

УДК 66.095.26:678.743

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ
ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА**

*Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов,
В. А. Карагин*

В одном из предыдущих сообщений [1] нами рассматривалась морфология надмолекулярных структур, возникающих при полимеризации винилхлорида (ВХ) в массе. Было показано, что независимо от степени конверсии продукт полимеризации представляет собой глобулярные образования.

В данной работе приведены результаты количественной обработки электронномикроскопических данных.

Для глобулярных образований, соответствующих определенной глубине полимеризационного процесса, строили кривые распределения по размерам [1, 2]. По ним определяли средние кубы диаметров глобул (\bar{D}^3), как величины, пропорциональные средним объемам (\bar{V}) или средним массам (\bar{m}) глобул. Затем строили графические зависимости степени конверсии (C) от \bar{D}^3 . Степень конверсии определяли обычным взвешиванием.

Для трех различных вариантов полимеризационной системы: 1) температура полимеризации (T_p) 25°, инициатор — дициклогексилпероксикарбонат (ДЦК); 2) T_p 50°, инициатор ДЦК; 3) T_p 50°, инициатор — перекись бензоила — экспериментальные точки удовлетворительно ложились на прямые линии (рис. 1). Линейность полученных зависимостей свидетельствует о постоянстве числа полимерных глобул в ходе всего полимеризационного процесса. В действительности, ординаты на графиках линейно связаны с $N\bar{m}$, где \bar{m} — средняя масса глобул, соответствующих определенной степени конверсии, а N — их число. Абсциссы пропорциональны \bar{m} , так как $\bar{D}^3 = 6\bar{m}/\rho$, где ρ — плотность полимера. Ясно, что прямолинейный ход графической зависимости в указанных координатах может иметь место только в том случае, если $N = \text{const}$. Это означает, что число глобул, существующих в реакционной среде в ходе всего процесса полимеризации, определяется числом глобул, возникших на самых ранних стадиях полимеризации.

Методом наименьших квадратов [3] в уравнениях прямых (рис. 1) определяли угловые коэффициенты K и свободные члены c . Очевидно, что K , с точностью до постоянного множителя, равно N , а c соответствует доле мономера, превращенного в полимер, но не проявляющегося в виде глобулярных образований, наблюдавшихся в электронном микроскопе, а существующего в мономерной среде в растворенном виде. Тогда численное значение c определит концентрацию раствора полимера в собственном мономере. В таблице приведены значения K , c и N для кривых 1, 2 и 3 рис. 1.

Анализ данных таблицы или, что одно и то же, поведения прямых 1, 2 и 3 показывает, что на число глобулярных образований, существующих в системе в течение всего процесса полимеризации, а также на концентра-

цию раствора полимера в собственном мономере, главным образом, влияет температура полимеризации. При 50° число глобул меньше, а концентрация раствора больше, чем при 25° ($N_2 \cong N_3 < N_1$, $c_2 \cong c_3 > c_1$). Наблюдаемую зависимость числа глобуллярных частиц от температуры легко объяснить, если уподобить процесс образования твердой полимерной фазы при

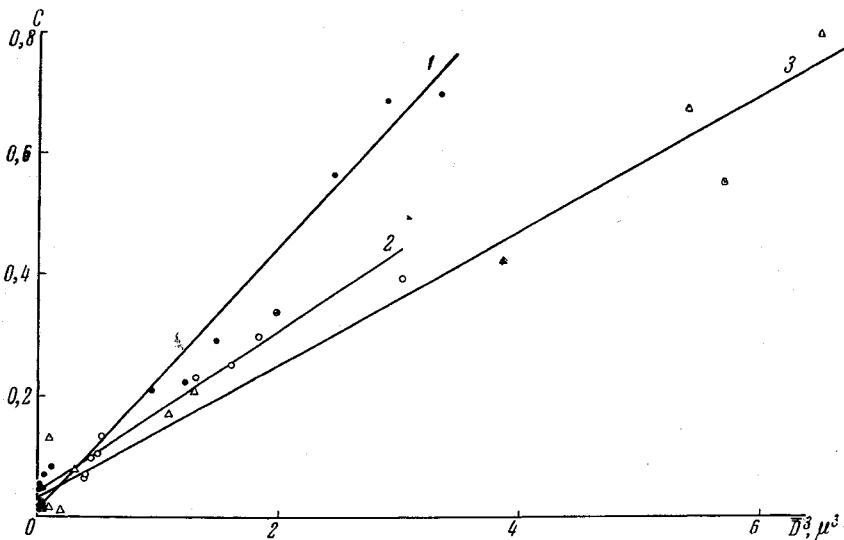


Рис. 1. Зависимость степени конверсии (C) от диаметров глобул (D):
1 — инициатор — ДДК, 25° ; 2 — инициатор — ДДК, 50° ; 3 — инициатор — перекись бензоила, 50°

гетерогенной полимеризации процессу кристаллизации низкомолекулярных веществ из растворов или расплавов (на термодинамическую аналогию процессов полимеризации и кристаллизации указывали Каанов и Зубов [4]). Для низкомолекулярных веществ известно [5], что, начиная с определенной температуры, число зародышей кристаллизации тем меньше, чем выше температура. Поэтому на основании предполагаемой аналогии

Число глобул, образующихся при полимеризации 1 г мономера

Прямая 1			Прямая 2			Прямая 3		
K_1	c_1	N_1	K_2	c_2	N_2	K_3	c_3	N_3
0,216	0,014	$2,9 \cdot 10^{11}$	0,133	0,042	$1,8 \cdot 10^{11}$	0,112	0,031	$1,6 \cdot 10^{11}$

можно считать, что и число зародышей твердой полимерной фазы тем меньше, чем выше температура. А поскольку, как было выше показано, из каждого зародыша в ходе блочной полимеризации образуется отдельная глобула (постоянство N), понятно, почему при 50° число глобул оказывается меньшим, чем при 25° . Тип инициатора и, следовательно, скорость полимеризации при одной и той же температуре, как видно из приведенных данных, не оказывает влияния на величину N .

Различия в значениях c для кривых 1, 2 и 3 также можно объяснить влиянием температуры. В действительности, с ростом температуры должна увеличиваться растворяющая способность мономера по отношению к полимеру. Поэтому концентрация раствора при 50° оказывается выше концентрации раствора при 25° ($c_2 \cong c_3 > c_1$).

Существование раствора полимера в собственном мономере подтверждилось прямым наблюдением поливинилхлорида (ПВХ), выделенного из

реакционной массы, освобожденной центрифугированием от твердой полимерной фазы. На рис. 2 приведена электронномикроскопическая фотография тонкой пленки ПВХ, полученной накапыванием на поверхность воды раствора полимера в собственном мономере с последующим испарением ВХ. Узорчатые пустоты на пленке — следы выкрошенных глобул твердой

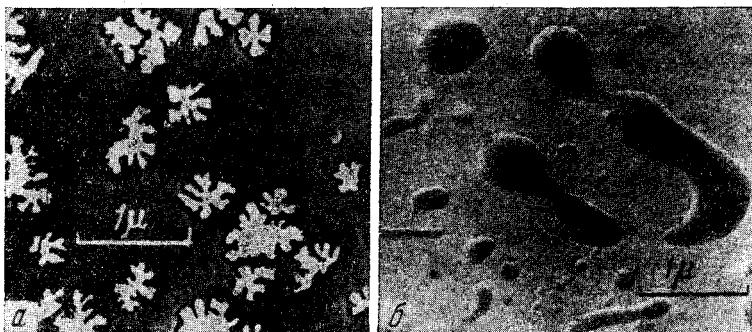


Рис. 2. Электронномикроскопические фотографии ПВХ, выделенного из раствора в мономере:

a — пленка получена на поверхности воды; *b* — образования, остающиеся на коллоидной подложке при нанесении на нее раствора с последующим испарением мономера

полимерной фазы, оставшиеся в растворе после центрифугирования. На микрофотографии *b*, рис. 2 изображены полимерные образования, остающиеся на коллоидной подложке после нанесения на нее некоторого количества раствора с последующим испарением мономера.

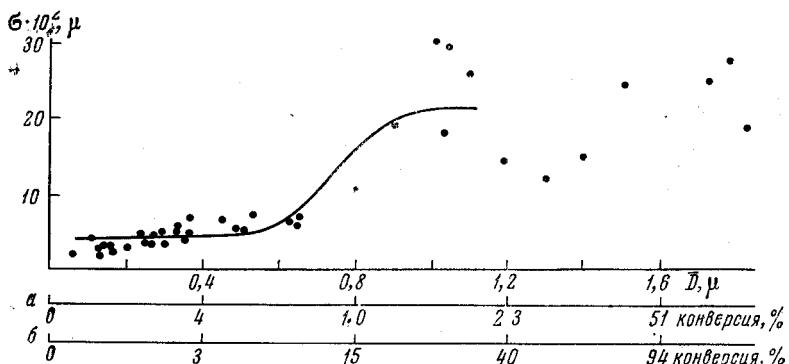


Рис. 3. Зависимость среднеквадратических отклонений размеров глобул от их диаметров:

a — ось степеней конверсии для условий полимеризации, изображенных прямой *з* на рис. 1; *b* — ось степеней конверсии для условий полимеризации, изображенных прямой *1* на рис. 1

Существование раствора полимера в собственном мономере с твердой полимерной фазой при гетерогенной полимеризации ВХ подтверждает предложенный ранее [1, 2] механизм зарождения и роста надмолекулярных образований ПВХ в процессе его получения.

Статистическая обработка электронномикроскопических данных позволила также выявить важную особенность гетерофазной полимеризации, а именно — автокатализическую реакцию или «гель»-эффект [6]. В этом случае для кривых распределения, построенных для глобулярных образований, соответствующих определенной глубине полимеризационного про-

цесса, вычислялись среднеквадратические отклонения σ . Затем строились графические зависимости σ от степени конверсии, величины которых для каждого \bar{D}^3 отыскивались по кривым 1, 2 и 3, рис. 1. Как видно из рис. 3, значения σ вплоть до степеней конверсии, соответствующих примерно 6% для оси a и 10% для оси b , мало отличаются друг от друга. Однако, начиная с этих степеней конверсии, значения σ резко возрастают. Известно [7], что именно при этих степенях конверсии наступает гель-эффект при полимеризации ВХ в массе. Это позволяет предполагать, что перегиб зависимости σ от C в области степеней конверсии, равных 6—10%, связан с наличием гель-эффекта. При полимеризации ВХ гель-эффект связывают с существованием в реакционной среде частиц твердой полимерной фазы, которые благоприятствуют возникновению радикалов в самих частицах полимера [7]. Последнее означает, что рост цепей протекает преимущественно в твердых частицах полимера. Все это находит отражение в ходе зависимости σ от C , которую, с точки зрения роста частиц полимерной фазы, можно интерпретировать следующим образом. До начала перегиба (до гель-эффекта) работает один «источник» накопления полимера: рост частиц происходит за счет молекул полимера или их агрегатов, которые доставляются к частицам твердой фазы из мономерной среды. Частицы полимера

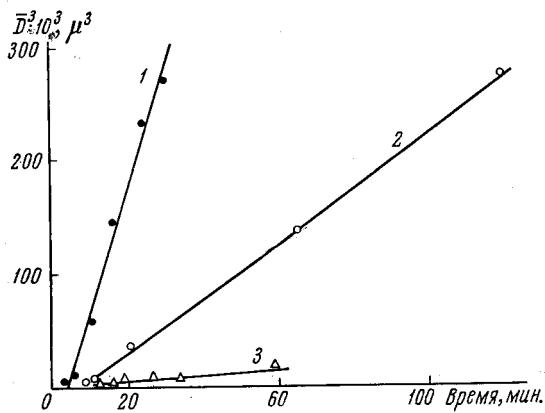


Рис. 4. Кинетика роста глобул:

1 — инициатор — ДЦК, концентрация 0,4%, 25°; 2 — инициатор — ДЦК, концентрация 0,2%, 25°; 3 — инициатор — перекись бензоила, концентрация 1%, 50°

при таком механизме роста характеризуются кривыми распределения с неизменяемой шириной (начальный участок кривой, параллельный оси абсцисс на рис. 3). Физически это соответствует тому, что все частицы полимера, независимо от их размеров, растут с одной и той же скоростью. Однако после наступления гель-эффекта дополнительно к отмеченному «источнику» накопления полимера появляется новый источник: рост частиц происходит еще и за счет макромолекул, образующихся непосредственно в твердых частицах полимера [7]. Здесь уже скорости роста полимерных частиц начинают зависеть от их размеров: большие частицы растут с большей скоростью, меньше — с меньшей, что приводит к резкому подъему кривой в области конверсий 6—10% (рис. 3).

Остановимся еще на одном важном следствии сделанного выше вывода о постоянстве числа глобулярных частиц в ходе блочной полимеризации. Для этого воспользуемся равенством:

$$M_{\text{пол.}} = \bar{m}N + M_{\text{пол. р.}},$$

где $M_{\text{пол.}}$ — масса полимера, образующегося в реакционной среде в любой момент времени; $M_{\text{пол. р.}}$ — масса полимера, сосредоточенного в растворе мономера (постоянная величина). Тогда скорость полимеризации будет:

$$V_{\text{пол.}} = \frac{d(\bar{m}N + M_{\text{пол. р.}})}{dt} = \frac{d\bar{m}N}{dt} = N \frac{d\bar{m}}{dt},$$

т. е. скорость полимеризации с точностью до постоянного множителя N равна скорости роста глобулы, обладающей средней массой. Это позволяет по скорости роста глобулы, обладающей средней массой, судить о кинетике

всего полимеризационного процесса. На рис. 4 приведены кинетические зависимости роста отдельной глобулы для трех различных опытов. Характер этих зависимостей хорошо согласуется с известными закономерностями процесса гетерогенной полимеризации в начальный период. Так, например, любой процесс гетерогенной полимеризации в начальный период характеризуется прямолинейным участком кинетической кривой [8]. В нашем случае также обнаруживается прямолинейная зависимость увеличения массы отдельной глобулы от времени. Различие в наклоне прямых связано с различными скоростями полимеризационных процессов. Таким образом, метод электронной микроскопии может быть использован для исследования кинетики процессов блочной гетерогенной полимеризации ВХ. Данный метод, так же как и все остальные методы изучения кинетики полимеризации, позволяет получить данные об угле наклона прямолинейного участка кинетической кривой, по которому, как обычно, определяются константы полимеризации.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить признательность В. А. Кабанову за участие в обсуждении результатов работы.

Выводы

1. В процессе блочной гетерофазной полимеризации винилхлорида в реакционной системе содержится постоянное число глобуллярных частиц.
2. Установлена растворимость поливинилхлорида в собственном мономере.
3. Предложен механизм образования твердой полимерной фазы до и после наступления «гель»-эффекта при полимеризации винилхлорида в масце.
4. Обоснован электронномикроскопический метод исследования кинетики гетерофазной полимеризации винилхлорида в масце.

Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов
и акрилатов

Поступила в редакцию
27 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
2. Д. Н. Борт, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Л. И. Видяйкина, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 160, 413, 1965.
3. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1960.
4. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, ЖВХО им. Менделеева, 9, 620, 1964.
5. В. Д. Кузнецова. Кристаллы и кристаллизация, Гос. изд. техн.-теорет. лит., 1953.
6. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд. иностран. лит., 1961.
7. Г. В. Ткаченко, Диссертация, 1951.
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.

ABOUT SOME FEATURES OF HETEROPHASE POLYMERIZATION OF VINYLCHLORIDE

D. N. Bort, E. E. Rylov, N. A. Okladnov, V. A. Kargin

Summary

Treatment of electronmicroscopic data by means of mathematical statistics enables to establish that the number of globular formations in the system at heterophase polymerization of vinylchloride is not changed during the process of polymerization. The number is higher at lower temperatures. The heterophase character of polymerization permits coexistence of solution of the polymer in the monomer with solid polymeric phase. It has been supposed similarity of processes of solid phase formation at polymerization and crystallization of low molecular substances. The constant number of globules at polymerization give the basis of electronmicroscopic technique of study of kinetics on growth of globula with average mass.