

Используя эффективную площадь входных отверстий доступных пор

$$S_{\text{acc}}^{\text{эфф}} \equiv S_{\text{acc}} \exp \left[-\frac{(r+a)^2 u^2}{\zeta_2 D^2} \right], \quad (26)$$

перепишем (25) в виде

$$\lambda_b = \frac{\zeta_1 D}{r^2} \frac{S_{\text{acc}}^{\text{эфф}}}{S_b} \quad (27)$$

Авторы благодарны Ю. Я. Готлибу за интерес к работе и обсуждение ряда вопросов, в ней затронутых.

Выводы

В общем случае хроматографии на пористых сорбентах выражение для вероятности сорбции складывается из величин λ_b и $\lambda_{\text{ад}}$, т. е.

$$\lambda = \lambda_b + \lambda_{\text{ад}}$$

Поскольку «попадание в пору» на некоторое время исключает макромолекулу из потока, возможность сорбции ее внутри поры окажет влияние лишь на время ее пребывания в поре. Это можно учесть с помощью вероятности десорбции, которая здесь не рассматривается.

Анализируя написанное выше выражение для вероятности сорбции λ мы видим, что λ является сложной функцией, определяемой как хроматографическими параметрами опыта, так и специфическими свойствами элюируемых макромолекул. Среди этих свойств следует назвать гидродинамические, отражающие действия сил трения при движении в растворе и учитываемые с помощью коэффициентов диффузии D , а также гибкость макромолекул, которая вносит свой вклад в размеры молекул, и, следовательно, в величину S_{acc} . Молекулярный вес макромолекул, их размеры также связаны с величинами D и S_{acc} . Влияние термодинамических свойств макромолекул на их разделение в хроматографической колонке мы рассмотрим в следующей работе.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. S. S. Porter, T. Johnson, Progress in Polymer Sciense, ed. by A. D. Tenkis, v. 2, Oxford, 1970, p. 203.
2. A. I. de-Vries, International Symposium on Macromoleculare Chemistry, Praga, 1963, p. 139.
3. W. W. Yay, C. P. Malone, J. Polymer Sci., 8, B-5, 663, 1967.
4. J. C. Giddings, E. Kučera, C. P. Russell, M. N. Myers, Preprint, Department of Chemistry, University of Utah Salt Lake City, Utan 84112.
5. E. Kučera, J. Chem., 19, 237, 1965.
6. J. B. Carmichael, J. Chem. Phys., 49, 5161, 1968.
7. H. Vink, J. Chromatogr., 15, 488, 1964; 18, 25, 1965; 20, 305, 1965; 25, 71, 1966.
8. Б. Г. Беленский, Э. С. Ганкина, Докл. АН СССР, 194, 573, 1971.
9. Т. С. Moore, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.
10. Б. Г. Беленский, Л. З. Виленчик, Д. Д. Новиков, Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968.
11. M. T. R. Cantow, T. F. Johnson, Polymer, 8, 187, 1967.
12. G. Meylehoff, Makromolek. Chem., 89, 282, 1965.
13. A. Эйнштейн, Ann. Phys., 17, 549, 1905.
14. А. Н. Колмогоров, Успехи матем. п., 1963, вып. V.
15. С. Чандraseкар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, Изд-во иностр. лит., 1947.

GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS. DETERMINATION OF THE SORPTION PROBABILITY IN CHROMATOGRAPHIC EXPERIMENTS

L. Z. Vilenchik, B. G. Belen'kit

Summary

The random walk of macromolecules in the mobile phase of the chromatographic column is characterized in terms of the mean sorption probability in unit time, which depends on the structural, hydro- and thermodynamic properties of macromolecules, their size, the elution rate, the «porosity» of the sorbent and the degree of interaction with the solvent and macromolecules.

УДК 541.64:539.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В МАССЕ

Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская

Ранее [1] мы сообщали о морфологии структурных образований полимерной фазы, возникающих непосредственно в процессе гетерогенной свободно-радикальной полимеризации винилиденхлорида в массе. Наблюдаемые структурные образования проявлялись в виде двух морфологических типов: глобул и пластинчатых кристаллов. В данной работе рассмотрены основные закономерности возникновения и развития полимерной фазы при полимеризации винилиденхлорида, а также сделана попытка объяснения наблюдаемых закономерностей с позиций теории образования конденсированных фаз в низкомолекулярных и высокомолекулярных веществах.

Экспериментальная часть

Основными методами исследования служили метод электронной микроскопии (для оценки морфологии и размеров структурных образований) и дилатометрический метод (для оценки кинетики полимеризации).

Характеристики исходных продуктов, реакционных сосудов, а также техника электронно-микроскопического препарирования были описаны ранее [1].

Полимеризацию проводили при 50 и 80° в широком диапазоне концентраций инициатора (α,α' -азо-бис-изобутиронитрила). Для изучения динамики структурообразования использовали ампулы специальной конструкции, позволяющие отбирать полимерные пробы в любой момент времени (до 6—7%), не прерывая полимеризационного процесса. Для конверсий выше 6—7% использовали серию параллельных ампул, одновременно загружавшихся в термостат и в нужный момент времени извлекавшихся из него.

Для глобул строили кривые распределения по их размерам, определенным по электронно-микроскопическим данным, из которых рассчитывали средние значения кубов диаметров d^3 как математические ожидания случайной величины. Значения d^3 использовали как величины, пропорциональные средним массам глобул \bar{m} .

Для идентификации глобул и пластинчатых кристаллов их подвергали разделению, используя несколько большую скорость оседания пластинчатых кристаллов в мономерной фазе.

Результаты эксперимента

Температура полимеризации (T_n 50°) (случай а). Независимо от концентрации инициатора и степени конверсии, включая также конверсии, близкие к нулевому значению, полимерная фаза представляет собой механическую смесь глобул и пластинчатых кристаллов. На неконтрастированном электронно-микроскопическом препарате, полученному нанесением на подложку капли реакционной массы с последующим испарением мономера, пластинчатые кристаллы выглядят в виде серо-черного фона, а глобулы — в виде круглых контрастных образований (рис. 1, а). После контрастирования пластинчатость кристаллов четко проявляется на их краях (рис. 1, а'). Пластинчатое строение кристаллов соответствующих рассмотренным условиям, убедительно показано ранее [1].

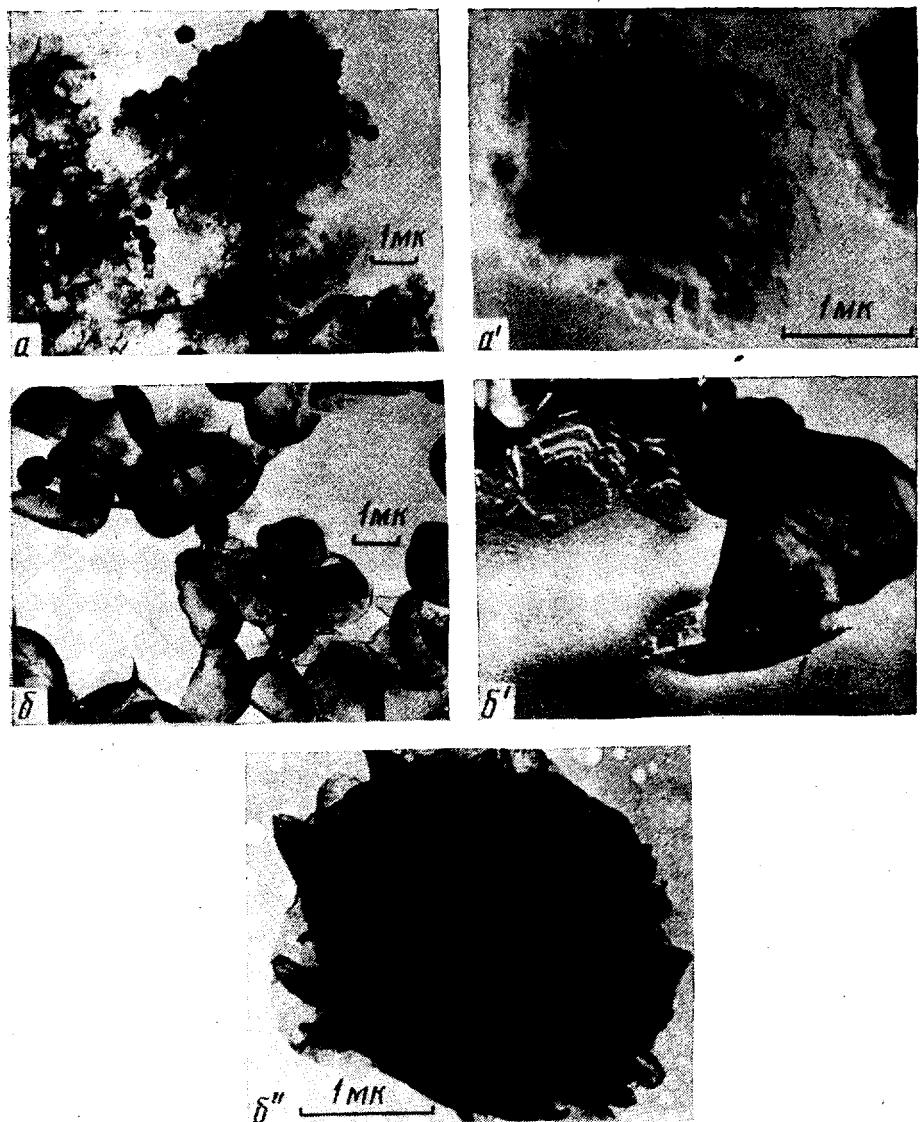


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии структурных образований ПВДХ, наблюдавшихся при разных условиях полимеризации:

$T_{\text{п}}: a, a' - 50, b, b' - 80^\circ; \bar{m}_{\text{п}} \cdot 10^{-4} \text{ моль/л. сек: } a, a' - 0,33, b, b' - 0,36, b'' - 0,69; P, \%:$
 $a, a' - 0,1, b, b' - 0,5, b'' - 15; a, b, b'' - \text{препараты без оттенения}, a', b' - \text{препараты оттены Pt (на рис. 2-5, } a \text{ соответствует } T_{\text{п}} = 50, b - T_{\text{п}} = 80^\circ)$

С увеличением степени конверсии, независимо от концентрации инициатора, размер глобулярных образований растет (рис. 2, a) с сохранением унимодального распределения глобул по размерам (рис. 3, кривые 1—3). Однако не для всех условий полимеризации наблюдается рост глобул в области изученных значений конверсий. Об этом свидетельствует переход кривых $\bar{d}^3 \sim \bar{m}$ — конверсия ($P \%$) в области 3%-ной конверсии на прямолинейные участки, параллельные оси абсцисс (рис. 4, кривые 1—5) *.

Температура полимеризации 80° (случай б). Принципиальный характер морфологии полимерной фазы совпадает с предыдущим случаем

* Отсутствие точек на кривых рис. 4 и 5 связано с тем, что они построены по экспериментальным зависимостям $P - t$ и $\bar{m} - t$, которые в данной статье не приводятся.

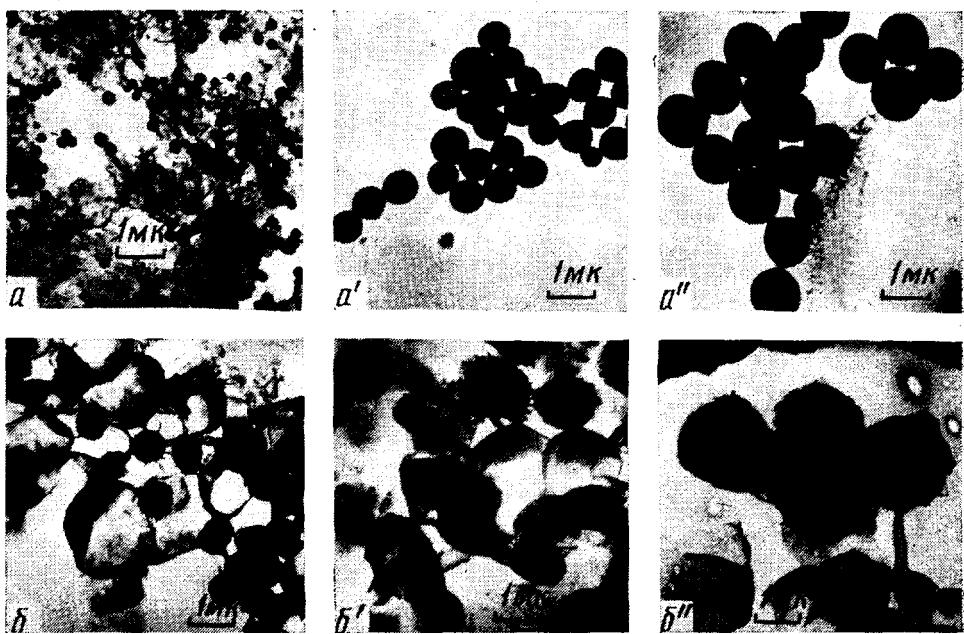


Рис. 2. Глобулярные образования ПВДХ, соответствующие разным конверсиям:
 $\bar{w}_n \cdot 10^{-4}$, моль/л · сек: а, а', а'' — 0,07, б, б', б'' — 0,69; Р, %: а — 0,1, а' — 0,3, а'' — 1,5, б — 1,2, б' — 6, б'' — 16

($T_n = 50^\circ$): полимеризат представляет собой смесь глобул и пластинчатых кристаллов (рис. 1, б). Однако в отличие от предыдущего случая (рис. 1, а, а'), пластинчатые кристаллы проявляются на препаратах в виде строго индивидуальных образований округлой формы. Их пластинчатое строение проявляется как внутри образований, так и еще заметнее на краях (рис. 1, б'). С увеличением глубины конверсии наблюдается рост глобул (рис. 2, б) с сохранением унимодального характера распределения по размерам (рис. 3, кривые 1'-3'). В изученном диапазоне конверсий, в отличие от предыдущего случая, не удается указать такой конверсии (при любой концентрации инициатора), при которой бы рост глобул приостанавливался (рис. 4, кривые 1'-5').

Обсуждение результатов

Предполагаемый механизм выделения полимерной фазы. Главной особенностью рассматриваемой полимерной системы, с одной стороны, является то, что ее следует считать гетерогенной системой, для которой характерно выделение полимера в ходе синтеза в виде новой фазы, а с другой стороны, то, что этот полимер вследствие подходящего стереохимического строения его макромолекул способен к кристаллизации. Какое влияние оказывает вообще гетерогенность полимеризационного процесса на механизм образования конденсированной полимерной фазы в условиях ее синтеза? Как скажется на морфологии возникающих при полимеризации структурных образований, их числе и размерах способность полимера к кристаллизации?

Мы полагаем, что кристаллизация полимера в ходе его синтеза в условиях гомогенного инициирования имеет определенную специфичность, выражющуюся в том, что, во-первых, она идет в условиях непрерывного добавления новых полимерных цепей в реакционную среду и в этом смысле может отличаться от обычной изотермической кристаллизации из растворов или из расплавов и, во-вторых, в том, что не исключается возмож-

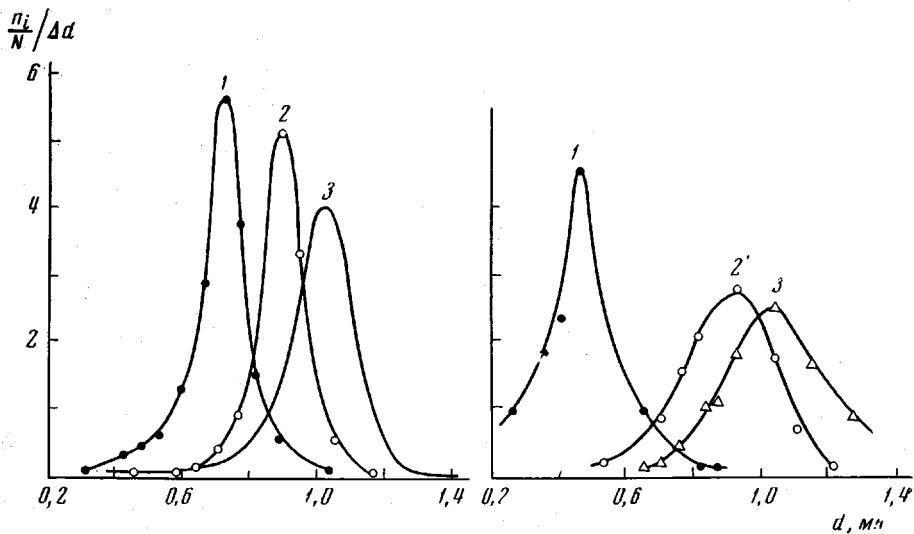


Рис. 3. Кривые распределения глобул по размерам:
 $\bar{w}_n \cdot 10^{-4}$, моль/л · сек: 1—3 — 0,33; 1' — 3' — 0,36; Р, %: 1 — 0,3, 2 — 0,6, 3 — 1,5, 1' — 0,1,
 $2' — 1,6, 3' — 2,1$

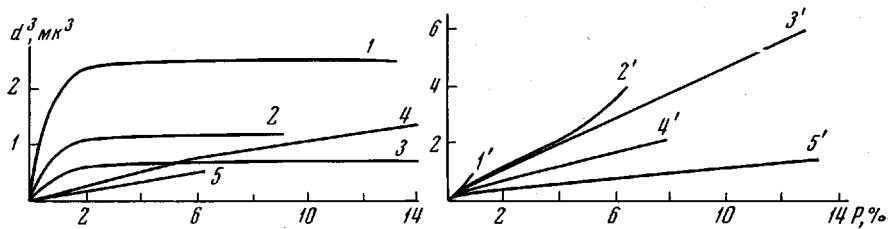


Рис. 4. Зависимости средних масс глобул от конверсий при разных условиях полимеризации:

$\bar{w}_n \cdot 10^{-4}$, моль/л · сек: 1 — 0,07; 2 — 0,33; 3 — 0,85; 4 — 1,45; 5 — 1,85; 1' — 0,02;
 $2' — 0,36; 3' — 0,69; 4' — 1,54; 5' — 2,75$

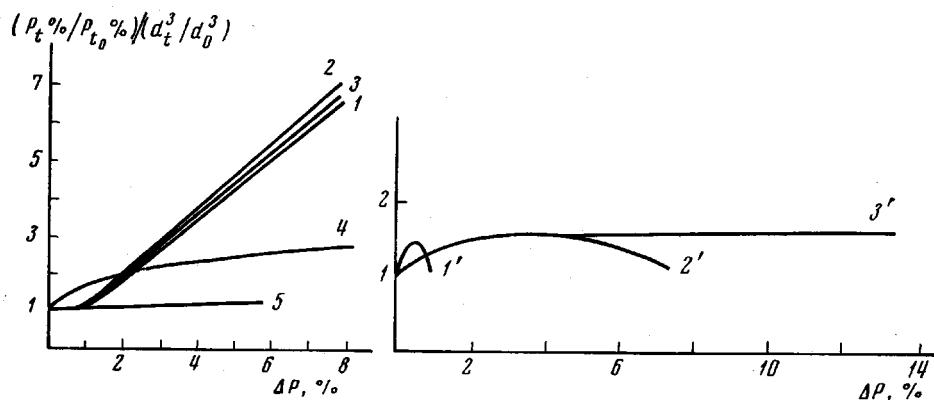


Рис. 5. Изменение соотношения долей полимерной фазы в ходе полимеризации
(выражения для осей координат обозначены в тексте)

$\bar{w}_n \cdot 10^{-4}$, моль/л · сек: 1 — 0,07; 2 — 0,33; 3 — 0,85; 4 — 1,45; 5 — 1,85; 1' — 0,02; 2' — 0,36;
 $3' — 0,69$

ность построения кристаллических образований из растущих цепей, а не из «готовых», как это имеет место в обычных процессах кристаллизации.

С учетом отмеченных особенностей попытаемся проанализировать экспериментальные данные и обсудить механизм образования и роста частиц полимерной фазы.

Из анализа электронно-микроскопических фотографий следует, что, независимо от условий полимеризации, начиная с достаточно малых степеней конверсии (0,1%), носителями полимерной фазы являются глобулы и пластинчатые кристаллы. Учитывая способность поливинилиденхлорида (ПВДХ) кристаллизоваться и то, что полимеризация протекает выше температуры стеклования (T_g ПВДХ = -18° [2]), можно утверждать, что образующийся в процессе синтеза полимер будет обладать достаточно высокой степенью кристалличности. Действительно, степень кристалличности всех исследуемых образцов без разделения на глобулы и пластинчатые кристаллы, определенная рентгенографически [3]*, оказалась равной 50%; степень кристалличности глобул составляет 30%. Кристаллизация из растворов в *o*-дихлорбензоле только глобулярной части полимеризата винилиденхлорида приводит к образованию пластинчатых кристаллов. Эти два факта свидетельствуют о том, что по способности к кристаллизации «сорт» макромолекул, из которых состоят глобулы, ничем не отличается от «сорта» макромолекул, которые при полимеризации образуют пластинчатые кристаллы. Глобулярность же формы наблюдаемых образований объясняется исключительно специфичностью полимеризационных условий.

Нам кажется весьма правдоподобным объяснить существование в полимеризате винилиденхлорида структур двух морфологических типов на основе представлений о скоростях двух процессов, протекающих одновременно: полимеризации и кристаллизации. При обсуждении этого вопроса нам также кажется удобным исходить из представления о средней скорости полимеризационного процесса \bar{w}_n в области небольших конверсий, например для 1%, и суммарной скорости кристаллизации, включающей в себя как скорость образования зародышей, из которых образуются пластинчатые кристаллы, так и скорость их роста w_r .

Процесс гомогенного свободно-радикального инициирования должен, по-видимому, приводить к тому, что в момент времени, близкий к нулевому (в случае полимеризационной системы, свободной от каких-либо ингибиторов), будет создана определенная концентрация сначала полимерных радикалов, а затем макромолекул. Естественно, радикалы, а затем «готовые» макромолекулы будут находиться в мономере в молекулярно-диспергированном состоянии. Реакционная масса в этом случае будет представлять собой по существу раствор полимера в собственном мономере очень низкой концентрации. Однако с течением времени по мере образования новых макромолекул будет достигнута концентрация их предельной растворимости в мономере, после чего начнется выделение полимера в виде новой самостоятельной фазы. Исходя из общих представлений о возникновении конденсированных фаз, первичными частицами новой полимерной фазы будут так называемые критические зародыши новой фазы, размер которых r_{kp} определится из выражения свободной энергии зародышобразования в точке максимума [4]. Вследствие непрерывности полимеризационного процесса число зародышей будет непрерывно возрастать. Одновременно с процессом образования новых зародышей будет также происходить их рост и к некоторому моменту времени будет достигнута стационарная концентрация таких растущих зародышей. Последнее легко представить, поскольку с увеличением числа зародышей будет уменьшаться среднестатистическое расстояние между их центрами. При определенной концентрации зародышей оно будет настолько малым, что макромолекулы,

* Авторы выражают признательность М. Н. Шлыковой за определение степени кристалличности.

вновь образующиеся между ними, скорее будут адсорбированы старыми зародышами, чем успеют образовать новые. Возможность возникновения новых зародышей может реализоваться, по-видимому, только вследствие агломерирования старых зародышей. Появившиеся «вакантные» места будут заполняться новыми зародышами. Таким образом, возникнет стационарная концентрация стабильных центров выделения полимерной фазы, рост которых может осуществляться как присоединением растущих макрорадикалов или «готовых» макромолекул, так и их агрегатов с размерами, меньшими или равными размерам критических зародышей. Постоянство концентрации растущих частиц в ходе полимеризационного процесса мы наблюдали уже ранее, при гетерогенной полимеризации винилхлорида [5].

Как видно из экспериментальных данных, судьба стабильных центров разная: одни становятся глобулами, другие — пластинчатыми кристаллами.

Очевидно, что построение пластинчатого кристалла (его рост) происходит с конечной скоростью, определяемой главным образом разностью температур плавления и кристаллизации [6] (в нашем случае температура кристаллизации совпадает с температурой полимеризации). Если скорость «накопления» полимерной фазы на стабильном центре окажется выше скорости роста пластинчатого кристалла *, то выделяющийся на нем полимер вынужден искать морфологическую форму развития, отличную от формы пластинчатого кристалла. Скорее всего, стабильный зародыш будет развиваться в виде образования, близкого к сферическому, поскольку присоединение к нему полимера со всех сторон будет равновероятным. Глобулярная форма структурных образований полимеризата винилиденхлорида обяжана, по-видимому, именно такому механизму роста зародышей.

Если же скорость накопления полимера на стабильном зародыше окажется меньшей или равной w_p , то весь присоединяющийся к нему полимер сможет перейти в пластинчатый кристалл, который и обеспечит соответствующую форму растущему стабильному зародышу.

Существование обоих типов структурных образований, возникающих при одинаковых условиях полимеризации, определяется главным образом флюктуационными явлениями преимущественно температурного характера, которые отразятся как на скоростях роста кристаллов, так и на локальных скоростях полимеризации, что в совокупности и определит тип морфологической формы развивающегося стабильного зародыша.

Предполагаемый механизм не отрицает возможности кристаллизации стабильных центров глобулярной формы. Этой кристаллизации будет предшествовать образование конденсированной полимерной фазы с большей или меньшей упорядоченностью. Степень этой упорядоченности будет предопределяться степенью дисперсности и кристаллического совершенства присоединяющихся «порций» полимера, обеспечивающих рост глобулы. Возможными порциями полимера могут быть растущие единичные макрорадикалы, единичные «готовые» макромолекулы, критические зародыши новой фазы, мелкие кристаллиты. Ясно, что кристалличность такого агломератного образования будет ниже кристалличности пластинчатого кристалла, что подтверждается приведенными выше экспериментальными данными.

Таким образом, одновременное существование в рассматриваемом полимеризационном процессе и глобул, и пластинчатых кристаллов вполне физически оправдано и, как следует из приведенных экспериментальных данных, имеет место для всех рассмотренных условий протекания полимеризации.

* Сравнение двух скоростей: скорости «накопления» полимерной фазы на стабильном центре и скорости роста в данном случае несколько формально из-за разных размерностей этих величин. В действительности надо сравнивать первую скорость со скоростью перехода макромолекул, попавших на стабильный центр, в пластинчатый кристалл, которая определяется скоростью роста.

Однако, как это видно из тех же экспериментальных данных, в зависимости от условий процесса (температуры полимеризации, концентрации инициатора) наблюдаются существенные различия в структурных характеристиках полимерных фаз. Так, например, для случая а в области изученных степеней конверсии наблюдается прекращение роста глобул (рис. 4, кривые 1—3), для случая же б этого не наблюдается (рис. 4, кривые 1'—5'); для различных средних скоростей полимеризации (скоростей инициирования) при одинаковых температурах и конверсиях наблюдаются различные значения \bar{t} глобул (рис. 4); размеры и морфология пластинчатых кристаллов также зависят от температуры полимеризации (сравнить рис. 1, а и б).

Попытаемся на основании предложенной выше общей схемы зарождения и роста структурных образований объяснить наблюдаемые экспериментальные данные.

Анализ динамики роста структурных образований в процессе полимеризации. Как следует из предлагаемой выше схемы структурообразования, к некоторому моменту времени, близкому к началу полимеризации, в системе возникает определенная стационарная концентрация глобул и пластинчатых кристаллов. Обозначим концентрацию глобул через $n_{\text{гл}}$, концентрацию кристаллов — через $n_{\text{кр}}$, а их сумму — через N .

Очевидно, что вероятность выпадения образованных в объеме мономера макромолекул или их агрегатов на глобулы или на пластинчатые кристаллы определяется величинами соответствующих им суммарных поверхностей. В связи с этим и распределение долей всего вновь образующегося полимера между глобулами и пластинчатыми кристаллами также определяется соотношением соответствующих суммарных поверхностей. Допустим, что на единицу поверхности структурного образования, независимо от принадлежности его к тому или иному морфологическому типу, в единицу времени будет выделяться одно и то же количество полимера и обозначим эту величину через ρ_t . Ясно, что ρ_t будет зависеть от мгновенной скорости полимеризации и суммарной поверхности структурных образований обоих типов и, следовательно, будет одинаковым для них в различные моменты времени. Суммарные поверхности глобул и пластинчатых кристаллов в любой момент времени можно выразить как $n_{\text{гл}} \cdot \overline{s}_{\text{гл}}^t$ и $n_{\text{кр}} \cdot \overline{s}_{\text{кр}}^t$ соответственно, где $\overline{s}_{\text{гл}}^t$ и $\overline{s}_{\text{кр}}^t$ — средние поверхности единичных глобул и пластинчатых кристаллов в тот же момент времени. Количество полимера, идущее в единицу времени на увеличение массы глобул, определяется как $n_{\text{гл}} \cdot \overline{s}_{\text{гл}}^t \cdot \rho_t$, аналогичная величина для кристаллов — $n_{\text{кр}} \cdot \overline{s}_{\text{кр}}^t \cdot \rho_t$. Отношение долей полимерной фазы, распределенной между кристаллами и глобулами, выразится как

$$\frac{n_{\text{кр}} \cdot \overline{s}_{\text{кр}}^t \cdot \rho_t}{n_{\text{гл}} \cdot \overline{s}_{\text{гл}}^t \cdot \rho_t} = \frac{n_{\text{кр}} \cdot \overline{s}_{\text{кр}}^t}{n_{\text{гл}} \cdot \overline{s}_{\text{гл}}^t} = \frac{S_{\text{кр}}^t}{S_{\text{гл}}^t}, \quad (1)$$

где $S_{\text{кр}}^t$ и $S_{\text{гл}}^t$ — суммарные поверхности кристаллов и глобул в момент времени t .

Если $S_{\text{кр}}^t / S_{\text{гл}}^t > 1$, то большая доля образующегося полимера пойдет на рост кристаллов*, если $S_{\text{кр}}^t / S_{\text{гл}}^t < 1$, то большая доля образующегося полимера пойдет на рост глобул. Если $S_{\text{кр}}^t / S_{\text{гл}}^t$ с течением времени будет расти, то отношение между долями полимера, идущими на рост кристаллов и глобул, будет также возрастать, если же $S_{\text{кр}}^t / S_{\text{гл}}^t$ будет убывать, это отношение будет уменьшаться.

* Возможность перехода в кристалл всех попавших на него макромолекул с увеличением конверсии повышается, поскольку рост поверхности пластинчатого кристалла можно считать пропорциональным t^2 [6], а рост конверсии — пропорциональным t^n , где $1 < n < 2$, так как кинетическая кривая полимеризации винилиденхло-рида в массе эмпирически описывается уравнением $P = k \cdot t^n$, где k и n — константы [7].

Приведенные рассуждения для рассматриваемого случая приобретают большое значение, поскольку поверхность глобул и пластинчатых кристаллов со временем изменяется по-разному. Легко показать, что если один из двух равнообъемных стабильных зародышей начнет развиваться в пластинчатый кристалл, а другой — в глобулу, то поверхность пластинчатого кристалла будет превосходить поверхность глобулы в $2r/3h$ раз, где r — радиус глобулы, h — толщина равнообъемного пластинчатого кристалла.

На самых ранних стадиях полимеризации, совпадающих с начальными стадиями кристаллизации, различие в поверхностях единичных глобул и пластинчатых кристаллов будет несущественным, поскольку r близко к h (h можно принять равным $\sim 100—150$ Å), поэтому $S_{\text{кр}}^t/S_{\text{гл}}^t$, влияющее на распределение полимера, образующегося в ходе полимеризации, определится, как это следует из (1), главным образом отношением $n_{\text{кр}}/n_{\text{гл}}$. С течением времени различие в этих поверхностях будет возрастать, и на величину $S_{\text{кр}}^t/S_{\text{гл}}^t$ будет уже существенно влиять отношение $\overline{S_{\text{кр}}^t}/\overline{S_{\text{гл}}^t}$, так что $S_{\text{кр}}^t/S_{\text{гл}}^t$ может превратиться из величины, меньшей единицы, в величину, большую единицы.

Достижение предельных значений \bar{t} глобул для случая а (рис. 4, кривые 1—3) может быть объяснено именно тем, что при определенных конверсиях, в соответствии с рассмотренными выше причинами, суммарная поверхность кристаллов будет значительно превосходить суммарную поверхность глобул, т. е. будет иметь место неравенство $S_{\text{кр}}^t/S_{\text{гл}}^t \gg 1$. Это приведет к тому, что макромолекулы, образующиеся в объеме мономера, будут выделяться преимущественно на пластинчатых кристаллах, вследствие чего рост глобул практически прекратится. Кривые 4 и 5 на рис. 4 свидетельствуют о том, что для некоторых \bar{w}_p при 50° запределивание \bar{t} глобул отсутствует. Условие запределивания $S_{\text{кр}}^t/S_{\text{гл}}^t \gg 1$ для них не выполняется (причины будут рассмотрены ниже). Отсутствие предельных значений \bar{t} глобул для случая б ($T_p = 80^\circ$) можно объяснить следующим образом. При $T_p = 80^\circ$ рост кристаллов будет происходить при меньшем переохлаждении, чем при $T_p = 50^\circ$, что приведет к тому, что $(w_p)_{80^\circ} < (w_p)_{50^\circ}$ [4], а $(n_{\text{кр}}/n_{\text{гл}})_{80^\circ} < (n_{\text{кр}}/n_{\text{гл}})_{50^\circ}$. Последнее, в свою очередь, как следует из выражения (1), может привести к тому, что условие $S_{\text{кр}}^t/S_{\text{гл}}^t \gg 1$ при 80° выполняться не будет.

Замедленный рост кристаллов и беспредельный рост глобул при $T_p = 80^\circ$ отражается и на наблюдаемых линейных размерах кристаллов, образующихся при этой температуре. Для одних и тех же конверсий в случае б они меньше, чем в случае а (рис. 1). Беспредельный рост глобул при $T_p = 80^\circ$ приводит к тому, что при конверсиях $\sim 7—10\%$ их размеры становятся настолько большими, а кривизна поверхности настолько малой, что появляется возможность развития пластинчатых кристаллов на поверхности этих глобул. Наличие таких кристаллов, свернутых различным способом, хорошо видно из рис. 1, б''.

Весьма интересно было бы проследить за раздельным ростом глобулярной и кристаллитной частей полимерной фазы. В связи с большими экспериментальными трудностями это сделать практически невозможно. Однако нам удалось соответствующей обработкой экспериментальных данных проследить за изменением соотношения глобулярной и кристаллитной частей полимерной фазы в ходе полимеризационного процесса и подтвердить предложенную схему распределения образующихся макромолекул между глобулами и пластинчатыми кристаллами.

Будем исходить из следующих предпосылок. Унимодальность и сравнительно узкая ширина распределения глобул по размерам (рис. 3) свидетельствуют о том, что в ходе полимеризационного процесса число глобул в реакционной среде не меняется [5]. Для дальнейших рассуждений введем следующие обозначения: P_t , Γ_t , K_t — соответственно конверсия, (%), концентрация глобулярной части полимерной фазы, концентрация

кристаллитной части полимерной фазы в любой произвольный момент времени; P_{t_0} , Γ_{t_0} , K_{t_0} — те же величины, но в определенный момент времени. Нетрудно показать, что отношение

$$\frac{\Gamma_t + K_t}{\Gamma_{t_0} + K_{t_0}} / \frac{\Gamma_t}{\Gamma_{t_0}} \quad (2)$$

есть мера смещения соотношения между глобулярной и кристаллитной частями полимерной фазы в ту или другую сторону. Если величина отношения (2), равная всегда 1 в момент времени t_0 , не меняется в ходе полимеризационного процесса, то соотношение между глобулярной и кристаллитной долями не меняется; если (2) с момента времени t_0 становится > 1 и продолжает увеличиваться, это означает, что относительная доля кристаллитной части полимерной фазы повышается, если (2) с момента времени t_0 становится < 1 и продолжает уменьшаться, относительная доля кристаллитной части полимерной фазы уменьшается.

Действительно, при

$$\frac{\Gamma_t + K_t}{\Gamma_{t_0} + K_{t_0}} / \frac{\Gamma_t}{\Gamma_{t_0}} = 1 (> 1; < 1); \quad \frac{K_t}{\Gamma_t} = \frac{K_{t_0}}{\Gamma_{t_0}} \left(> \frac{K_{t_0}}{\Gamma_{t_0}}; < \frac{K_{t_0}}{\Gamma_{t_0}} \right) \quad (3)$$

Очевидно, что

$$\frac{\Gamma_t + K_t}{\Gamma_{t_0} + K_{t_0}} = \frac{P_t}{P_{t_0}}, \quad (4)$$

а

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_{t_0}} = \frac{\bar{m}_t \cdot n_{\text{гл}}^t}{\bar{m}_{t_0} \cdot n_{\text{гл}}^{t_0}}, \quad (5)$$

где \bar{m}_t и $n_{\text{гл}}^t$ — соответственно средняя масса глобул и их число в момент времени t ; \bar{m}_{t_0} и $n_{\text{гл}}^{t_0}$ — те же величины в момент времени t_0 .

Учитывая (4) и (5), отношение (2) можно переписать как

$$\frac{P_t}{P_{t_0}} / \frac{\bar{m}_t \cdot n_{\text{гл}}^t}{\bar{m}_{t_0} \cdot n_{\text{гл}}^{t_0}}. \quad (6)$$

При постоянстве концентрации глобул в ходе полимеризации, как это наблюдается в нашем случае, и с учетом того, что $\bar{m}_t \sim \bar{d}_t^3$, а $\bar{m}_{t_0} \sim \bar{d}_{t_0}^3$, где \bar{d}_t^3 и $\bar{d}_{t_0}^3$ — средние значения кубов диаметров глобул в моменты времени t и t_0 соответственно, выражение (2) примет окончательный вид

$$\frac{P_t}{P_{t_0}} / \frac{\bar{d}_t^3}{\bar{d}_{t_0}^3} \quad (7)$$

На рис. 5 приведены графические зависимости в координатах

$$\frac{P_t}{P_{t_0}} / \frac{\bar{d}_t^3}{\bar{d}_{t_0}^3} - (P_t - P_{t_0})$$

для разных условий полимеризации (P_{t_0} для всех кривых имеет одно и то же значение). Из рисунка видно, что при всех условиях полимеризации в ходе процесса наблюдается изменение соотношения глобулярной и кристаллитной долей полимерной фазы, однако для разных температур это изменение имеет различный характер. В случае а, начиная с конверсии P_{t_0} ($\sim 0,1\%$), наблюдается непрерывное увеличение относительной доли кристаллитной части полимера (рис. 5, кривые 1—5). В случае б, начиная с того же значения P_{t_0} , сначала растет относительная доля кристаллов, о чем свидетельствует рост ординаты кривых 1'—3' на рис. 5, затем в области некоторых значений конверсий (для разных кривых протяжен-

ность этих областей различна) соотношение между кристаллитной и глобулярной долями полимера не меняется, после чего начинает возрастать относительная доля глобулярной части.

Характер кривых на рис. 5 находится в полном соответствии с изложенными выше соображениями об изменении суммарных поверхностей глобул и пластинчатых кристаллов с течением полимеризационного процесса.

Мы полагаем, что для случая а в точке $P_{t_0} S_{kp}^t / S_{gl}^t > 1 (< 1)$ и с увеличением конверсии растет для кривых 1—3 на рис. 5 до значений $S_{kp}^t / S_{gl}^t \gg 1$ (достижение предельных \bar{m} глобул на рис. 4, кривые 1—3). Для случая б в точке $P_{t_0} S_{kp}^t / S_{gl}^t < 1$; с ростом конверсии S_{kp}^t / S_{gl}^t сначала несколько увеличивается, оставаясь < 1 , а затем снова уменьшается.

Анализ кривых роста глобул (рис. 4) в зависимости от условий полимеризации. Различный характер кривых, приведенных на рис. 4, легко объясняется влиянием условий полимеризации на частичную концентрацию структурных образований обоих типов. Выше мы указывали, что в полимеризационной системе поддерживается постоянная концентрация стабильных зародышей структурных элементов, одни из которых проявляются в виде глобул, а другие — в виде пластинчатых кристаллов. Фольмером показано [8], что скорость зародышеобразования при возникновении конденсированных фаз низкомолекулярных веществ можно описать следующим выражением:

$$v = k_1 \cdot \exp \frac{-k_2}{\left(\ln \frac{c}{c_0} \right)^2}, \quad (8)$$

где v — скорость зародышеобразования, c — концентрация вещества в растворе, c_0 — равновесная концентрация, k_1 и k_2 — константы.

Как отмечалось выше, можно считать, что образование конденсированной полимерной фазы при полимеризации винилиденхлорида даже при столь высокой гетерогенности процесса идет через стадию молекулярно-диспергированного состояния макромолекул в собственном мономере, т. е. через стадию разбавленного раствора. Равновесная концентрация такого раствора должна определяться, по-видимому, только температурой среды, молекулярным весом и микроструктурой макромолекул. Не исключена возможность, что в рассматриваемом случае эта концентрация может иметь близкое к нулевому значение. Однако, очевидно, что выделение полимерной фазы пойдет из подобного раствора с заведомо неравновесной концентрацией. Возникает вопрос, какой параметр полимеризационного процесса будет нести основную ответственность за степень отклонения концентрации раствора от равновесного значения. Мы считаем, что таким параметром должна быть средняя скорость полимеризации в области начальных конверсий, например, до 1%. Эту скорость, как скорость «накопления» макромолекул в мономере или как скорость «поступления» макромолекул в мономер, можно считать своего рода эквивалентом концентрации пересыщения c в выражении (8). Чем выше будет \bar{w}_n , т. е. чем быстрее будут «нарабатываться» макромолекулы и «поступать» в мономерную среду, тем будет больше концентрация пересыщения из-за конечных скоростей достижения равновесия.

Однако, исходя из самых общих рассуждений, можно допустить, что вследствие ограниченной растворимости поливинилиденхлорида в собственном мономере, концентрация пересыщения не может расти беспрепятственно. Начиная с некоторых значений средних скоростей полимеризации, несмотря на их продолжающееся увеличение, концентрация пересыщения должна достичь предельного значения. Начиная с некоторой \bar{w}_n , как было много макромолекул не образовывалось в единицу времени, только определенная часть макромолекул способна некоторое время оставаться в мо-

номере в виде молекулярно-диспергированного состояния. Остальные же макромолекулы мгновенно войдут в состав частиц конденсированной фазы. Последний случай может, по-видимому, реализоваться тогда, когда либо к частице новой фазы присоединится растущий радикал в начальный момент своего роста, либо инициирование и рост цепи будут происходить непосредственно на поверхности частицы.

Таким образом, если с увеличением \bar{w}_n концентрация пересыщения будет сначала расти, а затем оставаться неизменной, то из выражения (8) следует, что с ростом \bar{w}_n скорость зародышеобразования структурных элементов при полимеризации винилиденхлорида будет также сначала увеличиваться, а затем оставаться неизменной. Из анализа теории Смолуховского [9] применительно к коагуляционным системам вытекает, что стационарная концентрация частиц образующейся новой фазы должна возрастать с увеличением скорости зародышеобразования. Поэтому N в нашем случае с увеличением \bar{w}_n будет сначала расти, а затем оставаться постоянным.

Подобные представления о закономерностях зародышеобразования при гетерогенной полимеризации позволили объяснить зависимость частичной концентрации и морфологии структурных образований при полимеризации винилхлорида в массе [10].

На основе этих представлений можно объяснить отсутствие запредельивания \bar{m} глобул при высоких \bar{w}_n в случае а (рис. 4, кривые 4, 5), а также различный ход кривых в зависимости от условий полимеризации.

Полагаем, что при \bar{w}_n , соответствующих кривым 4 и 5 на рис. 4, из-за высокой скорости полимеризации стационарная концентрация частиц N уже не меняется. Тогда скорость «накопления» полимерной фазы на стабильном центре сильно возрастает и $(n_{kp}/n_{rl})_{4,5} < (n_{kp}/n_{rl})_{1-3}$, где обозначения 4, 5 и 1—3 при отношении n_{kp}/n_{rl} указывают на принадлежность этого отношения к системам, характеризующимся кривыми 4, 5 и 1—3 (рис. 4) соответственно. Как следует из выражения (1), условие $S_{kp}'/S_{rl}' \gg 1$ может в этом случае не выполняться, что и наблюдается в области изученных конверсий.

Из анализа двух серий кривых, приведенных на рис. 4, видно, что с увеличением \bar{w}_n наклон кривых (наклон начальных участков кривых 1—3), полученных при одной и той же температуре полимеризации, уменьшается. Это можно объяснить следующими обстоятельствами. Углы наклона анализируемых кривых характеризуют величину приращения средней массы глобул $\Delta\bar{m}$ с приращением конверсии ΔP . Как видно из кривых, с увеличением \bar{w}_n отношение $\Delta\bar{m}/\Delta P$ уменьшается. С увеличением \bar{w}_n , как это следует из приведенных выше соображений, будет увеличиваться $N = n_{kp} + n_{rl}$. Естественно предположить, что с ростом N будет происходить также и рост n_{rl} . Поэтому с увеличением \bar{w}_n одно и то же количество полимера будет распределяться во все увеличивающемся числе глобул, что приведет к уменьшению $\Delta\bar{m}/\Delta P$. По тем же самым причинам с увеличением \bar{w}_n предельные значения уменьшаются, поскольку, как это видно из рис. 4, кривые 1—3, рост глобул прекращается при одних и тех же значениях конверсий.

Выводы

1. Проведено электронно-микроскопическое изучение структурообразования при полимеризации винилиденхлорида в массе.
2. Предложен механизм зарождения и роста частиц полимерной фазы. Объяснено существование ее в виде структурных образований двух морфологических типов: глобул и пластинчатых кристаллов.
3. Рассмотрены основные закономерности развития полимерной фазы. Показано, что соотношение глобулярной и кристаллитной долей полимера

ной фазы меняется в ходе процесса при всех условиях полимеризации, но по-разному. Предложена схема распределения образующихся макромолекул между глобулами и пластинчатыми кристаллами.

Поступила в редакцию
3 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B12**, 176, 1970.
2. Г. Я. Гордон, Хлористый винилиден и его сополимеры, Госхимиздат, 1957.
3. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., **A9**, 495, 1967.
4. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
5. 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., **A9**, 303, 1967.
6. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968.
7. L. Macháček, Chem. Listy, 49, 1448, 1955.
8. M. Velmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden—Leipzig, 1939.
9. M. Smoluchowski, Z. phys. Chem., 92, 129, 1918.
10. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолекул. соед., **A10**, 2574, 1968.

INVESTIGATION OF STRUCTURE FORMATION DURING BULK POLYMERIZATION OF VINYLIDENE CHLORIDE

D. N. Bort, I. N. Vishnevskaya

Summary

The structure formation during bulk polymerization of vinylidene chloride has been studied by electron microscopy. A mechanism of the appearance and growth of the polymer phase is suggested. It exists in two morphological forms: globules and plate-like crystals. A scheme of the distribution of the macromolecules formed between these two forms is proposed.
