осуществляли по обычной методике, с той разницей, что срезы производили с чистого блока поливинилхлорида без замораживания его в другой полимерной среде.

Результаты и их обсуждение

**Зарождение и рост полимерных частиц.** Полимерную фазу в полимеризате обнаруживали электронномикроскопическим методом с момента появления опалесценции. В электронном микроскопе наблюдали частицы, близкие по форме к сферической, с размерами 0,1  $\mu$  (рис. 1, а). С нарастанием глубины конверсии эти частицы увеличивались в размерах (рис. 1, б, в, г). Как видно из кривых рис. 2, распределение частиц по размерам с глубиной превращения остается унимодальным, при этом разброс в размерах частиц для каждой фракции не превышал 0,3  $\mu$ . Характер кривых свидетельствует о том, что с глубиной полимеризации новых частиц не образуется, т. е. частичная концентрация на любой стадии полимеризации остается практически постоянной, а скорость роста оказывается одинаковой для всех частиц. Если принять, что преимущественный размер частиц каждой фракции соответствует максимуму кривой распределения, то можно построить кинетическую кривую роста частицы (рис. 3). Из кривой видно, что в самый начальный момент полимеризации диаметр частиц растет с наи-

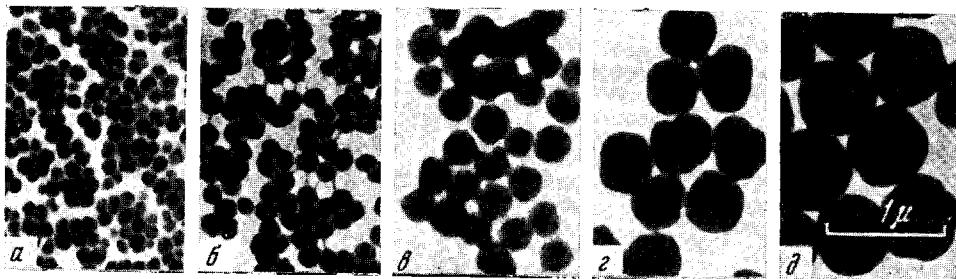


Рис. 4. Полимерные частицы фракций, отобранных в разное время:  
 $a$  — первая фракция, которая содержала частицы; отобрана через 7 мин. после начала полимеризации;  $b$ ,  $c$ ,  $d$  — последующие фракции:  $b$  — отобрана через 9 мин.,  $c$  — через 20 мин.,  $d$  — через 65 мин.,  $e$  — через 125 мин.

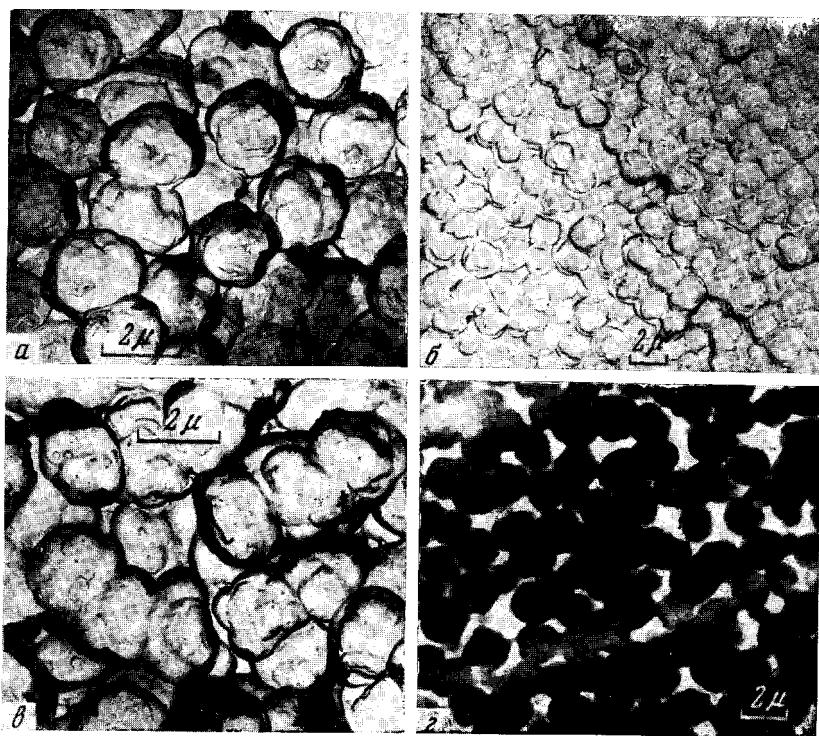


Рис. 5. Реплика ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и срезы ( $d$ ) непрозрачного блока

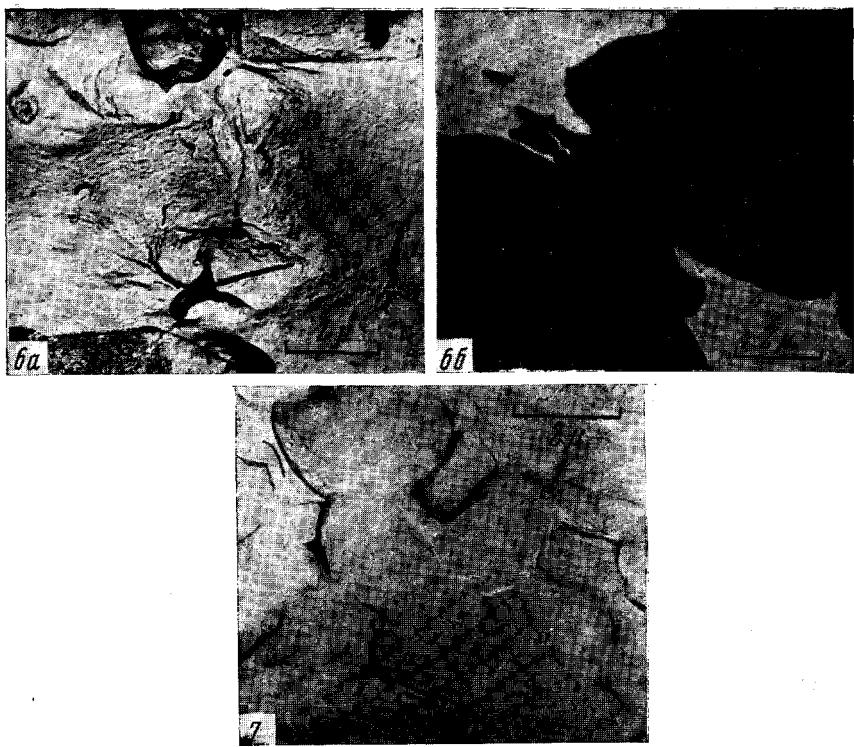


Рис. 6. Реплика (а) и срезы (б) прозрачного блока

Рис. 7. Реплика переходной части от прозрачного блока к непрозрачному

большой скоростью, со временем скорость роста уменьшается. Увеличение размеров частиц происходит, по-видимому, не вследствие их агрегирования, но крайней мере тех, которые образуют первую фракцию при отборе проб. В самом деле, если бы имело место агрегирование, то приращение размеров частиц, даже за достаточно малый промежуток времени, было бы кратно размерам частиц первоначальной фракции. Однако анализ кривых рис. 2 и 3 к этому не приводит.

**Механизм образования и роста полимерных частиц** можно представить следующим образом. Полимеризация начинается в среде мономера. Образующиеся полимерные молекулы, пока их концентрация в мономере невелика, могут находиться в разобщенном состоянии (если не происходит образования ассоциатов растущих полимерных радикалов). Конформации полимерных молекул в мономерной среде могут быть различными — от свернутого клубка до выпрямленной молекулы, в зависимости от средства полимера к мономеру. По мере увеличения концентрации макромолекул и достижения некоторой критической концентрации, независимо от индивидуальных конформаций цепей, образуются ассоциаты, которые и проявляются в виде первичных надмолекулярных частиц на электронно-микроскопических препаратах.

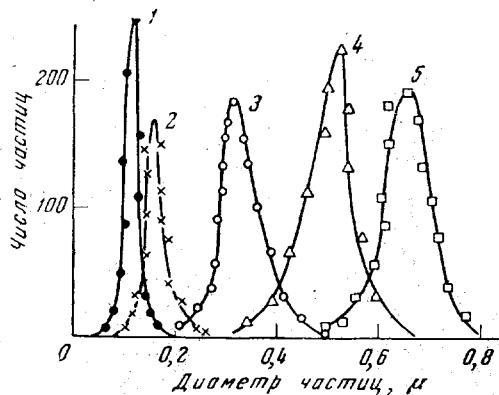


Рис. 2. Кривые распределения частиц отдельных фракций.

Цифры 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют буквам а, б, в, г, д рис. 1  
Приведенные данные относятся к степеням конверсии меньше 20–25%

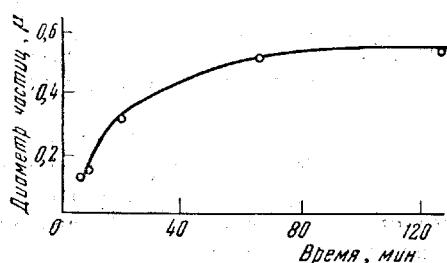


Рис. 3. Кинетическая кривая роста частицы

передаче цепи и закрепленными в твердом полимере [3]. 3. Укрупнение частиц за счет адсорбции на полимерных частицах готовых полимерных молекул. В этом случае присоединение образующихся полимерных молекул к уже готовой твердой поверхности, по-видимому, более предпочтительно, чем образование нового зародыша полимерной фазы (аналогично кристаллизации низкомолекулярных тел на затравках).

**Механизм образования твердого блока.** При больших степенях превращения полимеризат представлял собой твердый блок в виде цилиндра с различной прозрачностью по высоте (рис. 4). В большинстве случаев нижний конец блока оказывался прозрачным. Появление прозрачной области происходило после того, как был уже полностью сформирован твердый непрозрачный блок. Размер прозрачной области со временем не оставался постоянным, однако распространение ее к вершине блока приостанавливалось, а максимальная длина не превышала половины общей длины всего блока.

Реплики с изломов (рис. 5, а, б, в) и срезы (рис. 5, г) непрозрачного блока показали, что он состоит из сравнительно плотно упакованных шаровидных частиц с размерами 2—3  $\mu$ . Прозрачный же блок на репликах и срезах выглядит сплошным гомогенным монолитом (рис. 6, а, б), а в ряде случаев даже просматриваются структурные элементы фибриллярного типа (рис. 6, а). Нечто среднее представляет пограничная область между прозрачной и непрозрачной частью (рис. 7). Здесь, с одной стороны, отсутствуют сплошь гомогенные области, а с другой — не наблюдается ярко выраженных глобулярных структур, хотя границы между ними остаются заметными.

Характер строения прозрачной и непрозрачной части блоков, а также тот факт, что превращение непрозрачного блока в прозрачный есть вторичный процесс, следующий за возникновением непрозрачного блока, позволяет заключить, что процесс монолитизации связан со слиянием отдельных глобулярных частиц.

Предположение о том, что это слияние осуществляется вследствие аутогезии частиц, находящихся в высокоэластическом состоянии, за счет пластификации мономером, не подтвердилось косвенной проверкой.

Рис. 4. Твердые блоки, обладающие разной прозрачностью

Так, пребывание непрозрачного блока в парах различных пластификаторов — диоктилфталата, дигидрофталата и циклогексанона — в течение различного времени и при различной температуре не приводило к превращению непрозрачного блока в прозрачный. Картины реплик с поверхности пластифицированных блоков не отличались от картин блоков, не подвергавшихся пластификации.

Было обращено внимание на тот факт, что прозрачный блок чаще всего зарождается в нижней части вертикально стоящей ампулы. В этом месте блок дольше находится в контакте с мономером. Было сделано предположение, что постоянный контакт с мономером — одно из необходимых условий монолитизации. Для проверки этого предположения был осуществлен опыт с постоянной подпиткой полимеризующегося блока мономером. Две ампулы, установленные вертикально, сообщались в верхней части. В одной из ампул находился мономер с инициатором, в другой — чистый мономер. После того, как в одной из ампул проходила полимеризация с образованием твердого блока с прозрачной частью в нижнем конце, в нее из другой ампулы добавляли мономер. Это приводило к значительному возрастанию скорости распространения прозрачной части блока. По мере расходования мономера вводили его свежие порции, что способствовало продолжению роста прозрачной части. Такими последовательными операциями удавалось выращивать прозрачные блоки по всей длине ампулы.

Кроме того, оказалось, что частицы, составляющие непрозрачный блок, образуют различную по плотности упаковку по высоте блока. Как показали срезы, плотность упаковки частиц уменьшается по мере приближения к верхней части блока. Наиболее рыхлой оказывается верхушка блока.

Описанные наблюдения позволили выдвинуть один из предполагаемых механизмов монолитизации.

После того, как полимеризация достигает такой глубины конверсии, когда образуется студенистая масса по форме внутренней поверхности

ампулы, положение каждой полимеризующейся частицы уже на этой стадии полимеризации фиксируется соседними частицами. С возрастанием глубины конверсии размеры этих частиц все больше и больше увеличиваются. В итоге образуется система частиц, плотно примыкающих друг к другу, где каждая частица попадает в замкнутый объем, создаваемый соседними частицами. При этом, в зависимости от того, как эти частицы укладываются, образуется система пор. Последние и обусловливают непрозрачность блока. Следует также отметить тот интересный факт, что в ряде случаев частицы укладываются по принципу плотной упаковки шаров (рис. 5, б). В дальнейшем, когда уже образована система частиц, тесно связанных друг с другом, а мономер еще остается в свободном состоянии, продолжающаяся его полимеризация на поверхности частиц приводит к дальнейшему росту частиц и тесному смыканию их между собой. На некоторых фотографиях наблюдается даже деформация частиц под действием давления, возникающего вследствие их разрастания (рис. 5, в). На стыках соседних частиц образующиеся молекулы полимера оказываются принадлежащими как одной, так и другой частице. Это приводит к исчезновению границы раздела между ними. Таким образом, одновременно с уменьшением межчастичного пространства и срастанием смежных частиц осуществляется процесс монолитизации и блок становится прозрачным.

Выдвинутый механизм монолитизации непрозрачного блока подтвержден параллельно поставленным опытом, где в непрозрачный блок приливался мономер с растворенным в нем ингибитором. В этом случае даже очень длительный контакт с мономерной фазой не привел к появлению прозрачной области.

Описанный механизм объясняет тот факт, что верхняя часть блока остается все время непрозрачной, рыхлой. Это связано с тем, что верхняя часть раньше нижней освобождается от мономера и рост частиц прекращается до их монолитизации. При добавлении мономера частицы снова растут за счет полимеризации и идет процесс монолитизации. Это видно в опытах со спаренными ампулами. Принято считать [3], что сусpenзионная полимеризация — это блочная полимеризация в микрообъеме. На основании этого можно предположить, что в капле мономера, из которой образуется частица полимера, полученного сусpenзионным методом, протекают процессы, аналогичные процессам блочной полимеризации. Возможно, что образование стекловидных частиц, часто встречающихся при сусpenзионной полимеризации, объясняется описанным механизмом монолитизации. Дальнейшие исследования будут направлены на выяснение этих вопросов.

### Выводы

1. Изучен характер возникновения и роста полимерных частиц в процессе блочной полимеризации. Установлено, что полимер образуется первоначально в виде сферических частиц примерно одного размера.
2. Найдено, что частичная концентрация полимерных частиц в процессе полимеризации остается постоянной, а рост частиц происходит за счет образования полимера на их поверхности.
3. Доведение полимеризации до высокой степени конверсии приводит к образованию блоков двух типов: непрозрачных и прозрачных. Образование прозрачного блока происходит за счет монолитизации непрозрачного.
4. Предложен механизм превращения непрозрачного блока в прозрачный.
5. Высказано предположение о возможной аналогии процесса образования и роста полимерных частиц для случаев блочной и сусpenзионной полимеризации.

Поступила в редакцию  
2 III 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ка́ргин, Д. Н. Борт, Б. П. Штаркман, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., **6**, 189, 1964.
2. Д. Н. Борт, К. С. Минскер, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Ка́ргин, Докл. АН СССР, **145**, 787, 1962.
3. Б. Ф. Тёплов, П. М. Хомиковский, Коллоидн. ж., **20**, 469, 1958; Г. В. Ткаченко, Диссертация, М., 1951.

## THE MORPHOLOGY OF BLOCK POLYVINYLCHLORIDE

**D. N. Bort, E. E. Rylov, N. A. Okladnov, B. P. Shtarkman,  
V. A. Kargin**

### Summary

Some aspects of the formation and growth of polymeric particles in block polymerization have been investigated. It has been found that the polymer forms first as spherical particles of about the same size. The particle concentration of the polymer remains constant in the process of polymerization, whereas the particles grow in size due to further formation of polymer on their surfaces. When the reaction is carried on to a high degree of completion, two types of blocks, opaque and transparent are formed. The transparent block results from integration of the particles of the opaque block. A mechanism for this process has been proposed.