

УДК 541.64:547.322

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С
ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ

И. Н. Вишневская, Д. Н. Борт

Вопросам структурообразования в процессе гетерогенной свободнорадикальной полимеризации винилхлорида (ВХ) и винилиденхлорида (ВДХ) в условиях гомогенного инициирования посвящен ряд работ [1—4]. Показано, что поливинилхлорид (ПВХ) выделяется из мономера в виде глобулярных образований, морфология которых определяется главным образом скоростью полимеризации [1], а поливинилиденхлорид (ПВДХ) — в виде надмолекулярных структур двух морфологических типов: глобул и кристаллов, причем морфология структурных образований определяется в основном температурой, а их концентрация — скоростью полимеризации [3, 4]. В данной работе изучены закономерности возникновения и роста структурных образований полимерной фазы непосредственно в процессе сополимеризации ВХ с ВДХ в широкой области их составов с тем, чтобы выяснить, с одной стороны, специфичность механизма структурообразования при сополимеризации, а с другой — общность с механизмами структурообразования, имеющими место при гомополимеризации ВХ и ВДХ.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию ВХ с ВДХ, инициируемую динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), проводили в ампулах при 50 и 80°.

Характеристики инициатора и мономеров, а также описание техники проведения полимеризации изложены ранее [1, 3].

Основным методом исследования морфологии образующегося сополимера и определения размеров структурных образований служил метод электронной микроскопии. Образцы для просмотра в электронном микроскопе на просвет получали непосредственным нанесением полимеризата на угольную подложку. Для исследования поверхности полимерных частиц пользовались одноступенчатыми платиново-угольными репликами.

Для оценки состава сополимера использовали данные работы [5]. Исследовали сополимеры во всей области составов: от 0 до 1,0 мол. долей ВХ с интервалом изменения 0,1.

Глубина превращения при сополимеризации не превышала 10%. Конверсию определяли взвешиванием.

Результаты и их обсуждение

По морфологическим картинам, видимым в электронном микроскопе, сополимер по составам можно разбить примерно на четыре основные области (мол. доли ВХ): I — 0—0,25; II — 0,3—0,4; III — 0,5—0,7; IV — 0,8—1,0. В области I сополимер, подобно ПВДХ, выделяется в виде надмолекулярных образований двух морфологических типов: глобул и пластинчатых кристаллов (рис. 1, а); в областях II и IV — в виде только глобул (рис. 1, б, г соответственно) и в промежуточной области III сополимер выделяется в виде бесформенных образований (рис. 1, в).

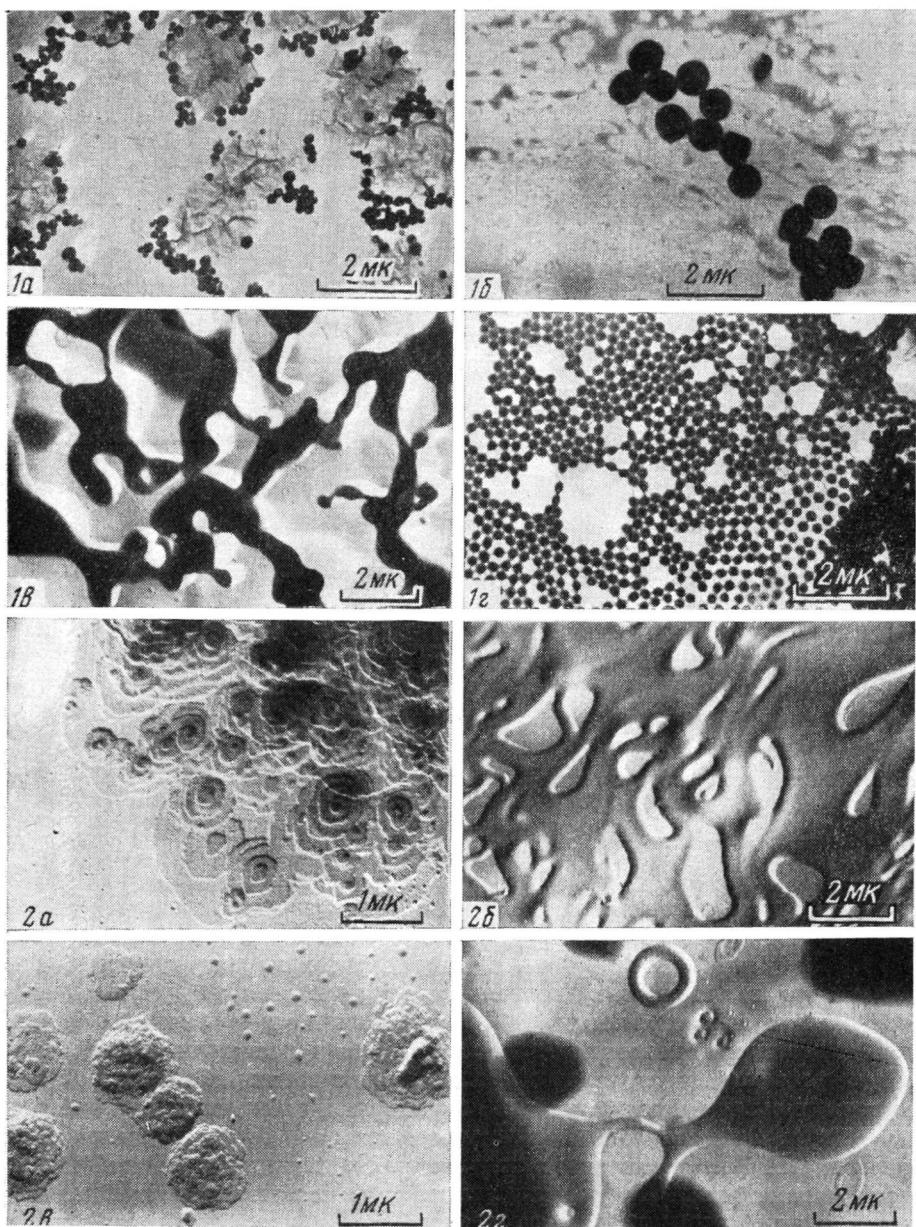


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии надмолекулярных структур сополимера, возникающих непосредственно в процессе сополимеризации ВДХ с ВХ в областях составов сополимера I (a), II (b), III (c), IV (d)

Конверсия, %: a — 0,5; б — 3; в — 3,5; г — 5,8

Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии структур сополимера ВДХ — ВХ в областях составов сополимера I, II (a, в) и III, IV (б, г)

a, б — препараты получены из растворов сополимеров в своих мономерных смесях, в, г — фрагменты фона, характерного для картин рис. 1, а, б и 1, в, г соответственно

Наблюдаемая морфология согласуется с рентгеновскими данными по кристаллической структуре и степени кристалличности этого сополимера [6—10]. На основании данных, представленных в работе [7], можно заключить, что кристаллиты в областях I и II по кристаллической структуре изоморфны с ПВДХ, в области IV — с ПВХ, сополимер промежу-

точного состава (область III) — аморфный. Необычное на первый взгляд существование сополимера с довольно высокой степенью кристалличности (20% [7]) и с кристаллической структурой, изоморфной ПВДХ, в глобуллярной форме (рис. 1, б) является, на самом деле, подтверждением выводов [7, 9] о значительном возрастании дефектности кристаллитов для образцов состава 0,25—0,44 мол. долей ВХ вследствие включения звеньев ВХ в блоки ВДХ. Как показали наши морфологические исследования, фор-

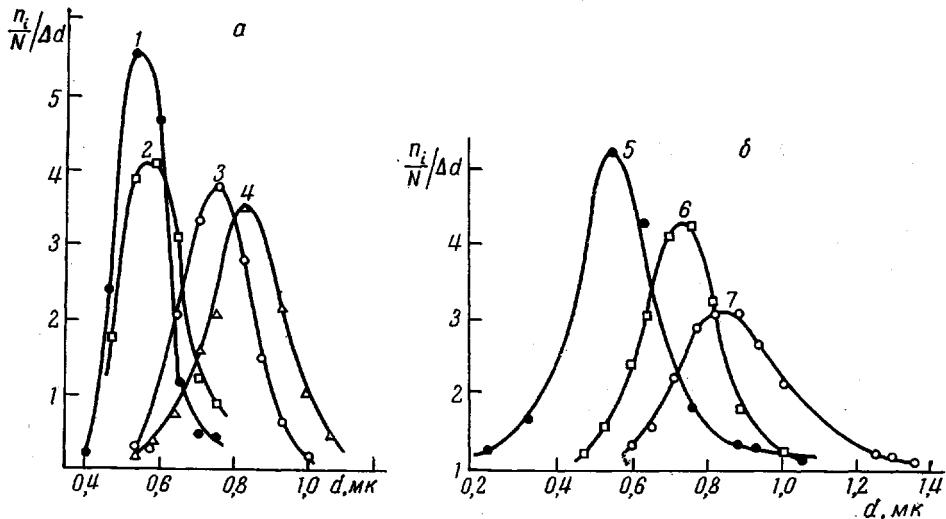


Рис. 3. Кривые распределения глобул по размерам для сополимера ВДХ — ВХ со-
ставов 0,05 (а) и 0,25 мол. долей ВХ (б)

Выход, %: 1 — 2,9; 2 — 3,2; 3 — 4,6; 4 — 5,3; 5 — 0,4; 6 — 0,8 и 7 — 1,0. Зависимость $\frac{n_i}{N} \Delta d$
выражена в мк^{-1}

мирование отдельных пластинчатых кристаллов, типичных для ПВДХ [4], в этой области составов не происходит и сополимер выделяется в виде глобул. Глобулы с необычно высокой для этого морфологического вида структурой кристалличностью (степень кристалличности 30%) мы наблюдали ранее при полимеризации ВДХ и объясняли их образование различными величинами скоростей роста кристаллов и полимеризации [4].

При рассмотрении электронно-микроскопических фотографий видно, что, наряду с картинами основных структурных элементов, на них всегда присутствует картина фона в виде протяженных бесформенных пятен. В области III фон является основной морфологической картиной сополимера. Проводя опыты по центрифугированию реакционных масс полимеризатов и препарированию их прозрачной части, мы установили, что фон во всех случаях обязан сополимеру, растворенному в смеси своих мономеров: структура фона, разрешаемая оттенением образцов, оказалась полностью идентичной морфологической структуре растворенного сополимера. Из рис. 2 видно, что растворенный в мономерных смесях сополимер, подобно сополимеру, образующему новую фазу, способен к кристаллизации в областях I—II (рис. 2, а, в) и не кристаллизуется в областях III—IV (рис. 2, б, г).

Анализ морфологических картин показал, что во всей области составов растворимость сополимера превосходит растворимость гомополимеров. Максимальная растворимость сополимера наблюдается в промежуточной III области составов. Бесформенные пятна, наблюдавшиеся на фотографиях для такого сополимера (рис. 1, б), являются, по-видимому, набухшими частицами сополимера.

Морфологические исследования в сочетании со статистической обработкой размеров глобул позволили сделать некоторые выводы о механизме

структурообразования при сополимеризации ВДХ с ВХ. В соответствии с разделением сополимера на четыре области составов по морфологическому типу и кристаллической структуре, сделанным в начале этого раздела, нам кажется целесообразным рассматривать механизм структурообразования раздельно по этим областям составов.

Область кристаллизующихся составов (I, II). Для этой области составов строили кривые распределения глобул по размерам (рис. 3) и зависимости \bar{d}^3 — выход, % (кривые 1—4 рис. 4) *, где \bar{d}^3 —

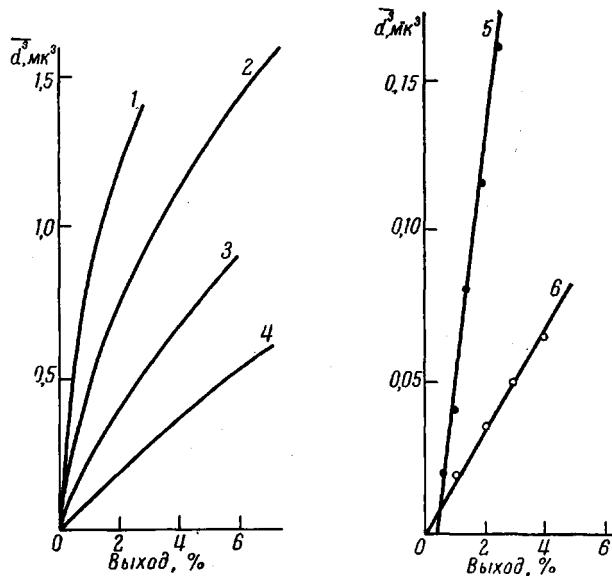


Рис. 4. Зависимость \bar{d}^3 от конверсии для сополимера ВДХ — ВХ с составами сополимера 0,25 (1, 2); 0,05 (3, 4); 0,8 (5) и 0,94 (6) мол. долей ВХ при концентрациях ДАК 0,01 (1, 3), 0,05 (2, 4), 0,014 (5) и 0,006 моль/л (6). Кривые 2, 3 и 5, 6 получены при средней скорости полимеризации в области начальных конверсий $\bar{W}_{\text{инк}} = 0,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек

средние значения кубов диаметров глобул, пропорциональные средним массам глобул. Из приведенных рисунков видно, что: 1) глобулы растут с увеличением конверсии, сохраняя унимодальный характер распределения по размерам, что свидетельствует о постоянстве числа глобул в процессе сополимеризации; 2) изменение скорости сополимеризации (в данном случае путем изменения концентрации инициатора) приводит к изменению числа глобул в системе, о чем можно судить по наклону кривых 1—4 рис. 4.

Эти выводы относительно частичной концентрации глобул и морфологии сополимера говорят о том, что в области кристаллизующихся составов сохраняются закономерности, характерные для выделения полимерной фазы при полимеризации ВДХ, изученной нами ранее [4].

Области составов сополимера IV. Для этой области составов также строили зависимости \bar{d}^3 — выход, % (кривые 5, 6 рис. 4). Если учесть, что весь сополимер в этой области выделяется в виде глобул, то становится ясным, что прямолинейный характер этих зависимостей означает постоянство числа глобул в ходе сополимеризации, а наклон прямых определяет их концентрацию N [1]. Для одного из составов (0,8 мол. долей ВХ) установили зависимость N от скорости сополимеризации, задаваемой концентрацией инициатора (рис. 5, а). Оказалось, что характер этой зависимости аналогичен характеру такого рода зависимости для ПВХ: при малых скоростях полимеризации число глобул возрастает с увеличением скорости полимеризации; при дальнейшем увеличении скорости полимеризации оно, достигнув предельного значения, остается постоянным.

* Отсутствие точек на кривых 1—4 рис. 4 связано с тем, что они построены по экспериментальным зависимостям выход — время и d^3 — время, которые в статье не приводятся.

Все эти факты свидетельствуют о том, что в области составов, где кристаллическая структура сополимера изоморфна кристаллической структуре ПВХ, соблюдаются закономерности выделения полимерной фазы, характерные для случая гомополимеризации ВХ [1].

Механизм структурообразования при сополимеризации ВДХ с ВХ имеет, однако, свои особенности. Это проявляется, прежде всего, в том, что морфология глобул не всегда соответствует морфологии, ожидаемой из механизмов структурообразования соответствующих гомополимеров.

Например, для сополимера, получаемого при 50° и выше, в диапазоне составов IV морфология глобул не определяется средней скоростью

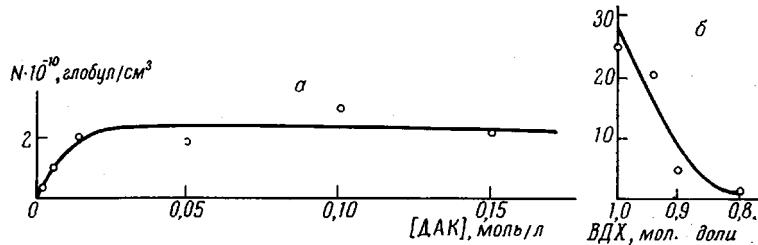


Рис. 5. Зависимость концентрации глобул N от концентрации ДАК
(a) для сополимера ВДХ — ВХ состава 0,8 мол. долей ВХ и от со-
става сополимера ВДХ — ВХ (б)

полимеризации в области начальных конверсий $\bar{W}_{\text{ппк}}$, как это наблюдается при полимеризации ВХ [1]. Даже при небольшом содержании в сополимере звеньев ($-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$) не удается получить глобулы агрегативного строения в той области значений $\bar{W}_{\text{ппк}}$, где они наблюдаются для ПВХ (ср. рис. 6, б, с 6, а). Далее, ряд сополимеров из области кристаллизующихся составов (I, II), а именно сополимеры типа «саран» (около 0,25 мол. долей ВХ), в области малых значений $\bar{W}_{\text{ппк}}$ образуют глобулы, имеющие агрегативный характер (рис. 6, в), который наблюдается только для ПВХ и никогда — для ПВДХ.

Экспериментальные факты, изложенные здесь, являются, как нам кажется, следствием повышенной по сравнению с гомополимерами растворимости сополимера в своих мономерных смесях. В первом случае вязкость глобул сополимера становится, по-видимому, достаточно низкой для того, чтобы силы поверхностного натяжения сгладили рельеф поверхности, обусловленный агрегированием на самых начальных стадиях полимеризации более мелких частиц. Предлагаемое объяснение подтверждается тем, что при снижении растворимости глобул в мономерной среде путем увеличения доли ВХ в сополимере и путем снижения температуры сополимеризации глобулы частично сохраняют агрегативный характер (рис. 6, г).

Второй пример иллюстрирует, очевидно, случай, сочетающий в себе особенности обоих механизмов: механизма выделения полимера, кристаллизующегося и нерастворимого в своем мономере (ПВДХ), и механизма выделения полимера с низкой кристалличностью и способного к набуханию в собственном мономере (ПВХ). Нарушение регулярности макромолекул в сополимерах состава 0,25 мол. долей ВХ, вероятно, таково, что они все еще сохраняют способность к построению кристаллов, но образуемые ими глобулы обладают большей способностью к набуханию по сравнению с глобулами, образующимися при полимеризации ВДХ. Это приводит к тому, что глобулы растут главным образом за счет сополимеризации в их объеме, благодаря чему их агрегативный характер, обусловленный заданной малой $\bar{W}_{\text{ппк}}$, как и в случае ПВХ [2], сохраняется в процессе сополимеризации. Если же синтез сополимеров этого состава осуществлять при достаточно больших $\bar{W}_{\text{ппк}}$, глобулы, как и в случае полимеризации ВХ, являются единичными образованиями с гладкой поверхностью.

Особенности механизма структурообразования при сополимеризации ВДХ с BX проявляются также при сравнении концентраций структурных образований полимерных и сополимерных фаз. Из наклона кривых рис. 4, по аналогии с выводами, сделанными ранее [3, 4], следует, что при одном и том же значении $\bar{W}_{\text{ппк}}$ концентрация глобул в системах изменяется с изменением доли BX в сополимере: в области кристаллизующихся составов I, II она уменьшается с увеличением доли BX, в области составов IV — увеличивается. Мы определяли концентрацию глобул для нескольких составов сополимера из области составов IV, где весь сополимер выделяется в виде глобул. Значение $\bar{W}_{\text{ппк}}$, определяющее концен-

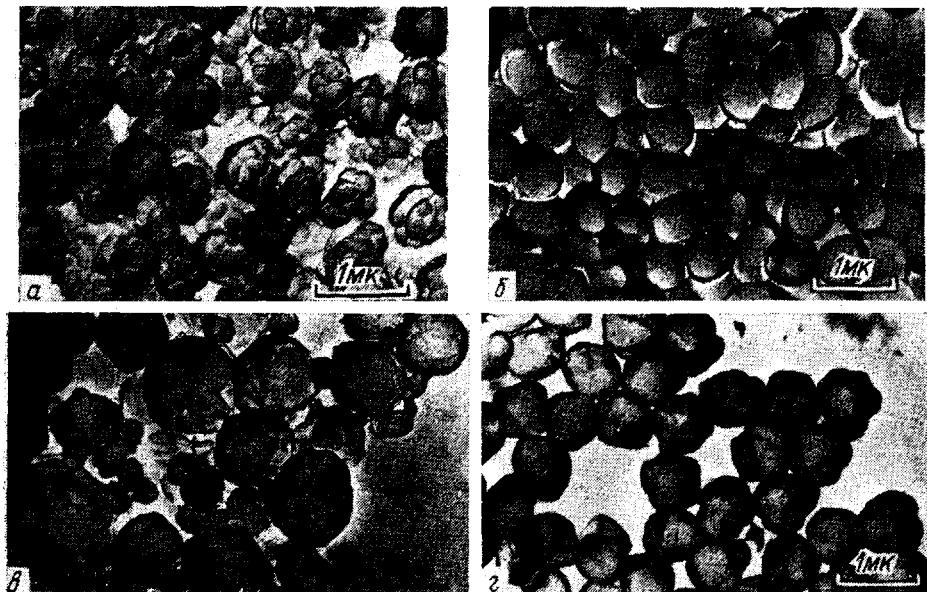


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии реплик глобул ПВДХ (а) и сополимеров ВДХ — BX составов 0,94 (б), 0,25 (в) и 0,98 мол. долей (г) при 50 (а—в) и 40° (г); $\bar{W}_{\text{ппк}} = 0,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек

трацию глобул в системе [1], было взято постоянным для всех выбранных составов. Зависимость концентрации глобул от состава сополимера приведена на рис. 5, б. Видно, что концентрация глобул падает с уменьшением доли BX, а не остается постоянной, как следовало бы ожидать из-за постоянства $\bar{W}_{\text{ппк}}$. С другой стороны, обращает на себя внимание следующий факт: предельная концентрация глобул при 50° в системе, характеризующейся составом сополимера 0,8 мол. долей BX, составляет величину $2,5 \cdot 10^{10}$ глобул/ см^3 , в то время как предельное значение концентрации глобул при 50° в системе полимеризующегося винилхлорида равно $5,04 \cdot 10^{11}$ глобул/ см^3 [1]. Наблюдаемое в сополимеризующихся системах изменение частичной концентрации глобул с изменением доли BX в сополимере и уменьшение ее по сравнению с частичной концентрацией структурных образований в гомополимеризующихся системах при одинаковых скоростях процессов также следует, вероятно, объяснить зависимостью величины растворимости сополимера от состава и более высокой по сравнению с гомополимерами растворимостью в мономерных смесях.

Выше было отмечено, что сополимеры с составом 0,5—0,7 мол. долей BX (область III) характеризуются повышенной растворимостью в смеси своих мономеров. Поэтому на препаратах этих сополимеров в значительном количестве присутствует сополимер, образование концентрированной фазы

которого происходит непосредственно на препарате после испарения мономеров. Те структурные элементы полимерной фазы, которые формируются непосредственно при сополимеризации, на таких препаратах плохо различимы. Из анализа фотографий (рис. 1, в) все-таки можно заключить, что сополимер состава III выделяется из мономерной фазы в виде глобулярных образований. Поскольку вследствие отмеченных экспериментальных затруднений размеры и морфологию таких образований определить не удается, механизм возникновения полимерной фазы в этом случае нам представляется пока несколько неопределенным.

В заключение проанализируем взаимосвязь между характерным для гетерогенных процессов полимеризации явлением автоускорения и способ-

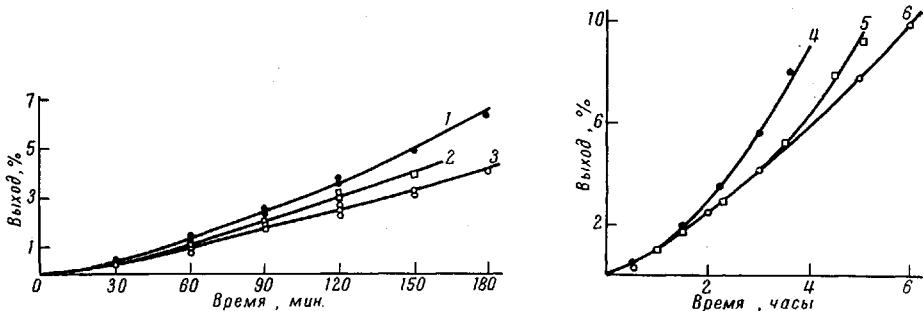


Рис. 7. Кинетические кривые сополимеризации при $\bar{W}_{\text{пик}} = 0,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек для составов сополимера ВДХ — ВХ. ВХ, мол. доли: 0 (1), 0,05 (2), 0,25 (3), 1 (4), 0,94 (5) и 0,8 (6)

ностью получаемых сополимеров растворяться в реакционной среде, а также их морфологией. На рис. 7 представлены кинетические кривые процессов полимеризации для разных составов образующихся сополимеров (и для гомополимеров), начинающихся с одной и той же начальной скоростью. Постоянство начальной скорости при одной и той же температуре достигали подбором нужной концентрации инициатора. Характер кривых указывает на то, что наибольшее увеличение скорости происходит при гомополимеризации ВХ и ВДХ. В области составов 0,25—0,8 мол. долей ВХ ускорение наименьшее. Из электронно-микроскопических данных, приведенных выше, видно, что в указанной области составов сополимер обладает наилучшей растворимостью в своих мономерах. Таким образом, ускорение при сополимеризации ВДХ с ВХ обусловлено присутствием тех структурных элементов полимерной фазы, которые возникают в процессе сополимеризации. Можно полагать, что природа топохимии ускорения для сополимеров с составами, расположеными по разные стороны области 0,25—0,8 мол. долей ВХ, должна быть разной. Как было показано выше, сополимер состава, близкого к ПВДХ, и сам гомополимер выделяются при полимеризации в виде кристаллических структур, набуханием которых в мономере можно пренебречь. Следовательно, ответственность за ускорение в этом случае должна нести, по-видимому, поверхность частиц полимерной фазы. В случае же сополимеров в области составов 0,24—0,4 мол. долей ВХ, составов, близких к ПВХ, и самого ПВХ полимерная фаза выделяется в виде глобул, способных набухать в собственных мономерах, и поэтому ответственность за ускорение следует приписать, по-видимому, не только поверхности частиц полимерной фазы, но и их объему.

Выходы

- Проведено исследование структурообразования непосредственно при сополимеризации винилхлорида (ВХ) с винилиденхлоридом (ВДХ) во всей области составов образующихся сополимеров. Показано, что сополимер по наблюдаемым типам структур можно разделить на три области составов:

область, в которой он, подобно поливинилиденхлориду, выделяется в виде кристаллов и глобул повышенной кристалличности, область, где он, подобно поливинилхлориду, выделяется в виде глобул, и промежуточную область, в которой он набухает в мономерных смесях; строгая идентификация его структур затруднительна.

2. Предложен механизм структурообразования при сополимеризации ВДХ с ВХ. В области кристаллизующихся составов сохраняются закономерности, характерные для выделения полимерной фазы в процессе полимеризации ВДХ, в области 0,8—1,0 мол. долей ВХ — закономерности, характерные для выделения полимерной фазы при полимеризации ВХ.

Поступила в редакцию
15 III 1971

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. Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б12, 176, 1970.
4. Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, А13, 1950, 1971.
5. W. I. Bengough, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A128, 149, 1953.
6. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, Ж. физ. химии, 27, 1526, 1953.
7. K. Okuda, J. Polymer Sci., A2, 1749, 1964.
8. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А9, 495, 1967.
9. В. П. Лебедев, М. Н. Шлыкова, Н. А. Окладнов, Высокомолек. соед., Б9, 122, 1967.
10. D. Kockoft, Kolloid-Z., 206, 122, 1965.

STUDY OF STRUCTURE FORMATION IN COPOLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE AND VINYLIDENE CHLORIDE

I. N. Vishnevskaya, D. N. Bort

Summary

A mechanism of structure formation in the copolymerization of vinylidene chloride and vinyl chloride is suggested. In the region of crystallizable compositions (0—0,4 mole fractions of vinyl chloride) the copolymer morphology is similar to that of poly(vinylidene chloride) and the process shows the same regularities which are characteristic of the polymer phase separation during polymerization of vinylidene chloride. In the composition range of 0,8—1,0 mole fraction of vinyl chloride the copolymer morphology is similar to that of poly(vinyl chloride) and the same regularities are observed which are characteristic of the polymer phase separation during polymerization of vinyl chloride. The fact that the morphology of the copolymer phase particles and their partial concentration differ from those observed in the homopolymerization of vinylidene chloride and vinyl chloride is accounted for by higher solubility of copolymer in its monomer mixtures than that of homopolymers.
