

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 4

УДК 678.743:678.01:53

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ЗЕРЕН СУСПЕНЗИОННОГО  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
С ПЛАСТИФИКАТОРОМ**

*В. Л. Балакирская, О. А. Пекарева, Б. П. Штаркман*

Зерна супензионного поливинилхлорида (ПВХ) представляют собой агломераты глобулярных образований диаметром 1—2 мк, характер пористости которых определяется, в конечном счете, площадью контакта между ними [1, 2]. В зависимости от условий полимеризации внутреннее строение зерен может изменяться от очень пористого до монолитного. Цель данного исследования — количественное изучение пористости зерен и ее влияния на взаимодействие супензионного ПВХ с пластификатором. Изучение этого вопроса дает представление о механизме взаимодействия порошкообразного ПВХ с пластификатором, что необходимо при выборе условий получения и переработки ПВХ с данной морфологией зерен.

**Методика эксперимента**

Морфологию зерен оценивали по удельному объему пор определенного размера. Удельный объем пор рассчитывали по данным определения пикнометрической плотности в метаноле, диоктилфталате и ртути. В зависимости от свойств жидкости она в разном объеме и с разной скоростью заполняет поры в зернах порошкообразного ПВХ [3]. Метанол проникает в наиболее тонкие поры по сравнению с двумя другими жидкостями. Диоктилфталат наиболее часто применяется в исследованиях и в промышленности в качестве пластификатора, поэтому определение объема пор, доступных для диоктилфталата, имеет практический интерес. Диоктилфталат заполняет менее узкие поры чем метанол. Плотность в ртути измеряли по методу Картона и Кэртиса [4]. Порошкообразный ПВХ вакуумировали в пикнометре и заливали под ва-

Таблица 1

**Свойства и удельный объем пор типичных промышленных образцов супензионного ПВХ**

Образец	Константа Фикенчера	Средний диаметр зерна, мк	Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>				Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г			
			в метаноле	в диоктилфталате	в ртути	вес упаковки	узких замкнутых	широких	межчастичных	
1	71,8	125	1,412	1,364	1,055	0,60	0,005	0,027	0,227	0,718
2	69,9	120	1,419	1,373	1,017	0,60	0,000	0,022	0,267	0,683
3	71,8	96	1,413	1,351	1,025	0,56	0,003	0,032	0,236	0,809
4	59,2	20	1,408	1,399	1,365	0,83	0,006	0,010	0,012	0,471
5	63,5	59	1,399	1,391	1,374	0,84	0,011	0,004	0,009	0,462
6	67,8	130	1,394	1,373	1,126	0,59	0,013	0,012	0,160	0,806
7	63,5	41	1,407	1,350	1,318	0,80	0,007	0,029	0,020	0,491
8	73,5	180	1,373	1,312	1,173	0,76	0,024	0,034	0,091	0,462

куумом ртутью. Уровень ртути измеряли под давлением, которое обеспечивало полное заполнение пространства между зернами. Было найдено, что давление обеспечивающее заполнение межчастичных пор в испытанных образцах, составляет 6 атм. Определяли вес утряски, который характеризует вес единицы объема насыпанного порошка после уплотнения в стандартных условиях [5]. Для исследования взяты промышленные марки ПВХ, разные по морфологии зерна. Их характеристики приведены в табл. 1.

### Экспериментальные данные

Поры, доступные диоктилфталату, были нами условно названы «широкими», в отличие от пор, которые доступны метанолу и названы «узкими». Ртуть имеет большое поверхностное напряжение, в силу чего она практически не проникает в поры внутри зерна. Исходя из этих предпосылок, были рассчитаны следующие объемы пор.

#### 1. Удельный объем «замкнутых пор» ( $\Pi_3$ )

$$\Pi_3 = \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{1.42}, \text{ см}^3/\text{г},$$

где  $\rho_m$  — пикнометрическая плотность в метаноле,  $\text{г}/\text{см}^3$ ; 1,42 — истинная плотность ПВХ, за которую мы принимаем плотность переосажденного промышленного образца, определенную в метаноле. При этом нами было показано, что в переосажденном порошке нет замкнутых для метанола пор [3].

#### 2. Удельный объем узких пор ( $\Pi_y$ )

$$\Pi_y = \frac{1}{\rho_d} - \frac{1}{\rho_m}, \text{ см}^3/\text{г},$$

где  $\rho_d$  — пикнометрическая плотность в диоктилфталате.

#### 3. Удельный объем широких пор ( $\Pi_{ш}$ )

$$\Pi_{ш} = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_d}, \text{ см}^3/\text{г},$$

где  $\rho_p$  — пикнометрическая плотность в ртути.

#### 4. Удельный объем межчастичных пор ( $\Pi_m$ )

$$\Pi_m = \frac{1}{\gamma_y} - \frac{1}{\rho_p}, \text{ см}^3/\text{г},$$

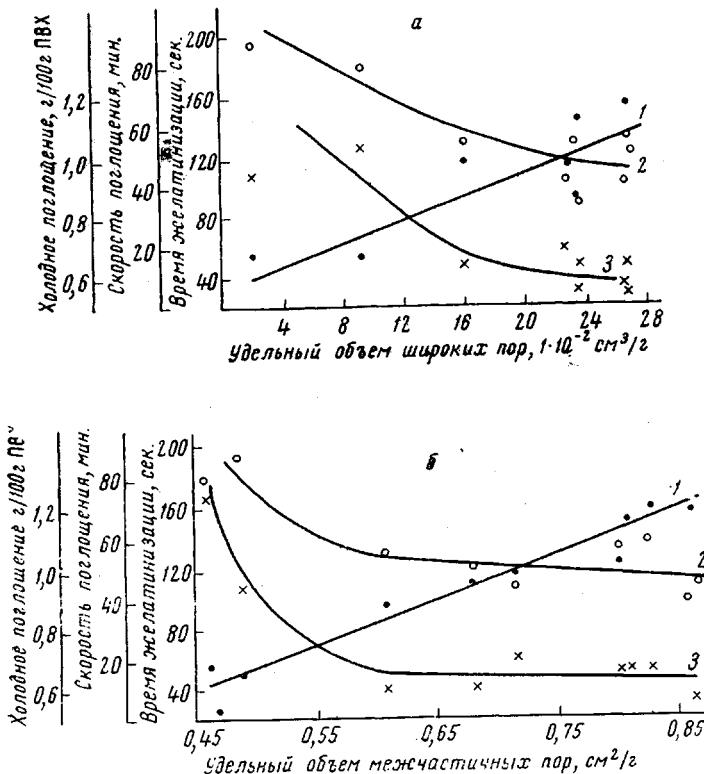
где  $\gamma_y$  — вес утряски порошка,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Удельные объемы пор некоторых типичных промышленных образцов суспензионного ПВХ приведены в табл. 1, из которой видно, что в образцах 1—3 объем замкнутых пор меньше, а объем широких и межчастичных пор больше, чем в остальных образцах. ПВХ с такими характеристиками мы относим к типу, который можно условно назвать «пористым». В образцах 4—5 объем пор всех четырех типов меньше, чем в других образцах. ПВХ с такими характеристиками мы относим к типу, который назван «монолитным». В образцах 6—8 сравнительно велик объем замкнутых и узких пор, а объем широких пор меньше, чем у первого типа, но больше, чем у второго. ПВХ с такими характеристиками был назван нами «морфологически» неоднородным, так как в нем наряду с пористыми имеются зерна с тонкими порами и монолитные зерна, что было показано также микроскопическими исследованиями [2].

Взаимодействие с пластификатором изучали путем измерения показателей, характеризующих разные стадии взаимодействия: 1) холодное поглощение пластификатора (ХПП) определяли как количество пластификатора, поглощаемое 1 г полимера до получения текучей смеси [6, 7, 9]; 2) скорость поглощения пластификатора определяли по времени прогревания смеси ПВХ — диоктилфталат при  $65^\circ$  до момента исчезновения пят-

на на фильтровальной бумаге при сдавливании смеси под нагрузкой [6]; 3) время желатинизации определяли как интервал времени от начала пластикации до максимального момента пластикации на пластограмме, полученной с помощью пластографа Брабендер [8].

Из зависимости ХПП, времени поглощения пластификатора и времени желатинизации от удельного объема широких и межчастичных пор для пористых и морфологически неоднородных образцов (рисунок) видно, что ХПП тем выше, чем больше объем широких и межчастичных пор. Скорость поглощения пластификатора уменьшается, а время желатинизации увеличивается с уменьшением удельного объема широких и межчастич-



Зависимость холодного поглощения пластификатора (1), времени поглощения пластификатора (2), времени желатинизации (3) от удельного объема широких (а) и межчастичных пор (б)

ных пор. Если значения удельного объема широких пор ниже 0,14—0,16  $\text{см}^3/\text{г}$ , а межчастичных пор ниже 0,5—0,6  $\text{см}^3/\text{г}$ , то способность полимера поглощать пластификатор резко уменьшается. В табл. 2 и 3 приведены удельные объемы замкнутых и узких пор и показатели взаимодействия с пластификатором пористых и монолитных образцов. Из табл. 2 видно, что между объемами замкнутых и узких пор и параметрами взаимодействия нет четкой взаимосвязи. Однако образцы, которые взаимодействуют с пластификатором с меньшей скоростью, чем другие (образцы 8 и 9), имеют несколько больший объем замкнутых и узких пор.

Из табл. 3 видно, что монолитные образцы имеют меньшее ХПП и медленнее поглощают диоктилфталат, чем пористые образцы, хотя время желатинизации для них такое же, как и для образцов с большим удельным объемом широких и межчастичных пор. Быстрая желатинизация наряду с низкой пористостью может быть объяснена меньшим диаметром зерен монолитных образцов. Как видно из табл. 1, средний диаметр зерен

Таблица 2

**Удельные объемы пор и показатели взаимодействия с пластификатором промышленных образцов ПВХ**

Образец, №	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г		ХПП, мл/г	Время поглощения пластификатора, мин.	Время желатинизации, сек.	Тип поливинилхлорида
	замкнутых	узких				
1	0	0,027	1,17	5	105	Пористый
2	0	0,022	0,94	10	120	То же
3	0,003	0,032	1,14	15	90	» »
4	0,005	0,027	0,97	20	105	» »
5	0,005	0,013	0,87	6	130	» »
6	0,008	0,021	1,19	15	135	Морфологический неоднородный
7	0,013	0,012	1,00	15	130	То же
8	0,016	0,019	0,68	45	195	» »
9	0,024	0,034	0,67	75	180	» »

Таблица 3

**Удельные объемы пор и показатели взаимодействия с пластификатором «монолитного» ПВХ**

Образец, №	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г				ХПП, мл/г	Время поглощения пластификатора, мин.	Время желатинизации, сек.
	замкнутых	узких	широких	межчастичных			
1	0,006	0,010	0,012	0,471	0,53	35	105
2	0,011	0,004	0,009	0,462	0,51	75	135

монолитных образцов (образцы 4 и 5) значительно меньше, чем пористых. Скорость поглощения пластификатора и желатинизации для образца 1 (табл. 3) больше, чем образца 2, что можно объяснить большим средним диаметром зерен образца 2.

#### Обсуждение результатов

Из ряда работ [9–11] следует, что в процессе взаимодействия порошкообразного суспензионного ПВХ с пластификатором следует различать, по крайней мере, три стадии: 1) проникновение пластификатора внутрь зерен по капиллярам (порам); 2) диффузия пластификатора в полимер; 3) энергетическое взаимодействие молекул пластификатора с участками макроцепей.

Вторая и третья стадии протекают, по-видимому, одновременно, т. е. по мере диффузии пластификатора он взаимодействует с активными участками макроцепей.

Наличие зависимости ХПП от удельного объема широких и межчастичных пор и отсутствие таковой от удельного объема узких и замкнутых пор показывает, что капиллярное впитывание пластификатора происходит в межчастичные и широкие поры. Узкие и замкнутые поры недоступны для пластификатора при нормальной температуре. Очевидно, что узкие и замкнутые поры имеют место в зернах, где контакт между глобулярными образованиями в зерне более тесен. В тех же зернах, где пространство между глобулярными образованиями больше, имеются широкие поры. Поэтому в зернах, где велик объем узких и замкнутых пор, пластификатор контактирует с агломератами глобул, а не с индивидуальными глобулами, как в зернах, где поры широкие. В последнем случае площадь кон-

такта полимера с пластификатором больше, чем в случае зерен с узкими порами. Известно, что скорость набухания прямо пропорциональна квадрату радиуса сферического образца [11]. В пористых зернах диффузия происходит через поверхность индивидуальных глобул, в то время как в зернах с тонкими порами она происходит через поверхность их агломератов и поэтому скорость диффузии меньше. В монолитных зернах пластификатор диффундирует через поверхность всего зерна и поэтому скорость набухания зависит от размеров зерна. Набухание глобул приводит к разрушению контакта между ними, если прочность контакта меньше напряжений, возникающих в месте контакта при набухании. Благодаря разрушению зерен поверхность контакта полимера с пластификатором растет. Отсюда следует, что при прочих равных условиях скорость набухания тем выше, чем меньше прочность зерен. Таким образом, механизм впитывания и набухания зависит от строения и свойств зерна. Он различен для пористых, монолитных зерен и зерен с большим объемом и тонких и замкнутых пор. Этим объясняются большие различия скорости процесса впитывания и диффузии пластификатора в ПВХ разной морфологии. Энергетическое взаимодействие молекул пластификатора с участками макроцепей зависит, в конечном счете, от молекулярных свойств полимера и пластификатора и не зависит от внутреннего строения зерен ПВХ. Однако общая скорость желатинизации определяется скоростью каждой из трех стадий, а также прочностью зерен, и поэтому для данной пары ПВХ — пластификатор скорость желатинизации пористых зерен тем выше, чем больше удельный объем широких и межчастичных пор, независимо от размера зерен. Скорость желатинизации монолитных зерен зависит от их размера, так как взаимодействие с пластификатором происходит через поверхность зерна в целом. Как вытекает из полученных данных, она выше для мелких зерен.

На основании этих особенностей взаимодействия ПВХ с пластификатором можно наметить два пути повышения скорости желатинизации: 1) создание полимера, состоящего из зерен с большим объемом широких и межчастичных пор, которые представляют собой малопрочные агломераты глобулярных образований; 2) создание полимера, состоящего из индивидуальных глобулярных образований. Второй путь на первый взгляд кажется более выгодным с точки зрения желатинизации ПВХ, так как даже в максимально пористых зернах существует контакт между глобулами, на разрушение которого требуется затрата энергии. Однако ряд технологических трудностей полимеризации, транспортировки и переработки мелких пылящих порошков делает более перспективным первый путь, так как получаемый полимер состоит из зерен значительно большего диаметра.

## Выводы

1. Найдена простая количественная оценка морфологических особенностей порошкообразного суспензионного поливинилхлорида по удельному объему пор определенного характера.

2. Морфологический тип суспензионного ПВХ определяется величиной удельного объема «замкнутых», «узких», «широких» и межчастичных пор.

3. Механизм набухания ПВХ в пластификаторе зависит от морфологии зерна. Диффузия пластификатора в «пористые» зерна происходит через поверхность индивидуальных глобул, составляющих зерно. В зернах с тонкими порами диффузия идет через поверхность агломератов глобулярных образований. «Монолитные» зерна набухают с поверхности зерна, как единого целого.

4. Скорость желатинизации порошкообразного ПВХ пористого типа и «морфологически неоднородного» тем выше, чем выше удельный объем

широких и межчастичных пор, и не зависит от размера зерен. Скорость желатинизации ПВХ «монолитного» типа тем выше, чем меньше средний диаметр зерна.

Союзный Государственный  
научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов  
и акрилатов

Поступила в редакцию  
15 VI 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
2. В. Л. Балакирская, Б. П. Штаркман, Коллоидн. ж., 27, 307, 1965.
3. В. Л. Балакирская, Б. П. Штаркман, Пленкообразование в полимерах, растворах и суспензиях, изд-во «Наука», 1966, стр. 128.
4. F. O. Carton, G. I. Gartis, Analyt. Chem., 35, 423, 1963.
5. В. Л. Балакирская, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, 1964, № 9, 62.
6. В. Л. Балакирская, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, 1966, № 1, 47.
7. К. Сирамашу, Кобунси, 6, 217, 1957.
8. L. T. Carleton, E. Mischuck, J. Appl. Polymer Sci., 8, 3, 1964.
9. A. Cittadini, R. Paolillo, Materie Plast., 26, 219, 1960.
10. В. Л. Балакирская, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, 1966, № 3, 11.
11. В. М. Васенин, Высокомолек. соед., 6, 623, 1964.

---

#### EFFECT OF MORPHOLOGY OF GRAINS OF SUSPENSION POLYVINYLCHLORIDE ON INTERACTION WITH PLASTICIZER

*V. L. Balakirekaya, O. A. Pekareva, B. P. Shtarkman*

#### Summary

Structure of grains of suspension PVC and its interaction with plasticizer have been studied. Simple morphological test on value of specific volume of pores of certain character has been found. PVC morphological types as determined with volume and character of pores are «porous» (big volume of «wide» and interparticle pores), «morphologically inhomogeneous» (bigger volume of «narrow» and «closed» pores than «wide» and interparticle ones), «monolith» (relatively small specific volume of all pores). Interaction with plasticizer has been studied on stages of capillar impregnation, swelling and gelatinization. Mechanism of swelling depends on morphology of grains. Diffusion of plasticizer into «porous» grains proceeds through surface of individual globules making up the grain into fine porous grains through surface of agglomerates of globules; monolith grains swell from the surface. The rate of gelatinization of «porous» and «morphologically inhomogeneous» PVC depends only on volume of pores and does not on dimensions of the grains, the one of «monolith» PVC is higher for smaller particles.

---