

чение, так как проницаемость порядка 10^{-8} достигается у эфиров с более объемными заместителями при меньшем γ . Возрастание коэффициентов P в ряду нитрат-, ацетат-, бензоат-, пропионатцеллюлоза, очевидно, объясняется уменьшением полярности кислотного остатка. Напротив, при замене эфирного радикала на более полярный кислородопроницаемость значительно понижается. Так, например, значение P цианэтиленцеллюлозы в 15 раз меньше, чем для этилцеллюлозы.

Большое значение имеет также форма алкильного радикала. Вытянутые остатки стеариновой кислоты, располагаясь вдоль целлюлозной цепи, ведут себя как своеобразный пластифицирующий агент и уже при $\gamma = 25$ значительно повышают проницаемость целлюлозы (эффект сравним с пластификацией гидратцеллюлозной пленки водянымиарами), в то же время введение достаточно объемных, но более компактных радикалов трифенилуксусной кислоты при такой же степени замещения никак не оказывается на скорости переноса кислорода в целлюлозе.

Известно также, что спшивание полимеров приводит к уменьшению их газопроницаемости. Образование поперечных мостичных связей между цепями аллилцеллюлозы при ультрафиолетовом облучении полимера делает его нерастворимым [6] и снижает кислородопроницаемость (табл. 1). Интересно отметить, что более длинные «мостики» диглицидного эфира оказывают противоположное действие.

Выводы

Проницаемость эфиров целлюлозы возрастает с увеличением степени замещения до определенного предела, зависящего от химической природы, объема и формы эфирного радикала.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
7 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Захаров, Диссертация, 1964; И. А. Захаров, В. Б. Александровский, Ж. прикл. спектроскопии, 1, 348, 1964; Ж. физ. химии, 40, 985, 1966; Т. В. Шакина, И. А. Захаров, В. Б. Александровский, Ж. прикл. химии, 41, 2812, 1968; Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технология, 1969, № 5, 683.
2. И. А. Захаров, В. Б. Александровский, Научно-техническая конференция Ленинградского технологического института им. Ленсовета, Исследования в области химии твердых веществ, 1969; И. А. Захаров, Т. В. Шакина, В. Б. Александровский, Высокомолек. соед., Б11, 831, 1969.
3. С. А. Рейтлингер, Успехи химии и технологии полимеров, сб. 3, Госхимиздат, 1960, стр. 184; Ж. прикл. химии, 12, 886, 1939; Ж. теорет. физики, 26, 2553, 1956; Успехи химии, 20, 213, 1951; Ж. органич. химии, 14, 420, 1944; Докл. АН СССР, 120, 343, 1958; Коллоидн. ж., 17, 387, 1955; 18, 707, 1956; 19, 624, 1957.
4. К. Роджерс. Растворимость и диффузия, сб. «Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений», изд-во «Мир», 1968, стр. 229.
5. P. Shläpfer, T. Audukowski, A. Bückowieski, Schweiz. Arch. angew. Wiss und Techn., 15, 299, 1949.
6. С. Н. Данилов, О. П. Козьмина, Ж. органич. химии, 18, 1825, 1948.

УДК 541.64:678.743:539.2

МОРФОЛОГИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В МАССЕ

Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, В. А. Каргин

В ряде предыдущих работ разбирался вопрос о характере надмолекулярных образований, возникающих непосредственно при гетерогенной свободно-радикальной полимеризации винилхлорида в массе [1—3]. Было показано, что полимер выделяется из мономера в виде глобуллярных

образований, морфология и концентрация которых определяются, главным образом, скоростью полимеризации [3]. Нам представлялось интересным изучить морфологические особенности полимера, выделяющегося при полимеризации в массе винилиденхлорида. Этот мономер, так же как и винилхлорид, причисляют к основным представителям мономеров, полимеризующихся по гетерогенному принципу [4], но, в отличие от поливинилхлорида, поливинилиденхлорид характеризуется большой склонностью к кристаллизации [5]. Важно было установить, как этот фактор отразится на морфологии надмолекулярных структур, возникающих при полимеризации.

Экспериментальная часть

Использовали полупромышленный реагент винилиденхлорида, дополнительно перегоняемый непосредственно перед полимеризацией. В качестве инициатора применяли α , α' -азоизобутиронитрил, подготовляемый к процессу полимеризации по способу, указанному ранее [3]. Полимеризацию в массе проводили в ампулах, емкостью 15 мл, и в дилатометрах емкостью 15 мл с диаметром капилляра $\sim 1,3$ мм. Мономер в реакционных сосудах освобождали от растворенного в нем кислорода вакуумированием с двукратным перемешиванием при температуре жидкого азота, после чего вакуумированный объем заполняли газообразным аргоном до атмосферного давления. Использование аргона обусловливалось тем, что в дилатометрах, подвергнутых только вакуумированию, в процессе полимеризации происходит разрыв столба жидкости в капилляре вследствие закипания мономера. Терmostатирование осуществляли с помощью ультратермостата с точностью до $0,1^\circ$. Полимеризацию проводили при 50° и концентрациях инициатора 0,1 и 0,001 моль/л.

Морфологию и дифракционные картины образующегося полимера наблюдали на электронных микроскопах Tesla BS 242 и УЭМВ-100 (дифракционные картины получали при ускоряющем напряжении 75 кв).

Электронно-микроскопическое препарирование проводили прямым методом и методом одноступенчатых платино-угольных реплик. Для измельчения дисперсной полимерной фазы использовали метод ультразвукового диспергирования. Диспергирование осуществляли на лабораторном ультразвуковом диспергаторе типа УЗДВ-2 на частоте 1 Мгц. Ультразвуковому воздействию подвергали реакционную массу (полимер — мономер) непосредственно после полимеризации. Для большей эффективности диспергирования реакционную массу разбавляли мономером.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Уже на самых ранних стадиях полимеризационного процесса (конверсия 0,1%) препарат, полученный нанесением полимеризующейся массы на угольную подложку с последующим испарением мономера, дает электронно-микроскопическую картину, изображенную на рис. 1.

Наряду с глобулярными образованиями диаметром $\sim 0,3$ мк на подложках постоянно присутствуют довольно протяженные (линейные размеры 5—20 мк) образования неопределенной формы. Из фотографий видно, что толщина этих образований неодинакова по их протяженности и в некоторых участках составляет меньше 0,1 мк, поскольку эти участки пробиваются электронным пучком. Глобулярные образования размещаются на подложке как изолированно от образований неопределенной формы (рис. 1, а), так и вместе с ними, как бы погрузившись в их массу (рис. 1, б).

Оба морфологических типа полимерных структур можно разделить, используя некоторые различия в скорости их оседания в среде мономера. Глобулярные образования, остающиеся в верхних слоях разделяемой реакционной массы (для приостановления полимеризации реакционную массу охлаждали в смеси углекислоты с ацетоном, имеющей температуру -78°), удается хорошо наблюдать в электронном микроскопе (см. рис. 2), причем видно, что на ранних стадиях полимеризации (до 2% конверсии) глобулярные образования растут с увеличением степени конверсии.

Какова же физическая природа бесформенных структурных образований, всегда сопутствующих глобулам, в образующемся полимере? Только

после их ультразвукового диспергирования и последующего контрастирования платиной в результате прямого электронно-микроскопического наблюдения и дифракционных съемок мы установили, что эти образования следует считать полимерными кристаллами пластиинчатого типа (рис. 3). В большинстве случаев пластиинчатое строение кристаллов проявляется только на краях образований (рис. 3, б). Ближе к центру пластиинчатая морфология этих образований, наблюдавшихся прямым методом, уже не проявляется. Это связано, вероятно, с тем, что в этих местах пластины наслойены друг на друга, возможно, сильно деформированы и скру-

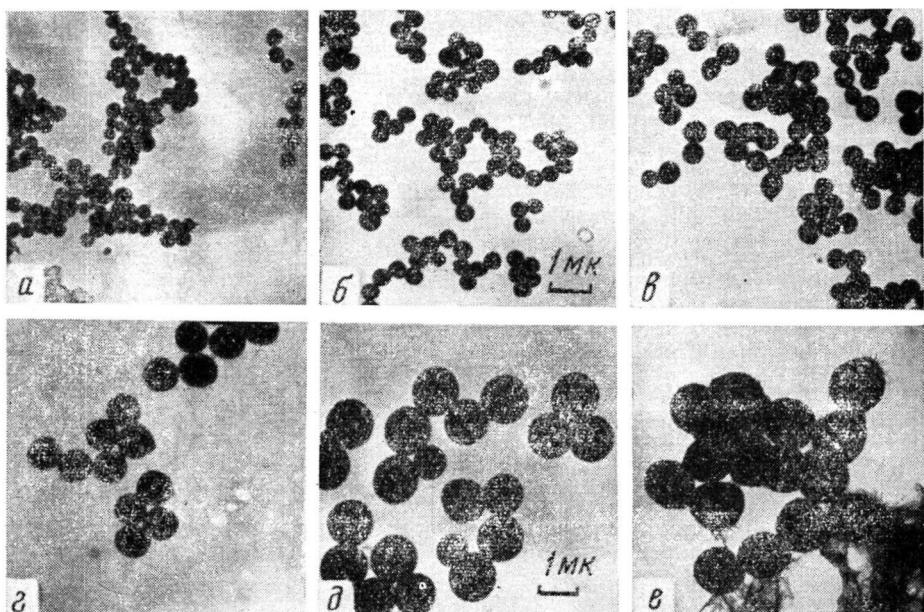


Рис. 2. Глобулярные образования полимеризата винилиденхлорида, соответствующие разной конверсии:

a, б — 0,3%; в, г — 0,6%; д, е — 1,2%; концентрация инициатора: а, в, д — 0,1, г, е — 0,001 моль/л

чены, как в случае кристаллов поливинилхлорида [6], и, таким образом, эти участки просто не просвечиваются электронным пучком. Реплики же с подобных участков проявляют их пластиинчатое строение (рис. 3, в).

Межплоскостные расстояния, определенные из дифракционных картин, оказались равными 5,64; 5,25; 2,85; 2,48; 2,12 Å. Сопоставление их значений с значениями межплоскостных расстояний для поливинилиденхлорида, приведенных ранее [5], показывает, что на электронограммах присутствуют только $h0l$ рефлексы. Это свидетельствует о том, что оси макромолекул перпендикулярны пластиинам кристаллов.

Таким образом, при полимеризации винилиденхлорида в массе возникает полимер и в дальнейшем выделяется в виде двух типов структурных образований — глобулярного и пластиинчатых кристаллов.

Пока мы не можем однозначно судить о принципах, управляющих разделением макромолекул, образующихся в процессе полимеризации, по типам наблюдавшихся структур. Однако можно предположить, что разделение должно обуславливаться следующими факторами, действующими самостоятельно или совместно: 1) микроструктура образующихся при полимеризации молекул, 2) линейность или разветвленность макромолекулярных цепей, 3) молекулярный вес, 4) принцип статистического рас-

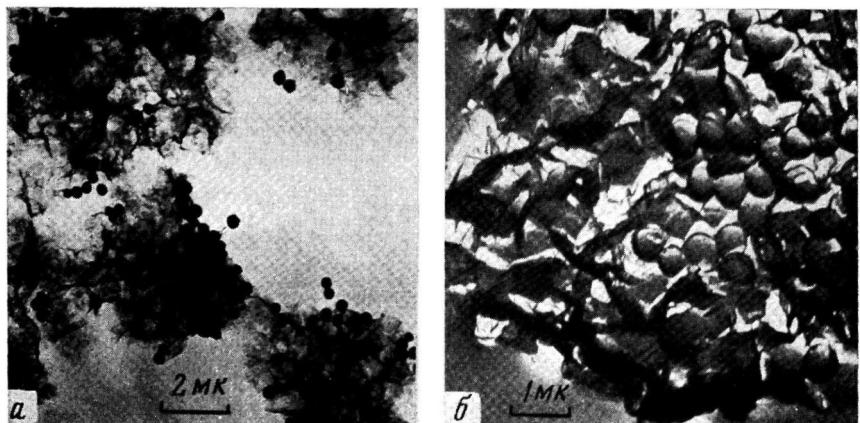


Рис. 1. Электронно-микроскопические картины надмолекулярных образований поливинилиденхлорида, возникающих непосредственно при полимеризации:
а — прямое изображение; б — реплика

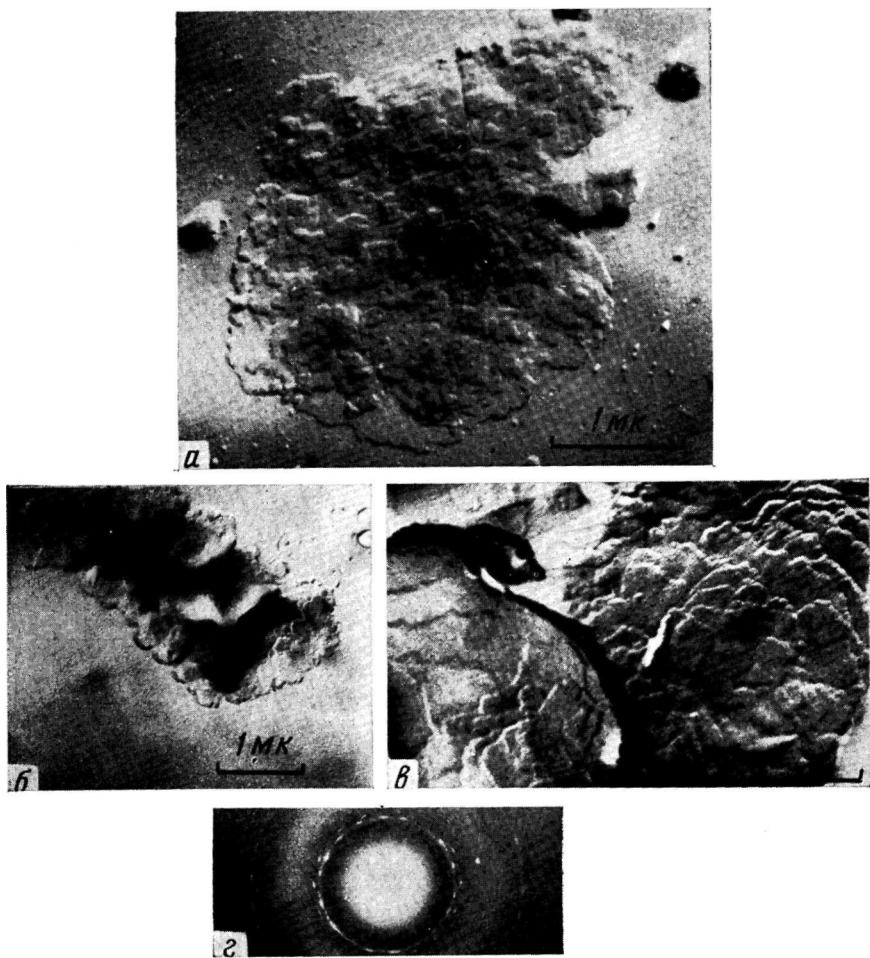


Рис. 3. Электронно-микроскопические картины кристаллических образований поливинилиденхлорида:
а — пластинчатый кристалл; б — сочетание пластинчатых кристаллов; в — реплика с кристаллов; г — микродифракция с кристалла поливинилиденхлорида

пределения образующихся макромолекул независимо от факторов, перечисленных в первых трех пунктах.

Важно отметить, что для блочной инициированной полимеризации винилиденхлорида с самого начала процесса обнаруживается автоускорение [7, 8]. В своих опытах мы также наблюдали автоускорение (рис. 4). Существует известная точка зрения [4], что автоускорение в процессах гетерогенной полимеризации обусловлено, главным образом, возникновением в системе твердого полимера, морфология структуры которого в большинстве работ не рассматривается.

В связи с тем, что мы обнаружили два морфологических типа полимера, выделяющегося в процессе блочной полимеризации винилиденхлорида, интересно было обсудить роль структурных образований обоих типов в явлении автокатализа. Нам представляется, что основную роль в явлении автоускорения играет твердый полимер в виде глобулярных образований, образующийся в процессе полимеризации. К такому предположению мы пришли по следующим причинам. Мы полагаем, что наличие твердой фазы при гетерогенных процессах полимеризации еще не является достаточным условием возникновения автоускорения. Необходимо, чтобы твердая фаза в большей или меньшей степени набухала в мономере. Кристаллы же поливинилиденхлорида, возникающие в ходе полимеризации, вообще не подвержены набуханию в мономере, или подвержены в значительно меньшей степени, чем глобулярные образования.

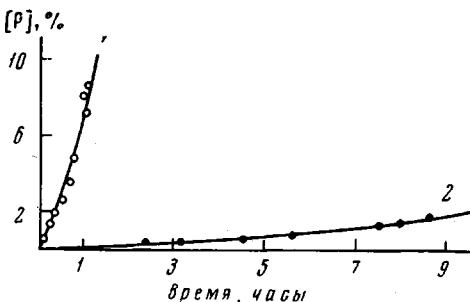


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации винилиденхлорида в массе. Температура полимеризации 50°. Концентрация инициатора: 1 — 0,1; 2 — 0,001 моль/л

Выводы

Изучена морфология надмолекулярных образований, возникающих непосредственно при полимеризации винилиденхлорида в массе. Установлено, что полимерная фаза возникает и развивается в виде двух типов структурных образований — глобул и пластинчатых кристаллов.

Поступила в редакцию
10 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
- Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 303, 1967.
- Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 2574, 1968.
- К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженинс, П. Оньюн. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
- С. Нарита, Кобунси Караку, 16, 737, 1969.
- Д. Н. Борт, В. И. Зегельман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1292, 1968.
- L. Macháček, Chem. listy, 49, 1448, 1955.
- W. I. Bengough, R. G. Norrish. Proc. Roy Soc., A218, 149, 1953.