

## Выводы

1. Установлено, что при полимеризации бутадиена под действием кобальтовых катализаторов этилен входит в полимерную цепь в течение всего процесса полимеризации в количестве 1—2 моля на моль полимера.

2. Введение этилена уменьшает число концевых сопряженных связей в полибутадиене.

3. На модельной системе  $\pi$ -кротилнильхлорид — этилен показано направление реакций передачи кинетической цепи под действием этилена.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
23 IV 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Longiava, R. Castelli, M. Ferraris, Chimica e Industria, 44, 725, 1962.
2. M. Dubini, C. Longiava, R. Castelli, Chemica e Industria, 45, 923, 1963.
3. U. Zuchoval et al., Chem. průmysl., 15, 606, 1965.
4. В. А. Гречановский, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, Д. Е. Стерензат, Е. К. Хренникова, Докл. АН СССР, 144, 792, 1962.
5. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Е. Г. Эренбург, Makromolek. Chem., 94, 268, 1966.

УДК 541.64:678.743

## К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЫ ПА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ

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

*В. А. Карагин*

Несмотря на то, что кинетика свободно-радикальной полимеризации винилхлорида детально изучалась многими авторами и были предложены различные модели механизма полимеризации винилхлорида в массе [1—13], до сих пор не выяснено, что является определяющим в увеличении скорости гетерогенной полимеризации винилхлорида. Анализ литературных данных позволил выявить две противоположные точки зрения на природу автокатализа. Одна из них — теория иммобилизированной поверхности — предполагает определяющим в повышении скорости с увеличением конверсии возвращение поверхности образующего новую фазу полимера [1]; другая — окклюзионная теория — возрастание массы полимера [7]. Предпринятая в работе [9] попытка устранить противоречивость двух точек зрения на объяснение специфики гетерогенной полимеризации винилхлорида свелась к тому, что авторы, трактуя вопрос о приращении скорости с позиций окклюзионной теории, полагают, что возрастание скорости пропорционально суммарному объему тонкого поверхностного слоя образующихся частиц полимерной фазы. Из последнего следует, что основное увеличение массы полимера, образующегося в ходе гетерогенного процесса полимеризации, происходит в поверхностном слое, в то время как внутренняя часть полимерных частиц не участвует в полимеризационном процессе. Такое объяснение специфики выделения полимерной фазы в ходе гетерогенной полимеризации винилхлорида, на наш взгляд, не может быть признано правильным, а противоречивость поставленной проблемы — окончательно устранимой.

Разрешению поставленных вопросов должно способствовать, наряду с выяснением химизма процесса, изучение таких физических характеристик полимерной фазы, выделяющейся непосредственно в ходе гетерогенной полимеризации, как набухание полимерных частиц, их концентрация, морфологическая структура и способность к агрегированию.

Основываясь на установленных нами ранее представлениях о морфологии поливинилхлорида и ее зависимости от кинетических параметров полимеризации [14—16], представилось возможным путем непосредственного измерения суммарной поверхности выделяющейся в ходе гетерогенного процесса полимерной фазы выяснить ее влияние на скорость процесса.

### Экспериментальная часть

Кинетику инициированной  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изобутиронитрилом полимеризации винилхлорида в массе изучали дилатометрическим методом [15]. О морфологии образующихся полимерных частиц и величине их поверхности судили по электронно-микроскопическим данным [14, 15].

Для выяснения влияния величины поверхности частиц полимера на скорость полимеризации подготавливали несколько полимеризационных систем, характеризующихся одной и той же конверсией (массой полимера), но разными суммарными поверхностями полимерной фазы. Это осуществляли тем, что полимеризацию начинали при 20, 40 или 60°, и переноса дилатометры в другой термостат по достижении одинаковой конверсии, продолжали ее либо при 40, либо при 60°. При таких изменениях режима полимеризации морфология и число полимерных частиц, а следовательно, и их суммарная поверхность определялись не теми условиями, при которых продолжалась полимеризация, а теми, при которых она начиналась [16].

Характеристика применявшегося винилхлорида приведена в [17].  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-Изобутиронитрил, очищенный трехкратным переосаждением водой из метанола и высущенный в вакууме при комнатной температуре, имел т. пл. 102°.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (кривая а) представлены кинетические кривые конверсия — время инициированной  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-бутиронитрилом полимеризации винилхлорида в массе при 40°; 2 — соответствует полимеризации, проводимой с самого начала при постоянной температуре (40°); 1, 3 — полимеризационным процессам, начатым при 20 и 60°, доведенным до конверсии 1,5% и продолженным при 40°. Количество растущих полимерных частиц в 1 л мономера во всех случаях было различным и составляло, соответственно,  $13,6 \cdot 10^{13}$ ,  $1,78 \cdot 10^{13}$  и  $49,8 \cdot 10^{13}$ , а суммарная поверхность полимерной фазы для конверсии 1,5% была равна  $10,09 \cdot 10^6$ ,  $5,84 \cdot 10^6$  и  $17,03 \cdot 10^6 \text{ см}^2$  соответственно.

На рис. 1 (кривая б) изображены кинетические кривые инициированной  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изобутиронитрилом полимеризации винилхлорида в массе при 60°; 3 — соответствует полимеризации, протекающей с самого начала при постоянной температуре (60°). 1, 2 — соответствуют полимеризационным процессам, начатым при 20 и 40°, доведенным до конверсии 1,50% и продолженным при 60°. Количество частиц в 1 л мономера составляло  $47,5 \cdot 10^{13}$ ,  $1,70 \cdot 10^{13}$  и  $13,0 \cdot 10^{13}$ , а суммарная поверхность для конверсии 1,50% равна  $16,23 \cdot 10^6$ ,  $5,56 \cdot 10^6$  и  $9,62 \cdot 10^6 \text{ см}^2$  соответственно.

Как видно, несмотря на то, что полимеризационные системы при одной и той же массе полимера характеризуются различной суммарной поверхностью полимерной фазы, их кинетические кривые совпадают и имеют обычный автокатализический характер. Используя тот факт, что концентрация полимерных частиц не изменяется с глубиной превращения [14, 15], можно подсчитать суммарную поверхность выделяющейся полимерной фазы для любой степени конверсии. Проследим за изменением мгновенной скорости полимеризации винилхлорида в массе в зависимости от суммарной поверхности растущих полимерных частиц. Эту зависимость иллюстрирует рис. 2, из которого видно, что мгновенная скорость полимеризации нелинейно возрастает с увеличением суммарной поверхности полимерных частиц для процессов, протекающих с низкими средними скоростями полимеризации (40°, рис. 2, а) и имеют линейный ход для процессов, протекающих с высокими скоростями (60°, рис. 2, б). Из рис. 2 также видно, что одним и тем же приращениям скорости соответствуют различ-

ные приращения поверхности полимерных частиц. Так, при проведении полимеризации с самого начала при  $40^\circ$  (рис. 2, а) увеличению скорости на 30% (от  $7,50 \cdot 10^{-6}$  до  $9,75 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>) соответствует увеличение площади поверхности частиц в 1 л супензии, равное  $(30,5 - 13,5) \cdot 10^6 = 17,0 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>. Однако, если начать полимеризацию при  $60^\circ$  и, по достижении конверсии 1,5%, продолжить ее при  $40^\circ$ , то тому же возрастанию

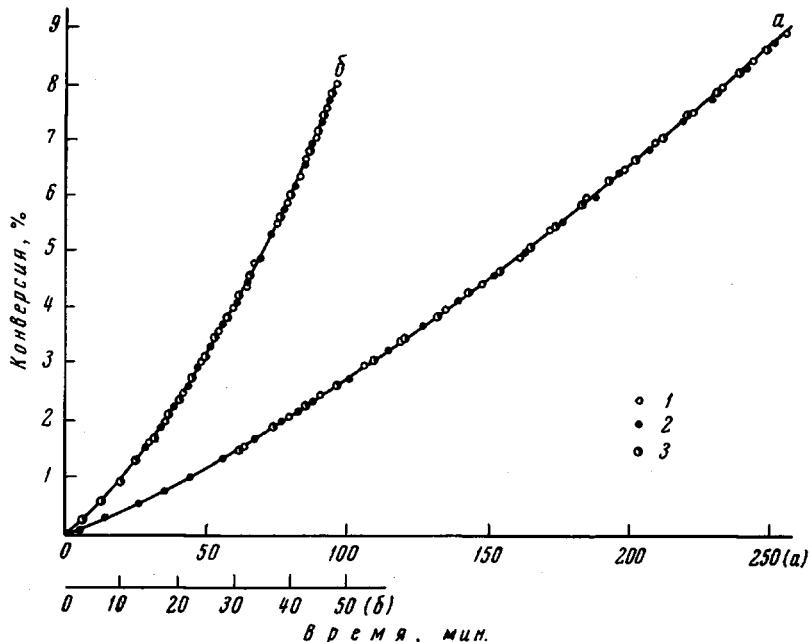


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации винилхлорида в массе  
Начало полимеризации: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60°. Продолжение полимеризации  
(после 1,5%-ной конверсии) — при  $40^\circ$  (а) и  $60^\circ$  (б); концентрация азо-бис-изобути-  
ронитрила 0,01 моль/л

скорости соответствует увеличение поверхности на  $26,3 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>. Если же начать полимеризацию при  $20^\circ$  и, доведя ее до конверсии 1,5%, продолжить при  $40^\circ$ , то приращение поверхности составляет  $8,5 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>. Аналогичное явление наблюдается и при проведении полимеризации при  $60^\circ$ .

Таким образом, рассмотренные экспериментальные результаты наглядно демонстрируют тот факт, что приращение поверхности в ходе гетерогенной полимеризации винилхлорида не может являться критерием, определяющим автоускорение. В самом деле, если предположить, что возрастание скорости, связанное с увеличением суммарной площади поверхности образующегося полимера, обусловлено увеличением концентрации малоподвижных радикалов, закрепляющихся на поверхности частиц либо в результате передачи цепи через молекулы полимера [1], либо путем «прилипания» к поверхности частиц макрорадикалов, образовавшихся в объеме мономера [12], то скорость увеличения площади поверхности полимера должна определить величину автоускорения. Однако в действительности этого не происходит.

Процесс гетерогенной полимеризации винилхлорида, по мнению некоторых авторов [1, 11], описывается уравнением  $w = w_0(1 + kC^{1/3})$ , где  $w_0$  — начальная скорость полимеризации,  $k$  — константа,  $C$  — конверсия. Это уравнение предполагает пропорциональность скорости массе образующегося полимера в степени  $2/3$ , или, при постоянных  $k$ , поверхности образующейся полимерной фазы. Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что мгновенная скорость полимеризации только при высоких средних скоростях пропорциональна поверхности (рис. 2, б),

в остальных случаях (рис. 2, а) линейной зависимости не наблюдается. Из этого факта следует, что показатель степени у  $C$  также не указывает на определяющую роль поверхности в увеличении скорости полимеризации и изменяется в зависимости от условий проведения процесса. Этот факт согласуется с наблюдениями Котмана с сотр. [12], которые предложили вместо показателя  $2/3$  использовать параметр  $\alpha$ , зависящий от кон-

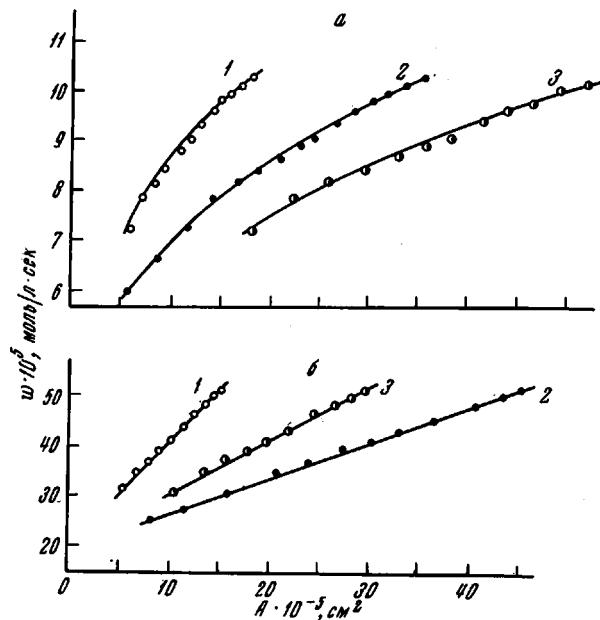


Рис. 2. Зависимость мгновенной скорости полимеризации винилхлорида ( $w$ ) от суммарной площади поверхности ( $S$ ) полимерных частиц в 1 л супензии ( $A$ ). Обозначения см. рис. 1

крайних условий полимеризации. Однако можно считать вполне допустимым, что с изменением условий полимеризации может изменяться обобщенный параметр  $k$  вследствие изменения констант скоростей элементарных стадий полимеризации винилхлорида в массе, в то время как показатель степени при концентрации полимера будет оставаться неизменным и равным единице. В этом случае изменение скорости будет пропорционально изменению массы образующегося полимера. Подобная зависимость была установлена Таламини с сотр. [10, 13], которые рассматривают полимеризацию винилхлорида как процесс, протекающий в двух фазах: в концентрированной (полимер, набухший в собственном мономере) и в разбавленной (мономер, содержащий небольшое количество растворенного в нем полимера). Рассматриваемая в [10, 13] модель механизма полимеризации хорошо согласуется с нашими наблюдениями полимерной фазы, выделяющейся в ходе гетерогенной полимеризации винилхлорида.

### Выводы

Изучена зависимость между скоростью полимеризации винилхлорида в массе и суммарной поверхностью полимерных частиц, образующихся в ходе полимеризации. Показано, что критерием, определяющим скорость процесса, является не поверхность частиц полимерной фазы, а масса образующегося полимера.

Поступила в редакцию  
24 IV 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. I. Bengough, R. G. W. Norgish, Proc. Roy. Soc., A200, 310, 1950.
2. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 823, 1951.
3. E. I. Arlman, W. M. Wagner, J. Polymer Sci., 9, 581, 1951.
4. A. Schindler, J. W. Breitenbach, Ricerca scient., 25, 34, 1955.
5. F. Danusso, Ricerca scient., 25, 46, 1955.
6. M. Magat, J. Polymer Sci., 19, 583, 1956.
7. К. Бемфорд, Н. Барб, А. Джекинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
8. M. Ryska, M. Kolynski, D. Lim, International Symposium of Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, Preprint 104.
9. H. S. Mickley, A. S. Michaels, A. L. Moog, J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.
10. G. Talamini, J. Polymer Sci., 4, A-2, 535, 1966.
11. В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 8, 1174, 1966.
12. J. D. Cottman, M. F. Gonzalez, G. C. Claver, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1137, 1967.
13. A. Grosato-Agnaldi, G. Talamini, G. Vidotto, Makromolek. Chem., 111, 123, 1968.
14. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
15. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 2575, 1968.
16. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 1080, 1968.
17. А. И. Калинин, Е. М. Переплетчикова, И. А. Коршунов, Е. Н. Зильберман, Химич. пром-сть, 1966, № 1, 27.

УДК 678.41:539.22:541.183

## ОБ АНИЗОТРОПИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННОГО КАУЧУКОПОДОБНОГО ПОЛИМЕРА

*Г. М. Бартенев, Л. А. Акопян*

До сих пор известны лишь измерения поверхностного натяжения полимеров в исходном, неориентированном состоянии [1, 2]. Влияние молекулярной ориентации на эту важнейшую физико-химическую величину, насколько нам известно, не изучалось. В работе исследован спицый бутадиенитрильный сополимер СКН-18.

Определение поверхностного натяжения полимера проводили методом Зисмана [1]. Этот метод заключается в нахождении зависимости между косинусом краевого угла смачивания  $\theta$  ряда нейтральных жидкостей и их свободной поверхностной энергией. При экстраполяции линейной зависимости до пересечения с горизонталью  $\cos \theta = 1$  определяется величина, называемая Зисманом критическим поверхностным натяжением (КПН) смачивания твердого тела. Эта величина, как показал Вольфрам [2], близка к поверхностному натяжению твердого тела.

Полоски полимера (размером  $50 \times 15 \times 2$  мм) одноосно деформировали при температуре  $20^\circ$ . Через 24 часа после деформирования, когда релаксация структуры, в основном, завершена, на поверхность полимера наносили капли смачивающей жидкости и фотографировали их в различных ракурсах. Использовали следующие жидкости: трикрезилфосфат, бромнафталин, этиленгликоль, формамид, глицерин. Значения  $\cos \theta$  являются средними из пяти независимых определений на разных образцах.

При изучении смачивания одноосно ориентированного полимера нами был обнаружен эффект анизотропии смачивания, который заключался в следующем. После установления равновесия (15–20 сек.) капля жидкости принимала в плане приблизительно форму эллипса, причем угол между его большой осью и направлением деформации был равен нулю. Эффект