

УДК 66.095.26:678.743:678.01:53

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ
НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин

Значительный интерес вызывают вопросы, касающиеся закономерностей выделения твердой фазы и морфологии ее структурных элементов в процессах гетерогенной полимеризации. Ранее рассмотрена морфология блочного поливинилхлорида [1] и некоторые количественные соотношения относительно числа полимерных частиц [2]. Для рассматриваемых случаев было показано, что в течение всего полимеризационного процесса в системе присутствует постоянное число полимерных глобуллярных частиц, масса каждой из которых возрастает по мере увеличения глубины превращения. В данной работе сделана попытка установить связь между числом частиц, морфологическими параметрами полимера и скоростью полимеризации.

Экспериментальная часть

Применяемый винилхлорид очищали от примесей по ранее описанной методике [3]. В качестве инициатора использовали α,α' -азо-бис-изобутиронитрил, очищенный четырехкратным переосаждением водой из метанола; т. пл. 102°. Изучение кинетики блочной полимеризации винилхлорида проводили дилатометрическим методом, используя дилатометры емкостью ~ 15 мл. Диаметр капилляра подбирали из условия возможности снятия зависимости контракция — время до 6 об.% (степень конверсии — 10%), обычно диаметр капилляра составлял ~ 2 мм. Перед каждым опытом мономер освобождали от растворенного в нем кислорода воздуха многократным перегонянием содержимого дилатометра жидким азотом и вакуумированием до остаточного давления 10^{-3} мм. Терmostатирование проводили с точностью $\pm 0,05$.

Морфологию и размеры частиц, образующихся при полимеризации, определяли с помощью электронного микроскопа [1, 2]. Исходя из установленного ранее факта постоянства числа частиц на любой стадии полимеризации [2], о числе полимерных

частич в расчете на моль мономера судили по отношению $\frac{P}{100 \cdot \frac{4}{3} \frac{\rho_n - \rho_m}{\rho_m}}$, где P —

степень конверсии, определяемая из дилатометрических показаний по формуле

$$P = \frac{\rho_n}{\rho_n - \rho_m} \cdot 100 \frac{\Delta V}{V}$$

\bar{d}^3 — среднее значение куба диаметров частиц, вычисленное на основании электронно-микроскопических данных [2], ρ_n — плотность полимера, ρ_m — плотность мономера, $\Delta V / V$ — относительное сокращение объема полимеризующейся массы.

Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации инициатора и температуры полимеризации на морфологию частиц. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические фотографии, показывающие изменение морфологии полимерных частиц с температурой полимеризации при постоянных концентрациях инициатора и конверсии. Аналогичное изменение морфологии полимерных частиц наблюдается при постоянных температуре и конверсии, но разных концентрациях инициатора. Тип морфологических картин, соответствующих концентрациям инициатора 0,001, 0,01, 0,02 и 0,08 моль/л (температура полимеризации — 40°, конверсия — 10%), практически совпадает с приведенным на рис. 1 (a, a' — 0,001; b, b' — 0,01; c, c' — 0,02; d, d' — 0,08 моль/л инициатора).

Как видно из этих фотографий, при больших концентрациях инициатора и высоких температурах полимерные частицы представляют собой плотные, сплошные глобулярные образования со сравнительно гладкой поверхностью. Назовем подобные образования макроглобулами. При малых концентрациях инициатора и низких температурах макроглобулы уже не являются сплошными образованиями, а состоят из более мелких глобулярных частиц. Такие частицы хорошо проявляются на краях макроглобул при их прямом электронно-микроскопическом наблюдении и на поверхности макроглобул при их просматривании с помощью реплик (см. рис. 1). Назовем глобулы, из которых состоят макроглобулы, микроглобулами. Если проследить по приведенным микрофотографиям за морфологией макроглобул при увеличении концентрации инициатора (постоянная температура) или повышении температуры полимеризации (постоянная концентрация инициатора), то можно заметить, что в этом случае происходит уменьшение числа микроглобул в макроглобуле и постепенно утрачивается индивидуальный характер микроглобул, границы раздела между ними исчезают и микроглобулы сливаются в сплошные макроглобулы. В пределе (при больших концентрациях инициатора и высоких температурах) этого числа становится равным единице, и, применяя предложенную выше терминологию, можно сказать, что различие между понятиями микроглобула и макроглобула пропадает. Важно отметить, что предельная морфология макроглобул возникает и далее сохраняется только при концентрации инициатора и температуре полимеризации, превышающих определенные значения.

Влияние степени конверсии на число и морфологию макроглобул. Как видно из микрофотографий (рис. 1), при любых условиях полимеризации индивидуальными частицами, существующими в полимеризационной системе, являются макроглобулы. В одних случаях они построены из микроглобул, а в других случаях являются более или менее цельными образованиями. Ранее было показано, что число макроглобул при блочной полимеризации винилхлорида, инициированной дициклогексилпероксидикарбонатом или перекисью бензоила, не меняется в течение всего процесса полимеризации [2]. В рассматриваемом случае при инициировании полимеризации азо-бис-изобутиронитрилом имеет место аналогичный случай. Число микроглобул не изменяется в ходе всего процесса полимеризации независимо от типа морфологии макроглобул. Об этом свидетельствует линейный характер зависимости степени конверсии от d^3 (величины, пропорциональной средней массе макроглобул) [2] (рис. 2). Следует отметить, что на рис. 2 приведена графическая зависимость для такого случая полимеризации, когда морфология макроглобул соответствует рис. 1, a, a', b, b' .

Что происходит с морфологией макроглобул при изменении степени конверсии? Достаточно подробно этот вопрос был обсужден ранее [1] для таких условий полимеризации, когда макроглобулы представляли собой сплошные, довольно плотные образования, подобные тем, которые изобра-

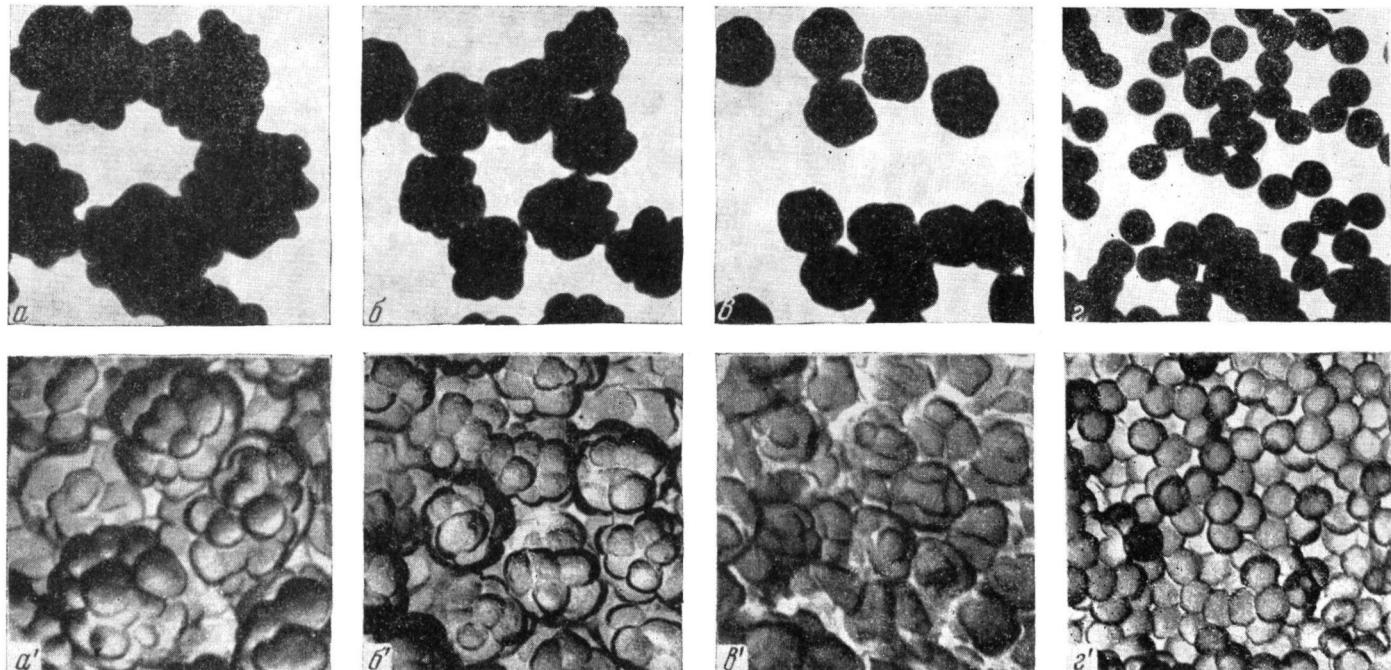


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии полимерных частиц, образующихся при конверсии 10% концентрации инициатора 0,01 моль/л при температурах (масштаб см. рис. 3):

a, a' — 30; *б, б'* — 40; *в, в'* — 45; *г, г'* — 60°; *а, б, в, г* — прямые изображения частиц; *а', б', в', г'* — реплики с этих частиц

жены на рис. 1, ε , ε' . В этом случае с увеличением степени конверсии макроглобулы растут, сохраняя форму, близкую к сферической. Поверхность макроглобул остается достаточно гладкой.

На рис. 3 приведены морфологические картины макроглобул, соответствующих одним и тем же условиям полимеризации (по температуре и концентрации инициатора), но разной степени конверсии. Из микрофотографий видно, что для малых степеней конверсии макроглобулы выглядят

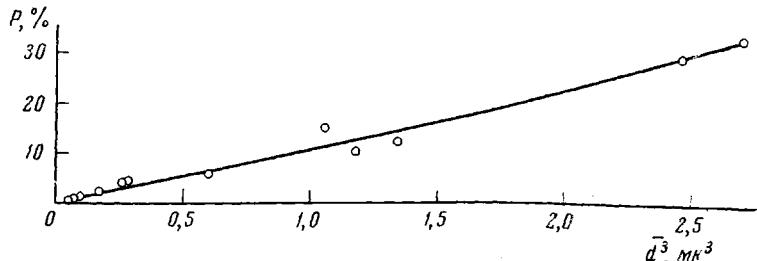


Рис. 2. Зависимость степени конверсии (P) от диаметров макроглобул.
Температура полимеризации 40°, концентрация инициатора 0,01 моль/л

в виде единичных образований. Их микроглобулярное строение по микрофотографиям различить практически не удается. Обращает на себя внимание тот факт, что контуры образований на снимке, полученном на просвет, не являются круглыми, а реплика свидетельствует о некоторой дискретности частиц; они не являются гладкими. Однако, начиная с некоторой степени конверсии, микроглобулярное строение макроглобул проявляется довольно четко (рис. 3, б, б') и сохраняется до значительных степеней конверсии (рис. 3, ε). По электронно-микроскопическим данным мы попытались установить число микроглобул в макроглобуле. Определяя это число частным от деления объема макроглобулы на объем микроглобулы с учетом коэффициента упаковки, мы нашли, что число микроглобул в макроглобуле сохраняется постоянным для любой степени конверсии. Для полимеризационного процесса, протекающего при температуре 40° и концентрации инициатора 0,01 моль/л, число микроглобул в макроглобуле составляет примерно 8. Последний факт представлен на рис. 4.

Влияние концентрации инициатора и температуры полимеризации на число макроглобул. На рис. 5 приведены графические зависимости числа макроглобул в моле винилхлорида от температуры полимеризации (при постоянной концентрации инициатора) и от концентрации инициатора (при постоянной температуре). Из рис. 5, а видно, что с ростом температуры полимеризации растет и число частиц-макроглобул. Однако этот рост происходит до определенной температуры, выше которой число макроглобул уже заметно не меняется (для простоты рассуждений назовем такую температуру критической). Видно, что критическая температура оказывается тем меньше, чем выше концентрация инициатора. Значения критических температур для концентраций инициатора 0,01, 0,08 и 0,16 моль/л составляют соответственно 60, 45 и 40°. Рис. 5, б свидетельствует о том, что с ростом концентрации инициатора число макроглобул также увеличивается до определенного значения. Выше этой концентрации (назовем ее также критической) число макроглобул не меняется, а критическая концентрация зависит от того, при какой температуре протекает полимеризация. Чем выше температура, тем ниже критическая концентрация инициатора. Для процессов, протекающих при 40 и 50°, эта концентрация равна соответственно 0,12 и 0,08 моль/л, а для 60° она, по-видимому, так близка к нулевой точке, что не попала в область исследованных концентраций.

Влияние скорости полимеризации на морфологию и число макро- и микроглобул. Если для определенных кон-

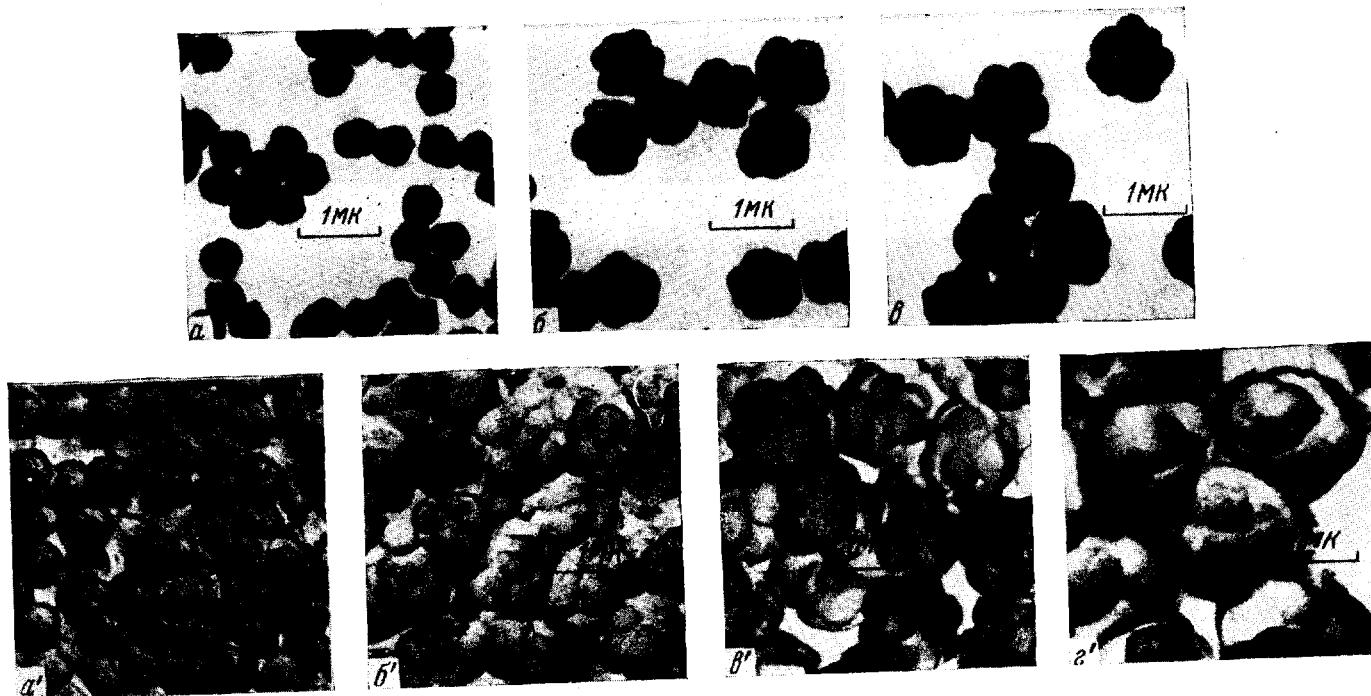


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии частиц, образующихся при 40° , концентрации инициатора $0,01$ моль/л и конверсии:

a, a' — $1,25$; b, b' — $6,8$; c, c' — 10 ; c' — 20%

центраций инициатора и температур полимеризации вычислить соответствующую им среднюю скорость полимеризации (например, для 10%-ной конверсии) и построить графическую зависимость в координатах число макроглобул — средняя скорость полимеризации, то ход графика (рис. 6, а) совпадает с ходом графиков, приведенных на рис. 5. До определенного значения средней скорости полимеризации число макроглобул растет, но, начиная с некоторого ее значения (назовем ее критической скоростью), становится постоянным. С возрастанием средней скорости полимеризации

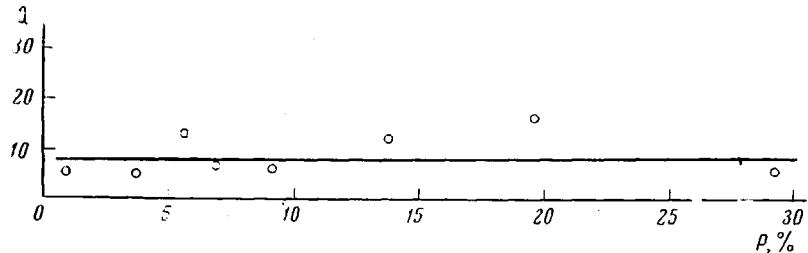


Рис. 4. Зависимость числа микроглобул в макроглобуле (Q) от степени конверсии (P).

Температура полимеризации 40°, концентрация инициатора 0,01 моль/л

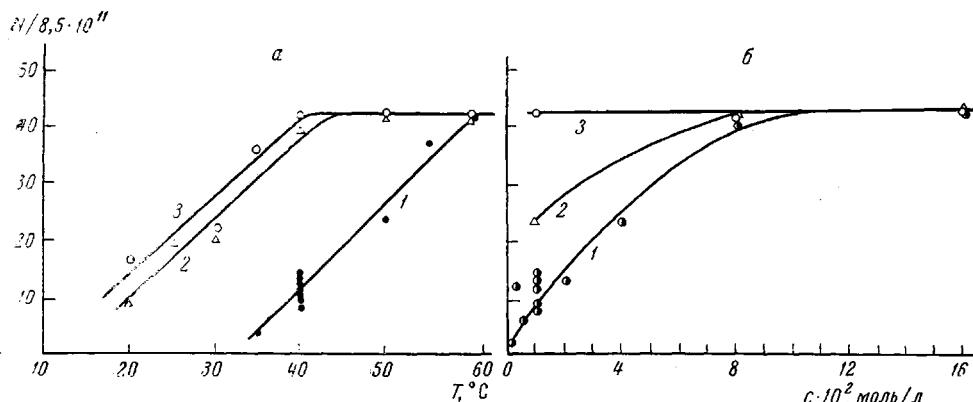


Рис. 5. Зависимость числа макроглобул в одном моле винилхлорида (N) от температуры полимеризации (а) и концентрации инициатора (б):

а — концентрация инициатора моль/л: 1 — 0,01; 2 — 0,08; 3 — 0,16; б — температура полимеризации: 1 — 40; 2 — 50; 3 — 60°

морфология макроглобул для одних и тех же степеней конверсии изменяется в той же последовательности, в какой изменяются морфологические картины, изображенные на рис. 1. Ниже приведены значения средних скоростей полимеризации для опытов, которым соответствуют микрофотографии рис. 1:

$$\bar{w} \cdot 10^5, \text{ моль/л}\cdot\text{сек} \quad 1-3 \quad 4-9 \quad 9-20 \quad 20-240 \\ \text{Рисунок} \quad 1, a, a' \quad 1, b, b' \quad 1, e, e' \quad 1, g, g'$$

Анализируя эти данные, можно заключить, что с увеличением средней скорости полимеризации осуществляется переход от агрегативной морфологии макроглобул (рис. 1, a, a', b, b') к морфологии в виде сплошных образований (рис. 1, e, e', g, g'). Вместе с тем происходит уменьшение числа микроглобул в макроглобуле, и в пределе это число становится равным единице. Эти факты отражены на рис. 6, б. Следует отметить, что значение критической скорости, определенной из рис. 6, а, совпадает со значением средней скорости, начиная с которой (рис. 6, б) число микроглобул в мак-

роглобуле становится равным единице. При более высокой скорости микроГлобулы по существу превращаются в макроГлобулы.

При обсуждении механизма образования твердой фазы при гетерогенной полимеризации важно знать суммарное число микроГлобул в системе и зависимость его от средней скорости полимеризации. Суммарное число микроГлобул в системе (n) определяли как произведение числа макроГлобул (N) на количество микроГлобул в макроГлобуле (Q). Из рис. 6, а видно, что n не зависит от средней скорости полимеризации.

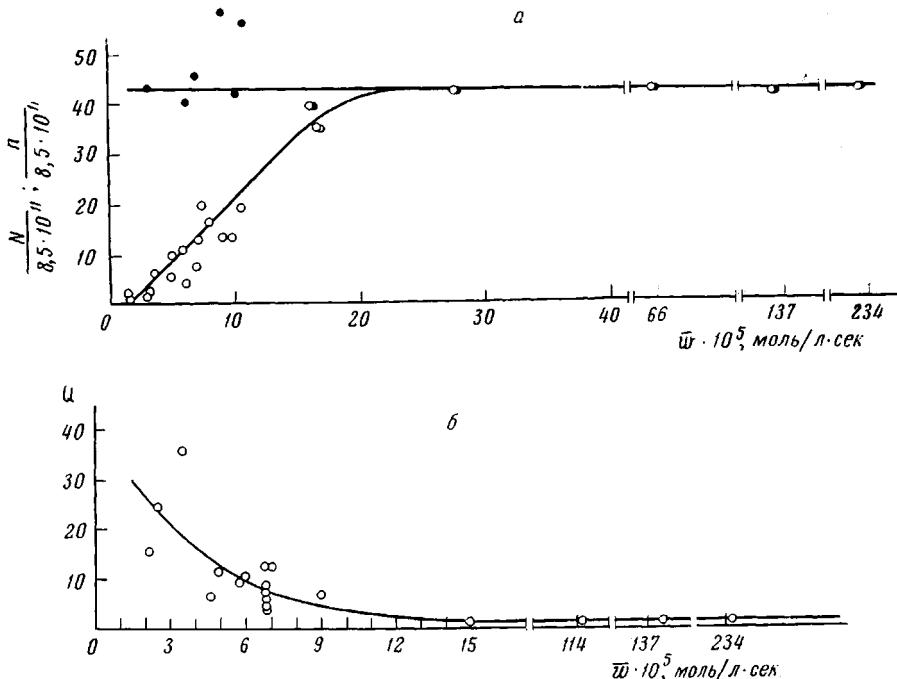


Рис. 6. Зависимость числа макроГлобул (N) и суммарного числа микроГлобул (n) в одном моле винилхлорида (а), а также числа микроГлобул (Q) в макроГлобуле (б) от средней скорости полимеризации (\bar{w}) для 10% конверсии:

кривые 1а (○) — N ; 2а (●) — n

Из приведенных данных следует, что средняя скорость полимеризации оказывает сильное влияние как на морфологию частиц образующегося полимера, так и на их число. Основными фактами, следующими из приведенных данных, можно считать: 1) постоянство числа макроГлобул на протяжении всего полимеризационного процесса; 2) постоянство числа микроГлобул в системе независимо от средней скорости полимеризации; 3) увеличение, а затем постоянство числа макроГлобул с возрастанием средней скорости полимеризации; 4) различие в морфологии макроГлобул в зависимости от средней скорости полимеризационного процесса.

Нам представляется возможным предположить следующий механизм выделения полимерной фазы при блочной полимеризации винилхлорида, более или менее полно объясняющий все наблюдаемые факты.

Рассмотрим реакционные системы 1, 2 и 3, отличающиеся средней скоростью полимеризации \bar{w}_1 , \bar{w}_2 , \bar{w}_3 , причем $\bar{w}_1 < \bar{w}_2 < \bar{w}_3$ (рис. 7). Начиная с нулевого момента времени в этих системах будет происходить накопление макромолекул. Пока их концентрация невелика, все они будут находиться в среде мономера в молекулярно-диспергированном состоянии, но по мере достижения какой-то критической концентрации выделяются в виде частичек новой полимерной (возможно, полимерно-мономерной) фазы [2]. Размер этих частиц определяется критическим размером зародышебразования. Если принять во внимание тот факт, что молекулярный вес

образующегося полимера уменьшается с увеличением скорости полимеризации [4], то, исходя из общих термодинамических принципов выделения твердой фазы из раствора, можно считать, что критический размер образующегося зародыша будет возрастать с переходом от системы 1 к системе 3 (рис. 7). Наряду с этим можно считать, что концентрация полимера в стадии молекулярно-диспергированного состояния будет увеличиваться с переходом от системы 1 к системе 3 из-за понижения молекулярного веса. На схеме

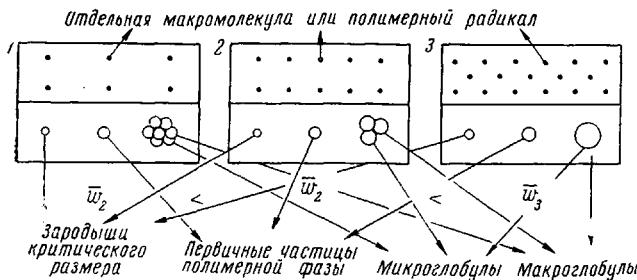


Рис. 7. Схема, объясняющая механизм образования и роста частиц полимерной фазы при гетерогенной полимеризации винилхлорида:

1, 2, 3 — номера реакционных систем; \bar{w}_1 , \bar{w}_2 , \bar{w}_3 — средние скорости полимеризации

макромолекулы в молекулярно-диспергированном состоянии изображены в виде точек в верхних прямоугольниках, их число в каждом прямоугольнике характеризует концентрацию макромолекул. Что произойдет с зародышами критических размеров после их возникновения? Вследствие теплового движения они будут перемещаться по объему, увеличиваясь в своей массе. Такие растущие зародыши в дальнейшем будем называть первичными частицами полимерной фазы. В данной работе мы не будем подробно обсуждать механизм увеличения массы первичных частиц, но заметим, что она может увеличиваться как за счет образования полимера внутри самих частиц, так и за счет присоединения полимера, образованного в объеме мономера. Частицы, перемещаясь по объему, будут сталкиваться между собой. Если скорость полимеризации низка, то за время до встречи первичные частицы не успеют дорастить до размеров агрегативно устойчивых единиц и будут слипаться. Возникнут агрегаты, которые по предложенной выше терминологии следует называть макроглобулами и которые будут уже агрегативно устойчивыми единицами. Такие агрегаты или макроглобулы на схеме (рис. 7) изображены в правой стороне нижних прямоугольников. Первичную частицу, попавшую в агрегат, по той же терминологии следует называть микроглобулой. Понятно, чем меньше средняя скорость полимеризации, тем в первичный состав макроглобул войдет большее число частиц меньших размеров, и наоборот (рис. 7, реакционные системы 1, 2). При очень больших скоростях полимеризации первичные частицы до встречи между собой успеют вырасти до размеров агрегативно устойчивых единиц и слипания не произойдет (рис. 7, реакционная система 3); макроглобулы будут состоять из единичных микроглобул. Различие в размерах зародышей полимерной фазы из-за молекулярного веса еще больше усугубит это явление.

Изложенный механизм образования и роста частиц полимерной фазы при блочной полимеризации винилхлорида объясняет все наблюдаемые факты. В действительности после достижения критической концентрации макромолекул, находящихся в молекулярно-диспергированном состоянии, к произвольному, но одному и тому же для всех систем времени (каким бы малым оно ни было) масса образованного полимера будет тем больше, чем выше номер системы. Масса критического зародыша из-за различий в молекулярных весах, как отмечалось выше, также будет возрастать с номером системы. Это может приводить к тому, что число зародышей в еди-

нице объема для разных систем будет одним и тем же. А поскольку это число и определит число первичных частиц и тем самым суммарное число макроГлобул, то последнее может не зависеть от скорости полимеризации (см. рис. 6). В зависимости от скорости полимеризации одно и то же число макроГлобул распределяется в разном количестве макроГлобул (рис. 6, а, участок кривой до точки, соответствующей критической области), причем, когда макроГлобулы распределяются поединично в макроГлобулах, т. е. каждая макроГлобула состоит из одной макроГлобулы (это имеет место при больших скоростях полимеризации), число макроГлобул уже не будет зависеть от скорости полимеризации (рис. 6, а, участок кривой до точки, соответствующей критической скорости). Поскольку на очень ранних стадиях полимеризации возникают макроГлобулы, являющиеся агрегативно и кинетически устойчивыми единицами, они в ходе всей дальнейшей полимеризации будут являться центрами выделения твердого полимера. Отсюда следует неизменяемость числа макроГлобул со степенью конверсии (см. рис. 2). Интересно обсудить последний факт для случая, когда условия полимеризации таковы, что в состав макроГлобул входит несколько макроГлобул. Из рис. 3 видно, что репликный метод позволяет заметить макроГлобулярное строение макроГлобул не с самых ранних степеней конверсии, хотя и по репликам, и по снимкам, сделанным на просвет, видно, что уже и на самых ранних стадиях полимеризации (см. рис. 3, а) контуры макроГлобул не являются достаточно круглыми, а сами макроГлобулы проявляют (по репликам) некоторую дискретность. Кроме того, число макроГлобул на самых ранних степенях конверсии совпадает с числом макроГлобул на более поздних степенях конверсии. Все это позволяет заключить, что уже на самых ранних стадиях полимеризации формируются макроГлобулы, состоящие из макроГлобул (они очень плохо разрешаются на электронно-микроскопических фотографиях), а затем все агрегаты растут, не подвергаясь разрушению. Геометрически такая схема оправдана, поскольку сферический агрегат, состоящий из сферических частиц, более или менее плотно упакованных между собой, и подвергнутый сращиванию в точках соприкоснования, не будет разрушаться, если каждая сферическая частичка будет увеличиваться в объеме с одной и той же скоростью.

Сохранение глобулярного характера составных частиц макроГлобулы при ее росте с незначительным исчезновением границ раздела между макроГлобулами, особенно при степенях конверсии до 20—30%, позволяет сделать заключение, что рост макроГлобулы идет преимущественно за счет образования полимера внутри самих макроГлобул. Если бы это было не так, и доля полимера, образованного в объеме мономера, была бы больше доли полимера, образующегося внутри частиц, то с увеличением степени конверсии макроГлобулы с поверхности должны были бы сильно «заплыть», но, как видно на рис. 3, этого не происходит.

В заключение авторы выражают признательность В. А. Кабанову за участие в обсуждении результатов.

Выходы

1. Проведено электронно-микроскопическое изучение влияния некоторых кинетических параметров полимеризации винилхлорида в массе на морфологию и число частиц полимерной фазы.

2. Показано, что основным фактором, влияющим на морфологию и число образующихся частиц, является средняя скорость полимерационного процесса. При высоких скоростях образуются частицы в виде единичных глобул, при низких — в виде агрегатов из глобулярных образований. С ростом средней скорости полимеризации число этих частиц сначала растет, а затем остается постоянным.

Поступила в редакцию
13 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
2. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., А9, 303, 1967.
3. А. И. Калинин, Е. М. Переплетчикова, И. А. Коршунов, Е. Н. Зильберман. Хим. пром-сть, 1, 27, 1966.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.

EFFECT OF SOME KINETIC PARAMETERS OF VINYLCHLORIDE POLYMERIZATION ON STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL FEATURES OF POLYVINYLCHLORIDE

D. N. Bort, V. G. Martinin, A. I. Kalinin, V. A. Kargin

Summary

By means of electron microscopy effects of temperature, initiator (azobisisobutyronitrile) concentration, conversion and polymerization rate on morphology and number of particles at heterogeneous vinylchloride polymerization have been investigated. The determining factor is average polymerization rate. At higher rates the particles are separate globules, at low the aggregates of globules. The number of particles firstly grows with polymerization rate and then remains unchanged.
