

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С СОБСТВЕННЫМ МОНОМЕРОМ

И. Я. Ибрагимов, Д. Н. Борт

Для понимания механизма гетерофазной свободно-радикальной полимеризации винилхлорида (ВХ) в массе (сuspензии), ее тошохимии и кинетики важно иметь представление о возможности набухания частиц полимерной фазы в собственном мономере, о способности мономера пластифицировать полимер.

В литературе имеются немногочисленные данные о возможности набухания ПВХ в ВХ, носящие исключительно качественный характер [1–3] и лишь только на основании косвенных данных работы [4] следует, что объемная доля ВХ в набухшем в нем ПВХ имеет значение, равное ~0,38. В литературе также отсутствуют данные о зависимости температуры стеклования T_c системы ПВХ–ВХ от содержания в ней ВХ.

Цель данной работы – определить прямым методом численное значение степени набухания ПВХ в ВХ, установить количественную зависимость между T_c системы ПВХ–ВХ и содержанием в ней ВХ.

Степень набухания характеризовали величиной

$$\alpha = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{м}} + m_{\text{п}}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{п}}$ – масса сухого полимера, $m_{\text{м}}$ – масса мономера, поглощенная $m_{\text{п}}$ вследствие набухания (растворения ВХ в ПВХ). Для определения α пользовались данными по изменению объема образца ПВХ, происходящему вследствие набухания. Для исследования использовали ПВХ, получаемый полимеризацией ВХ в массе (полимеризацию проводили в ампулах) при комнатной температуре и концентрации динитрила изомасляной кислоты, равной 0,04 моль/л. Полимеризацию доводили до конверсии 80 %. Исследование проводили на образцах цилиндрической формы длиной 120 мм и диаметром 5 мм, изготовленных из получаемого ПВХ. Перед проведением экспериментов по набуханию, с целью релаксации остаточных напряжений, образцы ПВХ предварительно подвергали отжигу выше его T_c . Набухание ПВХ в ВХ осуществляли в запаянных ампулах. О набухании судили по увеличению длины цилиндрического образца. Измерение длины образца производили с точностью до 0,25 мм. На основании электронно-микроскопических данных об изотропности структуры исследуемых блоков ПВХ полагали, что при набухании имело место равнозначное увеличение их размеров по всем направлениям. Для расчетов равновесной величины степени набухания использовали значения длин цилиндрических образцов, достигающих максимального значения в ходе опыта. Вследствие высокой пористости используемых образцов максимальные значения их длин устанавливались за несколько секунд.

Если обозначить объем фазы ПВХ до набухания через V_0 , а объем фазы набухшего ПВХ через V , то при принятом допущении об изотропности исследуемых образцов можно записать, что

$$V = K^3 V_0, \quad (2)$$

где $K = l/l_0$ (l_0 и l – длины образца до и после набухания соответственно). Допустим сначала (для простоты), что при набухании ПВХ в ВХ не происходит изменения объема системы, т. е. имеет место аддитивное сложение объемов взаимодействующих компонентов.

Тогда для величин, входящих в соотношение (1), можно записать

$$m_{\text{п}} = \rho_{\text{п}} (V_0 - \beta V_0) \quad (3)$$

и

$$m_{\text{м}} = \rho_{\text{м}} [(V - \gamma V) - (V_0 - \beta V_0)], \quad (4)$$

где $\rho_{\text{м}}$ и $\rho_{\text{п}}$ – плотности мономера и полимера, β и γ – объемные доли пор в образце до и после набухания соответственно. Под порами мы

подразумеваем объемные участки образца, которые не включают в себя полимерную фазу. Необходимо отметить, что в нашем случае образцы не меняли своей формы в процессе набухания, что свидетельствует о сохранении подобия формы пор образца в ходе набухания. Последнее, в свою очередь, означает, что $\beta = \gamma$. В этом случае выражение (1) с учетом соотношений (2), (3) и (4) принимает следующий вид:

$$\alpha = \frac{\rho_m (K^3 - 1)}{\rho_m (K^3 - 1) + \rho_p}. \quad (5)$$

Из анализа литературных данных было сделано заключение о том, что при набухании ПВХ в ВХ (растворение ВХ в ПВХ) не происходит аддитивного сложения объемов взаимодействующих компонентов. Так, для того чтобы при полимеризации ВХ в массе при 50° величина конверсии P , определяемая дилатометрическим способом по формуле

$$P = \frac{\Delta V}{V_0'} \frac{\rho_p}{\rho_p - \rho_m}, \quad (6)$$

где ΔV — сокращение объема, фиксируемого дилатометром в процессе полимеризации, а V_0' — начальный объем мономера, соответствующий величине конверсии при той же полимеризации, но определяемой весовым методом; в формуле (6) вместо истинной плотности полимера $\rho_p = 1,41 \text{ г}/\text{см}^3$ [5] необходимо пользоваться фиктивным значением плотности полимера $\rho_p^{\text{факт}} = 1,55 \text{ г}/\text{см}^3$ [6]. Единственной причиной использования завышенного значения плотности полимера в формуле (6) является, по нашему мнению, изменение объема полимеризующейся массы, происходящее не только вследствие превращения ВХ в ПВХ, но и вследствие набухания ПВХ в ВХ. Если это учесть, то выражение (5) для степени набухания приобретает более строгий вид

$$\alpha' = \frac{\rho_m (K^3 - 1) + A \rho_p}{\rho_m (K^3 - 1) + (A + 1) \rho_p}, \quad (5a)$$

где

$$A = \frac{\rho_m}{\rho_p} - \frac{\rho_m}{\rho_p^{\text{факт}}} \quad (7)$$

В таблице приведены равновесные значения степени набухания для разных температур, рассчитанные по формуле (5a) на основе литературных данных о ρ_m [7], ρ_p [5], $\rho_p^{\text{факт}}$ [6] и значений K , полученных нами из экспериментов. Анализ данных таблицы показывает, что имеет место слабая прямая пропорциональная зависимость между степенью набухания и температурой.

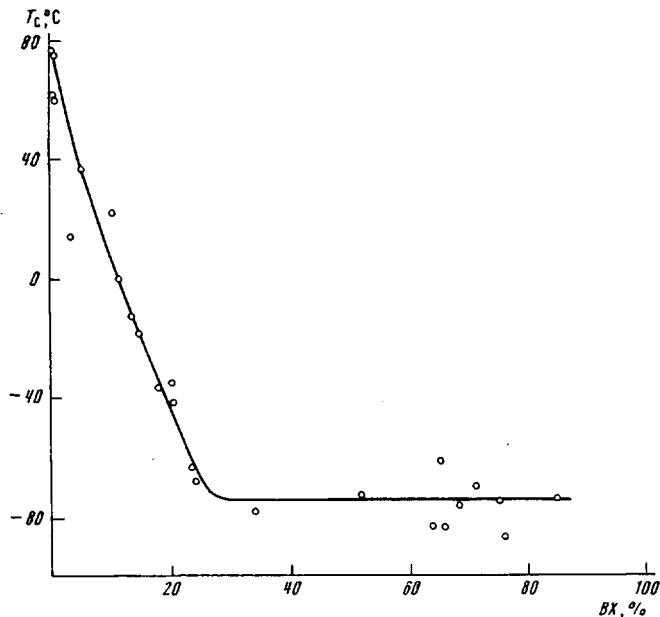
Результаты опытов по определению степени набухания ПВХ в ВХ

T, °C	l_0 , мм	l , мм	K	ρ_m , $\text{г}/\text{см}^3$	A	α' , %
30	119,0	132,0	1,109	0,892	0,062	22,7
40	119,0	132,5	1,113	0,872	0,061	22,9
50	119,0	133,0	1,118	0,852	0,059	23,1
60	119,0	133,5	1,122	0,832	0,057	23,2

Как указывалось выше, достижение максимальной (равновесной) длины образца ПВХ, происходящее вследствие набухания в ВХ, осуществляется за несколько секунд. Этот важный экспериментальный факт необходимо принимать во внимание при описании кинетики полимеризации ВХ в массе. Наблюдаемый факт свидетельствует о том, что

блочная полимеризация ВХ, протекающая в фазе набухшего полимера, не лимитируется диффузией мономера в нее и что, следовательно, состав этой фазы относительно ВХ и ПВХ не будет меняться, пока не исчезнет мономерная фаза.

Как известно [8], в большинстве случаев высокомолекулярные соединения, набухая в низкомолекулярных компонентах, одновременно подвергаются пластификации. Система ПВХ–ВХ в этом отношении не является исключением. Еще ранее [9] было обнаружено, что блочный



Зависимость T_c системы ПВХ–ВХ от содержания ВХ

полимеризат ВХ с конверсиями, превышающими 70–90%, представляющий собой стекловидный прозрачный блок, имеет $T_c=40-50^\circ$. T_c блочных полимеров ВХ в виде меловидных непрозрачных образцов, определенная теми же способами, что и в случае прозрачного блока, имеет значение $\sim 80^\circ$. Достаточно убедительно было доказано, что ответственность за депрессию T_c в прозрачных блоках несет незаполимеризованный ВХ, который достаточно прочно удерживается в полимеризате, по-видимому, вследствие высокой монолитности последнего. Нам удалось установить количественную связь между T_c системы ПВХ–ВХ и концентрацией ВХ (рисунок). T_c определяли термомеханическим методом. Конструктивные особенности прибора позволяли проводить термомеханические испытания без нарушения исходной концентрации сильно летучего мономерса в системе на протяжении всего опыта*. Для испытания использовали ампульные образцы блочного ПВХ, высушенные после полимеризации от остаточного мономера. Застекловывание системы осуществляли путем охлаждения жидким азотом смесей ПВХ и ВХ определенного состава, предварительно выдержаных сначала при комнатной температуре, а затем в течение 1 часа при 50° . Таким образом, каждой экспериментальной точке на кривой соответствует равновесная концентрация ВХ, растворенного в ПВХ при 50° . Вид зависимости T_c – ВХ свидетельствует о том, что ВХ является пластификатором ПВХ, ограниченно смешивающимся с ним. Предельная концентрация смешения ВХ относительно

* Авторы выражают благодарность И. Н. Разинской и Е. П. Комракову за помощь в проведении термомеханических испытаний.

системы ПВХ–ВХ (рисунок) лежит в области 25 %. По своему численному значению эта величина должна быть близка к величине степени набухания, определенной при 50°. Как видно из результатов эксперимента, значения этих величин достаточно близки.

Поступила в редакцию
8 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Norrish, R. Smith, *Nature*, **150**, 336, 1942.
2. J. M. Breitenbach, A. Schindler, *Monatsch. Chem.*, **80**, 437, 1955.
3. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, В. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B10**, 2575, 1968.
4. H. Gerrens, W. Fink, E. Köhnlein, *J. Polymer. Sci.*, **C16**, 2781, 1967.
5. А. Н. Костюченко, Н. А. Окладнов, В. П. Лебедев, Высокомолек. соед., **A10**, 2604, 1968.
6. E. J. Arlman, W. M. Wagner, *Trans. Faraday Soc.*, **7**, 862, 1953.
7. Сб. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, «Химия», 1968.
8. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
9. Д. Н. Борт, Диссертация, 1965.

УДК 541.64:546.212

О КОНДЕНСАЦИОННОМ РАВНОВЕСИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАПРОАМИД – ВОДА

Л. Н. Мизеровский, А. А. Колесников

На основании опубликованных к настоящему времени работ по конденсационному равновесию в системе поликапроамид (ПКА) – вода [1–5] можно считать, что константа амидного равновесия

$$K_2 = \frac{[-\text{NHCO}-]_p [\text{H}_2\text{O}]_p}{[-\text{NH}_2]_p [-\text{COOH}]_p} \quad (1)$$

зависит не только от температуры, но и от концентрации воды в равновесной смеси. Однако вид функции $K_2=f([\text{H}_2\text{O}]_p)$, приводимый разными авторами для практически интересной области составов ($[\text{H}_2\text{O}]_p=0,08\text{--}2,0$ моль/кг или 0,1–3,5 вес. %), различен.

Так, Вилот [1], исследуя равновесие при 220°, нашел, что K_2 уменьшается с ростом $[\text{H}_2\text{O}]_p$ по S-образной кривой, максимальный наклон которой приходится на область $[\text{H}_2\text{O}]_p$ от 2,8 до 28 моль/кг. В области же $[\text{H}_2\text{O}]_p=0,06\text{--}1,75$ моль/кг K_2 изменяется очень незначительно. По данным группы голландских авторов [3], проводивших исследования при 221,5 и 253,5°, константа амидного равновесия существенно и почти линейно уменьшается при увеличении $[\text{H}_2\text{O}]_p$ от 0,4 до 8,0 моль/кг.

Джиори и Хавес [4] нашли, что при 240 и 260° K_2 проходит через максимум при $[\text{H}_2\text{O}]_p=0,80$ моль/кг.

Вилот [2], повторив опыты последних, пришел к выводу, что при малых концентрациях воды они работали с неравновесными продуктами, но отмеченное ими явление увеличения K_2 с ростом $[\text{H}_2\text{O}]_p$ при малых ее значениях, по-видимому, имеет место. Об экстремальной зависимости K_2 от $[\text{H}_2\text{O}]_p$ упоминают также Рамшюссель и Деже [6].

По нашим данным [7, 8], относящимся к температурам 235, 255 и 270°, K_2 практически постоянна, если $[\text{H}_2\text{O}]_p$ находится в пределах 0,1–0,8 моль/кг.