

О МОРФОЛОГИИ БЛОЧНОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Г. Ф. Зверева, Д. Н. Борт, Н. А. Окладнов

Полимеризацию акрилонитрила в массе рассматривают как наиболее яркий пример свободно-радикальной полимеризации, протекающей по гетерогенному принципу [1]. Главной кинетической особенностью такого процесса является увеличение скорости полимеризации с возрастанием глубины превращения практически с момента начала реакции. Наличие ускорения связывают с образованием полимера, нерастворимого или плохо растворимого в собственном мономере.

При обсуждении механизма такой полимеризации важно иметь представление о морфологии, размерах и концентрации нерастворимых в мономере частиц полимерной фазы. Поскольку подобные данные относительно полимеризации акрилонитрила (АН) в массе в литературе отсутствуют, представилось интересным изучить морфологию полиакрилонитрила (ПАН), образующегося непосредственно в процессе полимеризации.

Экспериментальная часть

Для полимеризации использовали фракцию АН с т. кип. 77,3°. В качестве инициатора был взят а, а'-азо-бис-изобутиронитрил (концентрация 0,001 моль/л), очищенный по ранее описанной методике [2]. Реакционными сосудами для проведения полимеризации служили дилатометры емкостью 15—20 мл с диаметром капилляра ~1,5 мм, использовавшиеся как для снятия кинетической кривой полимерационного процесса, так и для отбора проб с целью оценки морфологии частиц полимерной фазы, соответствующей определенной степени конверсии. Перед проведением полимеризации дилатометры вакуумировали. По достижении определенной конверсии полимеризацию прекращали, охлаждая дилатометр до —78°, вскрывали и каплю реакционной массы наносили на угольную подложку. После удаления мономера препарат просматривали в электронном микроскопе (Tesla и УЭМВ-100В).

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что индивидуальными частицами ПАН, образующимися при полимеризации в массе, являются образования не очень правильной формы, состоящие из более мелких дискретных элементов с размерами 0,06—0,08 мк. Особенно это хорошо видно на краях таких образований. С увеличением конверсии размер индивидуальных образований увеличивается (рис. 1, 2), размер же составляющих их элементов почти не меняется. Частичная концентрация индивидуальных образований на протяжении одного и того же полимерационного процесса остается неизменной, начиная с ~0,5% конверсии. Факт постоянства концентрации частиц полимеризата наблюдали ранее другие авторы для исследуемого мономера, например при полимеризации его в смеси с водой [3, 4], а также для винилхлорида и винилиденхлорида при полимеризации их в массе [2, 5]. Концентрация частиц, рассчитанная на основании электронно-микроскопических данных, в нашем случае составляла $c \cdot 10^{12}$ частиц/моль, где значение c в зависимости от условий полимеризации может меняться от 5 до 15. Морфологический характер частиц остается неизменным во всех исследованных интервалах температур и концентраций инициатора.

Специфичности морфологического строения структурных образований полимеризата АН позволяют предположить, что их рост при полимеризации может идти как за счет мелких глобул, образующихся в отдалении от основных образований, а затем к ним присоединившихся, так и за счет структурных элементов, формирующихся непосредственно на поверхности основных образований. Такой характер структурообразования хорошо согласуется с представлениями о плохой растворимости ПАН в собственном мономере, а также представлениями об окклюзионной теории ускорения поли-

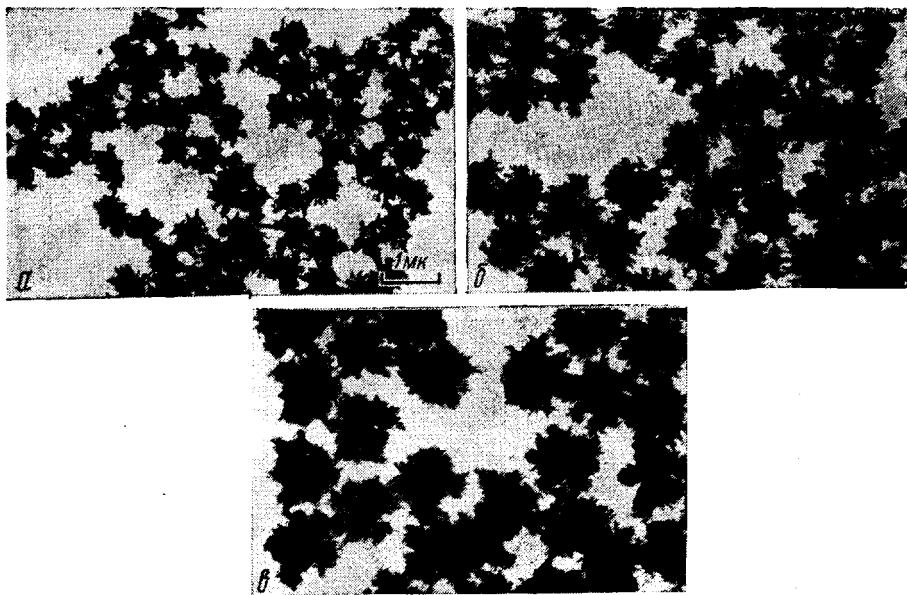


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии частиц блочного полимеризата АН, образующихся при 60° и конверсии 0,5 (а), 2 (б) и 5% (в)

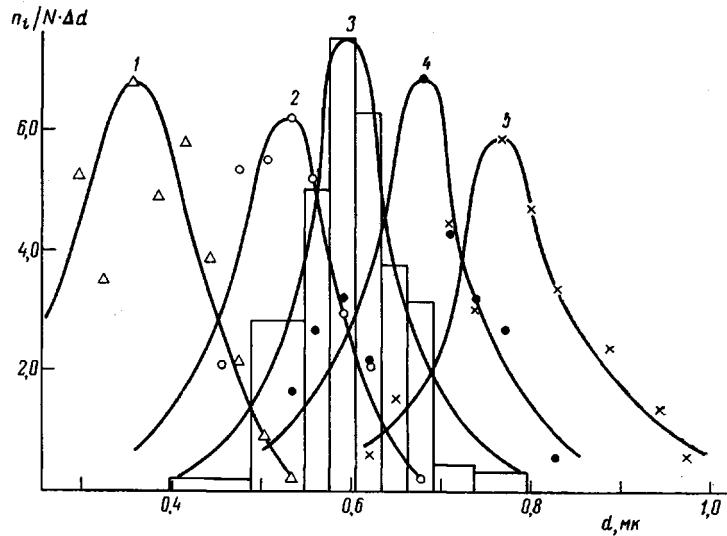


Рис. 2. Кривые распределения по размерам частиц блочного полимеризата АН при конверсии 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4) и 5% (5); $n_i / N \cdot \Delta d$ — отношение доли частиц данного класса в общем числе частиц к разности размеров двух соседних классов

меризационного процесса, развитой Бэмфордом с сотр. [1, 6]. Мельчайшие составные элементы, наблюдаемые в нашем случае, можно, по-видимому, считать той средой, в которой из-за ее высокой вязкости [1] затруднен обрыв растущих макрорадикалов.

Выводы

- Проведено электронно-микроскопическое исследование частиц блочного полимеризата акрилонитрила.
- Показано, что индивидуальными образованиями полимерной фазы являются частицы, состоящие из мелких структурных элементов. Частич-

ная концентрация индивидуальных полимерных образований в ходе процесса остается неизменной.

Поступила в редакцию
16 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
2. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 2574, 1968.
3. Кинути Хироши, Иоситута Кэндзи, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1096, 1965.
4. Е. С. Роккин, Г. Б. Карпенко, Н. Б. Яновская, Химия и химич. технология, 9, 819, 1966.
5. Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, Высокомолек. соед., A13, 1950, 1971.
6. С. Н. Вашфорд, А. Д. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A216, 515, 1953.

УДК 541.64 : 539.2

РЕГУЛИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

B. B. Треззов, B. E. Басин

Многие свойства полимерных покрытий зависят от их надмолекулярной структуры, которая, в свою очередь, определяется особенностями химического состава полимера, типом растворителя, условиями пленкообразования и другими факторами, иногда еще недостаточно изученными. В нашу задачу входило изучение возможностей регулирования внутренних напряжений в пленках на основе поливинилформальэтилаля, адгезии этих пленок к металлу (алюминиевой фольге), а также регулирование их надмолекулярной структуры.

Внутренние напряжения измеряли консольным методом [1, 2], адгезию определяли по сопротивлению отслаиванию алюминиевой фольги [3, 4], надмолекулярную структуру исследовали методом углеродных реплик, оттененных палладием, с помощью электронного микроскопа Tesla BS-242. Поверхность пленок перед репликацией подвергали травлению активным кислородом на установке, конструкция и параметры которой аналогичны описанной в [5].

Изучаемые объекты представляли собой композиции на основе поливинилформальэтилаля и фенолформальдегидной смолы ФЦ в соотношении 6:4 и отличались составом растворителя. Кроме того, некоторые образцы содержали в качестве пла-

Таблица 1

Рецептура изучаемых лаков на основе поливинилформальэтилаля
и фенолформальдегидной смолы

Образец, №	Растворитель, вес. ч.				Трикрезил-фосфат, % на сухой остаток
	этил-целлозольв	хлорбензол	ксилол	крезол	
1	50	50	--	--	--
2	50	--	50	--	--
3	50	--	45	5	--
4	50	--	25	25	--
5	50	--	--	50	--
6	50	50	--	--	0,04
7	50	--	50	--	0,04
8	50	--	--	50	0,04