

характер бинодалей, вероятно, связан с зависимостью КТС от молекулярного веса (поскольку образец нефракционированный, его молекулярно-весовое распределение может быть достаточно широким), но некоторое снижение кривизны, возможно, может быть отнесено и за счет большой скелетной жесткости.

Из предварительных опытов можно заключить, что скелетная жесткость является фактором, существенно снижающим НКТС. Однако необходимы опыты для образцов с узкими молекулярно-весовыми распределениями и различными молекулярными весами.

Приносим благодарность К. А. Андрианову за предоставление образцов.

### Выводы

1. Получены нижние критические температуры смешения циклонинейного фенилсилоxсана в метиленхлориде, хлороформе, бензоле.

2. Показано, что в случае циклонинейного фенилсилоxсана  $\Delta T$  разница между критической температурой растворителя и нижней критической температурой смешения полимера данного молекулярного веса значительно больше, чем для гибкого полидиметилсилоxсана примерно того же молекулярного веса.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1959.
2. C. H. Baker, W. B. Brown, G. Gee, J. S. Rowlinson, D. Stuble, R. E. Jeandon, Polymer, 3, 215, 1962.
3. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 161, 1965.
4. D. Patterson, G. Delmas, J. Somcunsky, Polymer, 8, 503, 1967.
5. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б10, 347, 1968.
6. J. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions, Amsterdam, 1957.
7. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охриденко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомина, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.

УДК 541.64:620.183:678.743

## ВЛИЯНИЕ МОНОМЕРОРАСТВОРИМОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛИМЕРА

*Е. П. Шварев, З. С. Захарова, Д. Н. Борт*

В работах [1, 2] показано, что морфология полимера, образующегося при полимеризации винилхлорида (ВХ) в массе, определяется средней скоростью полимеризации. Авторы объясняют обнаруженную закономерность различием условий образования и роста частиц новой фазы на самых ранних стадиях процесса полимеризации. В то же время известно, что на размеры и морфологию образований новой полимерной фазы можно воздействовать путем введения в систему поверхностно-активных веществ. Такая возможность была показана, например, при формировании и росте кристаллов из растворов полимеров [3, 4].

Нам казалось интересным выяснить влияние растворимых в ВХ поверхностно-активных веществ на морфологию образующегося полимера.

## Экспериментальная часть

Полимеризацию ВХ проводили в ампулах емкостью 10 мл. Кинетику блочной полимеризации изучали дилатометрическим методом с использованием дилатометров емкостью ~ 3 мл и диаметром капилляра ~ 1,8 мм. Перед опытом мономер освобождали от растворенного в нем кислорода воздуха многократным вакуумированием в условиях кипения мономера и двукратной его переконденсацией. Полимеризацию проводили в термостате при  $53 \pm 0,05^\circ$ . Для полимеризации использовали ВХ, содержащий ацетальдегида не более  $5 \cdot 10^{-4}$ , ацетилена не более  $5 \cdot 10^{-5}$  вес. %. В качестве инициатора применяли перекись лаурила в количестве 0,7 вес. %, а в качестве мономерообразующего поверхностно-активного вещества — монолаурат сорбита (МЛС).

Пористость полимера оценивали по пикнотрической плотности его в метаноле и диоктилфталате (ДОФ), а также по количеству ДОФ, поглощенного полимером при  $30^\circ$  в течение 24 час.

Морфологию поливинилхлорида (ПВХ) оценивали по электронно-микроскопическим фотографиям реплик с изломов блоков [6, 7].

Число первичных полимерных частиц в расчете на моль мономера находили способом, описанным в [1].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведена кинетика полимеризации ВХ в присутствии МЛС и без него. Как видно из рисунка, введение поверхностно-активного вещества не изменяет скорости полимеризации по сравнению с чистым ВХ. Однако, как следует из данных, приведенных в таблице, в присутствии МЛС резко изменяется пористость полученного ПВХ, проявляющаяся в снижении плотности полимера в ДОФ и уменьшении поглощения этого пластификатора [5]. В то же время плотность ПВХ, определенная в метаноле, практически не изменяется. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что введение в полимеризационную рецептуру МЛС способствует увеличению доли узких пор, не доступных ДОФ. Уменьшение размера пор можно объяснить уменьшением размеров макроглобул, являющихся основными структурными элементами блочного ПВХ, или повышением плотности их упаковки.

### Влияние монолауранта сорбита на пористость поливинилхлорида

МЛС вес. %	Плотность при конверсии ВХ 65%, г/см <sup>3</sup>		Поглощение ДОФ (вес. % к ПВХ) при конверсии ВХ	
	в метаноле	в ДОФ	45%	93%
0	1,416	1,356	53	12,1
0,2	1,411	1,273	39	8,8
0,5	1,408	1,167	20	6,2

Как показали электронно-микроскопические исследования ПВХ, имеют место оба явления (рис. 2). В присутствии МЛС размер глобулярных образований резко уменьшается, вместе с тем увеличивается компактность их упаковки (рис. 2, б, в); последняя повышается с увеличением количества МЛС, что заметно по увеличению сросшихся межглобулярных областей (рис. 2, в). Уменьшение размера глобулярных образований ПВХ в присутствии МЛС может быть связано только с увеличением числа первичных макроглобул на ранних стадиях полимеризации, что, в свою очередь, возможно лишь при повышении их агрегативной устойчивости. Число

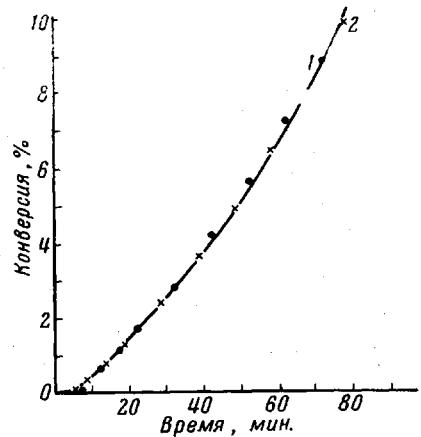


Рис. 1. Кинетика полимеризации винилхлорида в массе в присутствии монолауранта сорбита (1) и без него (2)

полимерных частиц в расчете на моль мономера для случая, когда в системе нет добавки МЛС, и при средней скорости полимеризации  $28,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек, получилось равным  $25,4 \cdot 10^{12}$ , что примерно соответствует данным, приведенным в работе [1]. При введении в систему 0,2 вес. % МЛС число первичных полимерных частиц на моль мономера

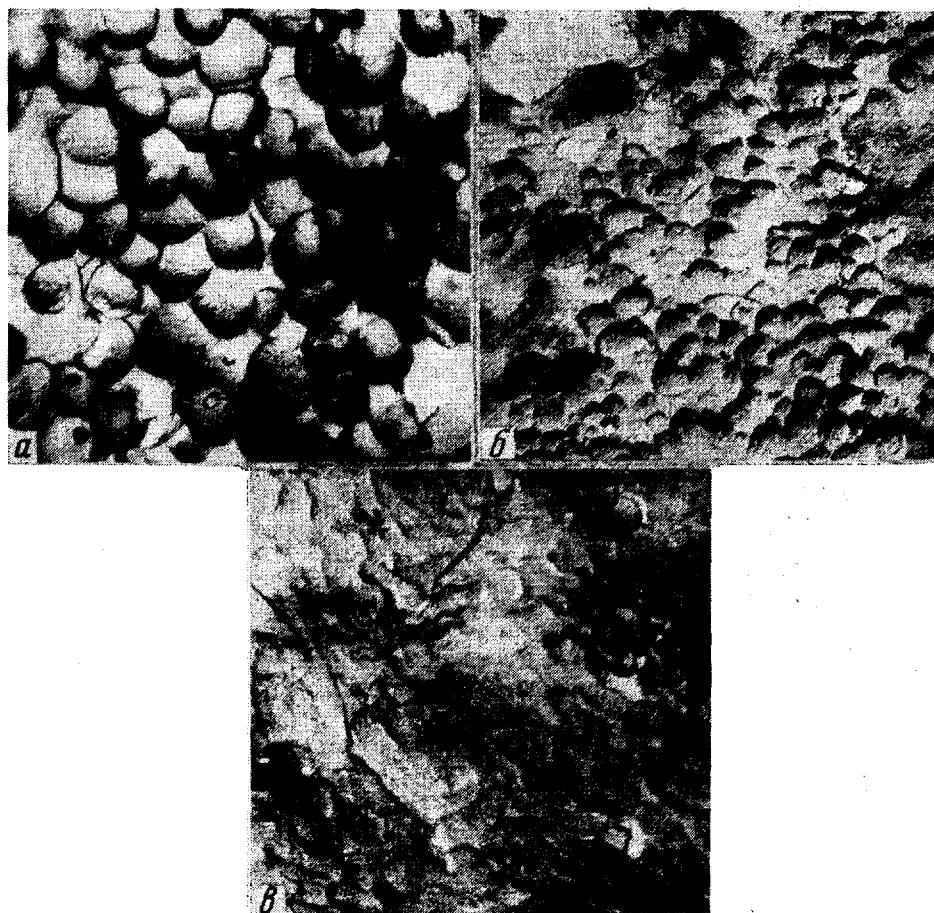


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии блочного поливинилхлорида, полученного в отсутствие (а) и в присутствии монолаураната сорбита (б, в)  
Конверсия мономера — 40%; б — в присутствии 0,2; в — 0,5 вес. % МЛС

увеличивается в 2,3 раза. Роль МЛС, по-видимому, сводится к образованию на первичной частице адсорбционного слоя, увеличивающего ее агрегативную устойчивость. Большая агрегативная устойчивость глобулярных образований подтверждается и меньшей прочностью структур в блоке полимера при конверсиях до 25—30 %. При такой степени конверсии в присутствии МЛС полимер получается в виде рыхлых блоков, легко поддающихся разрушению при небольшом усилии. Полимер, полученный в отсутствие МЛС, представляет собой блок, обладающий значительно большей механической прочностью. Однако при дальнейшей полимеризации в присутствии МЛС структурирование идет быстрее, что и проявляется в конечном счете в большей плотности упаковки глобулярных образований.

## Выводы

Введение растворимого в мономере поверхностно-активного вещества — монолаураата сорбита — при полимеризации винилхлорида в массе приводит к возрастанию числа глобулярных образований и повышению компактности их упаковки при больших степенях конверсии.

Поступила в редакцию  
30 VI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 2574, 1968.
2. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 1080, 1968.
3. О. Г. Тараканов, А. И. Демина, Высокомолек. соед., 7, 224, 1965.
4. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 5, 1729, 1963.
5. В. Л. Балакирская, О. А. Пекарева, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., А10, 883, 1968.
6. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
7. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 303, 1967.

УДК 541.6:532.77

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ

*И. М. Заграевская, Е. М. Шахова, С. И. Меерсон*

Изучение концентрационной зависимости теплоемкости некоторых систем полимер — растворитель [1—3] во всем интервале концентраций показало, что наблюдаются отклонения от аддитивности. Подобные исследования проводились, как правило, при одной температуре, без анализа влияния фазового и физического состояний полимера на указанную зависимость.

Представляло интерес применить метод исследования концентрационной зависимости теплоемкости  $C_p$  в широком интервале температур для изучения влияния природы растворителя на состояние системы полимер — растворитель. Из концентрационной зависимости температуры стеклования и плавления полимеров (в присутствии растворителя) следует, что на кривой  $C_p — w$  ( $w$  — концентрация полимера) должен наблюдаться скачок при переходе стекло — расплав и максимум при плавлении кристаллической фазы, если исследования проводятся при  $T < T_c$  и  $T < T_{pl}$ .

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Определение зависимости  $C_p — w$  проводили на дифференциальном калориметре конструкции Барского в условиях квазистационарного режима [4]. Были исследованы системы: полистирол — толуол, полизтилен — ксиол, поливиниловый спирт — вода, частично ацетилированный поливиниловый спирт (сольвар) — вода, полиакрилонитрил — диметилформамид.

Для системы полистирол — толуол измерения проводили при 20°. На кривой концентрационной зависимости теплоемкости (рис. 1) наблюдается скачок в интервале концентраций  $85 > w > 75\%$  в связи с расстекловыванием полистирола под влиянием растворителя. Эти данные находятся в соответствии с концентрационной зависимостью температуры стеклования полистирола, из которой следует, что при 20° все растворы