

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
МЕТОДОМ КОНТАКТНОЙ ЭТАЛОННОЙ ПОРОМЕТРИИ

*Маринин В. Г., Борт Д. Н., Завьялова В. С.,
Вольфович Ю. М., Школьников Е. И., Рыбкин Э. П.*

Впервые использован метод контактной эталонной порометрии для изучения пористой структуры поливинилхлорида. Выявлены особенности пористой структуры образцов полимера, образующихся в процессе полимеризации винилхлорида в массе при различных степенях конверсии. Обнаружена корреляция порометрических характеристик с известными представлениями формирования морфологической структуры полимера при полимеризации винилхлорида в массе.

Зерно порошка ПВХ представляет собой пористое тело. Пористость таких зерен является следствием гетерофазности процесса синтеза ПВХ и обусловлена многостадийностью агломерации частиц, образующихся непосредственно при полимеризации винилхлорида [1].

Исследование пористой структуры ПВХ представляет большой интерес с точки зрения возможности управления как синтезом, так и переработкой его. Известные порометрические методы в силу ряда причин недостаточно удобны для детального исследования пористой структуры ПВХ. Так, адсорбционные методы [2] измерения объемов пор и их распределения по размерам надежно работают лишь в диапазоне диаметров пор до 0,1 мкм. Пикнометрический метод [3] не дает количественной информации о распределении пор по размерам, а к данным, полученным методом ртутной порометрии [4], следует относиться критически, поскольку, как уже отмечалось [5], незначительные давления способны вызывать заметные изменения надмолекулярной структуры полимера и существенно искажать результаты измерений.

Нами впервые предпринята попытка использовать разработанный ранее метод контактной эталонной порометрии [6] для изучения некоторых характеристик пористой структуры ПВХ и рассмотреть связь полученных с его помощью данных с имеющимися представлениями о закономерностях выделения полимерной фазы при гетерофазной полимеризации винилхлорида.

Возможность использования метода контактной эталонной порометрии основана на равновесном распределении рабочей жидкости между порами приведенных в контакт образцов и эталонов, которое достигается в соответствии с законами Лапласа и Кельвина – Томсона [7, 8]. Сравнивая количество рабочей жидкости, распределенные между порами образцов и эталонов, и зная программы эталонов, рассчитывали порометрические характеристики образцов. Количество рабочей жидкости изменяли за счет удаления ее из системы посредством вакуумирования. Пропитывание рабочей жидкостью приведенных в контакт образцов и эталонов, а также удаление жидкости проводили в специальной ячейке (рис. 1). Величину пористости образца рассчитывали по формулам

$$\theta^i = \frac{G_{ж}^i}{\rho_{ж} m} \quad \text{или} \quad \varepsilon^i = \frac{\theta^i}{\theta^i + \frac{1}{\rho}} \cdot 100,$$

где i — номер измерения, соответствующего разному количеству рабочей жидкости, Φ^i , ϑ^i — пористость образца в i -й точке измерения, $\text{см}^3/\text{г}$ и % соответственно; G_{ϑ^i} — влагосодержание образца, %; ρ — плотность рабочей жидкости и образца соответственно, $\text{г}/\text{см}^3$; m — масса образца, г.

Образцами для исследования служили как порошки ПВХ, полученного полимеризацией в массе, так и таблетки, изготовленные холодным прессованием порошков. В качестве рабочей жидкости был выбран декан — низкомолекулярная высококипящая жидкость, хорошо смачивающая ПВХ, но не вызывающая его набухания. Использовали два типа эталонов, изготовленных из скелетного и карбонильного никеля

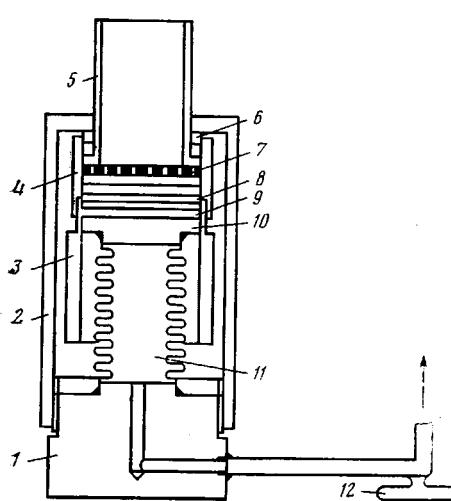


Рис. 1

Рис. 1. Схема ячейки для измерения порометрических характеристик образцов методом контактной эталонной порометрии:

1 — нижнее основание, 2 — накидная гайка, 3 — основание, 4 — центрирующее кольцо, 5 — втулка, 6 — набор колец для создания зазора, 7 — фильтра, 8 — эталон, 9 — порошок, 10 — держатель сифона, 11 — сифон, 12 — опора. Стрелка направлена на манометр

Рис. 2. Интегральные кривые распределения пор по радиусам для образцов порошкообразного ПВХ, снятые при давлениях таблетирования (давлениях подпрессовки) 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 50 кГ/см² (4)

Образцы получены при полимеризации винилхлорида в массе (50°, [ДАК]=0,02 М) до конверсии 6% и последующем удалении мономера в аппаратуре емкостью 1 л при перемешивании полимеризата якорной мешалкой со скоростью 400 об/мин

с порообразователем и имеющих спектры радиусов пор от 0,01 до 1 и от 1 до 100 мкм, измеренных методом ртутной порометрии [6].

В гетерофазной полимеризации винилхлорида (в массе, суспензии) полимерная фаза организуется в агрегаты мельчайших сферических частиц разных размеров [9]. Первоначальная стадия агрегации заканчивается в области конверсий 1–2% при объединении частиц с размерами, не превышающими 0,1 мкм. Вторичная стадия агрегации охватывает область конверсий 10–20%. В состав агрегатов входят частицы с размерами 0,5–1 мкм. Агрегация завершается образованием трехмерной коагуляционной структуры. В условиях воздействия на полимеризат гидродинамического поля характер агрегации в области малых конверсий может несколько видоизменяться [10], а в области конверсий выше 20% возникает новый тип агрегации за счет разрушения трехмерной коагуляционной структуры и возникновения новых частиц путем объединения осколков этой структуры. Очевидно, что любой из отмеченных типов агрегации должен приводить на стадии синтеза ПВХ к образованию частиц с различным характером пористости. Если в условиях синтеза ПВХ формирование агрегативной структуры не завершилось (в области малых конверсий) или она не приобрела достаточной прочности (в области средних конверсий), то выделение полимера испарением остаточного мономера может привести

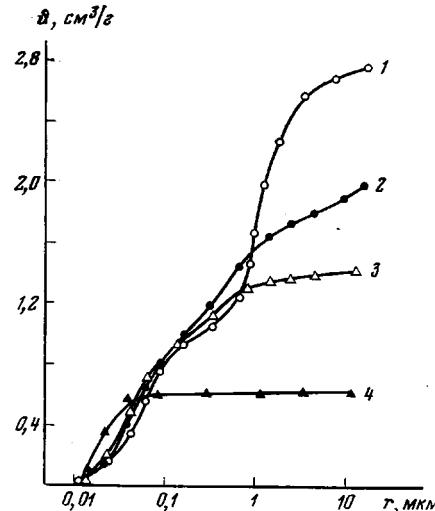


Рис. 2

к возникновению нового типа агрегации, связанного только с условиями выделения. Очевидно также, что и приготовление образцов в виде таблеток, используемых при порометрических исследованиях, может привести в зависимости от условий их прессования, с одной стороны, к искажению размера радиусов пор, сформированных во время синтеза, а с другой — к возникновению новых пор, связанных с упаковкой зерен порошка ПВХ. Полученные нами с помощью метода контактной эталонной порометрии данные как раз и отражают все отмеченные выше стороны формирования пористой структуры образцов ПВХ.

На рис. 2 представлены программы образцов порошка ПВХ, характеризующие частный случай их получения. Все программы отражают наличие в исследуемых образцах группы пор с характерными радиусами 0,04–0,06 мкм. В образцах же, которым соответствуют программы 1 и 2, присутствует еще и другая группа пор с радиусами 0,8–1 мкм. Кроме того, суммарная пористость образцов для первой группы ниже, чем для второй.

Наблюдаемые особенности характера программ легко объясняются формированием пористой структуры образцов на стадии синтеза ПВХ, его выделения и таблетирования. Первая группа пор (0,04–0,06 мкм) формируется при осушивании полимера от мономера. При испарении мономера взвешенные в нем глобулярные частицы сближаются и образуют плотную упаковку. Согласно представлениям глобулярной модели пористых тел корпускулярного строения [11–13], минимальный размер горла пор в упаковках, образованных тремя касающимися частицами, составляет $0,155D$ (D — диаметр глобул). Как показали электронно-микроскопические исследования, при конверсии ~6% образующиеся частицы монодисперсны, имеют гладкую сферическую поверхность, а средняя величина их диаметра составляет 0,5 мкм [10]. Аналогичная величина среднего диаметра глобул была получена нами также из данных определения удельной поверхности $S_{y\delta}$ по методу тепловой десорбции аргона, согласно которым $S_{y\delta}$ составляла $7,6 \text{ м}^2/\text{г}$, а диаметр — 0,6 мкм. Приведенный в соответствии с моделью расчет дал величину диаметра горла пор 0,09 мкм. Это хорошо согласуется с характерным размером пор первой группы, фиксируемой программами исследуемых образцов.

Возникновение второй группы пор с радиусами 0,8–1 мкм связано с условиями выделения полимера. При удалении мономера, как уже отмечалось выше, происходит объединение глобулярных частиц в агрегационную структуру. При работающей мешалке эта структура способна разрушаться с образованием зерен порошка ПВХ. При приготовлении образцов из такого порошка возникают поры между этими зернами, размеры которых в случайных упаковках соизмеримы с размерами самих зерен [11]. Именно такого происхождения поры отражены правыми участками программ 1 и 2 (рис. 2).

Однако, как это можно заключить из анализа программ (рис. 2), образовавшиеся при сушке полимера агрегаты непрочны, и небольшие механические воздействия способны вызвать их разрушение. Так, уменьшение пористости образцов с возрастанием номера программы (рис. 2) можно связать с разрушением агрегатов и заполнением крупных пор между ними глобулярными частицами меньших размеров. Начиная с давлений 3 кГ/см² (программа 3) межагрегатные поры полностью исчезают. При еще большем увеличении давления (программа 4), по-видимому, происходит деформация самих глобулярных частиц, образованных при полимеризации. Это в свою очередь обусловливает сокращение общего объема пор и увеличение относительной доли пор меньших размеров.

Таким образом, на основании рассмотренных экспериментов можно прийти к заключению, что, с одной стороны, полученные методом контактной эталонной порометрии программы отражают все случаи формирования пористой структуры исследуемых образцов ПВХ, а с другой — ориен-

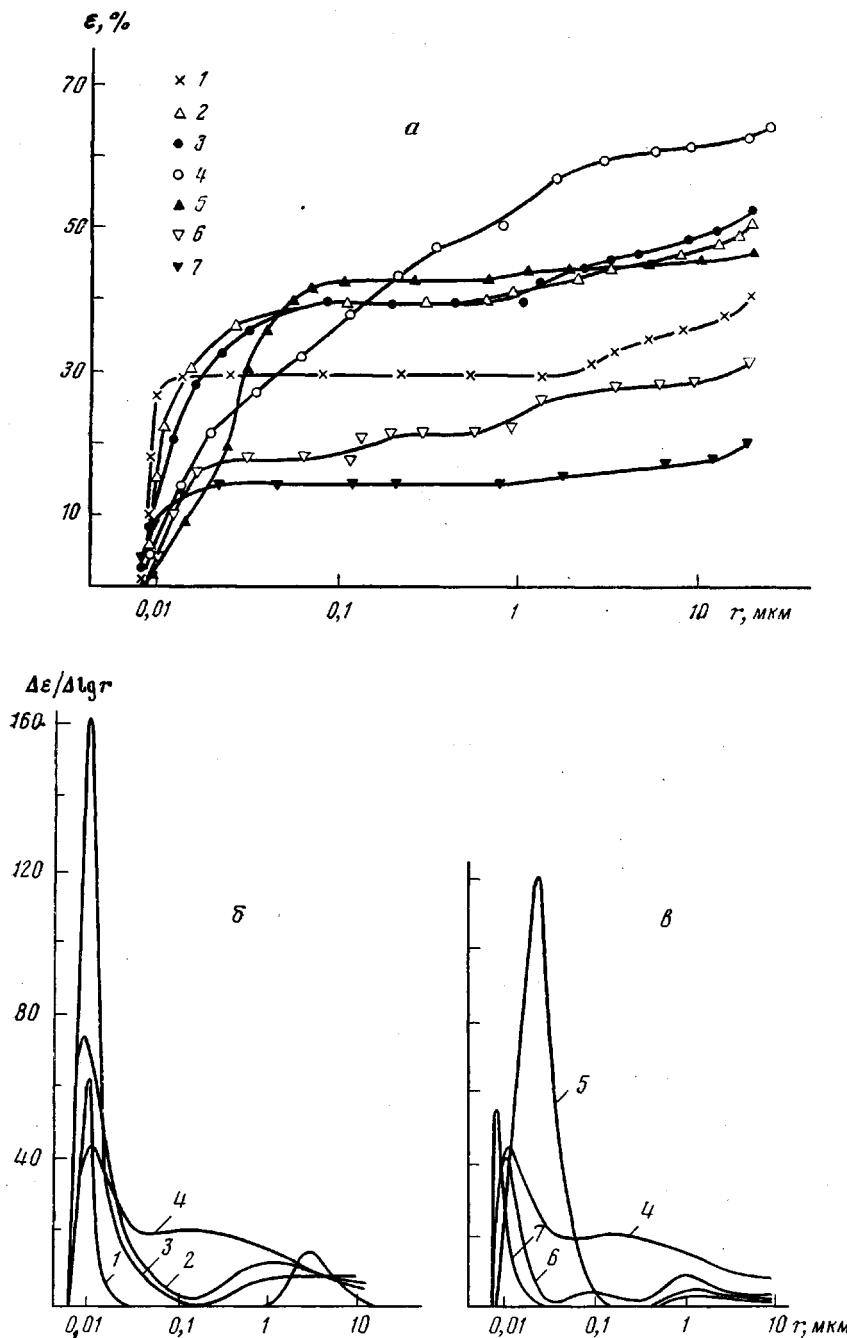


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б, в) порометрические кривые для образцов ПВХ, полученных полимеризацией винилхлорида в масе до конверсий 2,0 (1); 9,8 (2); 15,8 (3); 21,0 (4); 42,0 (5); 60,0 (6) и 75,6% (7)

Полимеризация до заданных степеней конверсии выполнена в ампулах в отсутствие перемешивания при 50° и $[ДАК] = 0,02$ моль/л; из полимеризата удален мономер, а образовавшаяся полимерная масса раздроблена до гранул размерами $\sim 0,1$ мм

тируют на выбор условий приготовления образцов, предотвращающий искажение реальной структуры ПВХ. Так, учитывая данные эксперимента с целью предотвращения разрушения исходной структуры образцов ПВХ, мы в систематических исследованиях использовали давление таблетирования (подпрессовки), не превышавшее $0,5 \text{ кГ/см}^2$.

Как меняется пористая структура ПВХ с изменением конверсии при полимеризации винилхлорида в массе, видно из рис. 3 и таблицы, где показано, что с возрастанием конверсии характер распределения пор по размерам и пористость образцов полимера изменяются: величина пористости и среднее значение радиуса пор проходят через максимум в области конверсий ~20%.

При интерпретации наблюдаемых результатов экспериментов важно различать, как это было отмечено выше, пористую структуру полимера, которая обусловлена как условиями синтеза, так и сушки его. Когда конверсия невелика (рис. 3, порограмма 1), диспергированные в объеме мономера глобуллярные частицы после удаления мономера образуют систему плотно упакованных частиц (координационное число, по-видимому, близко к максимальному значению, равному 12). Основной тип структуры пор при такой упаковке определяется элементарной ячейкой, образованной поверхностями трех касающихся сфер. Суммарная пористость такой системы минимальна, а рассчитанные по данным о размерах частиц значения характерных размеров пор также минимальны и находятся в хорошем соответствии с экспериментальными.

При возрастании конверсии (рис. 3, порограмма 2) увеличившиеся в размерах частицы, хотя и диспергированы в объеме мономера, но (не-

Порометрические характеристики образцов ПВХ, полученных полимеризацией винилхлорида в массе до различных степеней конверсии

Опыт, №	Конверсия, %	Пористость, %	Средний радиус пор, мкм	Удельная поверхность, м ² /г
1	2,0	38,0	0,012	18,2
2	9,8	49,0	0,014	4,1
3	15,8	52,5	0,015	3,7
4	21,0	63,5	0,038	3,6
5	42,0	47,0	0,026	3,0
6	60,0	33,0	0,017	1,7
7	75,8	18,5	0,010	0,9

которые из них) к моменту удаления его уже подвержены агрегации. В связи с этим после удаления мономера частицы организуются в более рыхлую упаковку (координационное число <12). Пористость такой системы возрастает, а тип структуры представлен не одной, а уже несколькими элементарными ячейками, соответствующими более низким значениям координационного числа [11, 13]. Размеры горл пор таких ячеек, как известно [11], возрастают с уменьшением координационного числа. Этот факт, а также возрастание диаметров самих глобул с ростом конверсии обусловливают увеличение среднего радиуса пор (таблица). При увеличении степени конверсии (рис. 3, порограмма 3) способность частиц к агрегированию к моменту удаления мономера возрастает еще больше, и это приводит к еще большему увеличению пористости и среднего радиуса пор. Наконец, начиная с некоторых степеней конверсии (рис. 3, порограмма 4) набухшие в мономере частицы ПВХ заполняют реакционный объем таким образом, что их подвижность становится ограниченной. Образующиеся за счет полимеризации в точках касания частиц макромолекулы связывают их в единое пористое тело. При этом реализуются все возможные типы пористых ячеек. После сушки такого полимеризата образцы имеют максимальную пористость и наибольший радиус пор (таблица, опыт 4).

При дальнейшем увеличении степени конверсии образовавшаяся из полимерных частиц коагуляционная структура изменяет свои параметры в результате деформации увеличивающихся в объеме за счет полимеризации глобуллярных частиц и заполнения ими свободного межглобуллярного пространства. В результате такого нарушения сферической формы частиц

уменьшается пористость системы и сужаются промежутки между глобулами, а следовательно, возрастает доля вклада пор с меньшими радиусами в общую величину пористости полимерных образцов (таблица, опыта 5–7).

Данные по изменению удельной поверхности (таблица) дополняют представления об изменении пористой структуры ПВХ, формирующейся при полимеризации винилхлорида. До точки возникновения пространственной коагуляционной структуры (конверсия 21%) уменьшение удельной поверхности связано в основном с увеличением диаметров частиц. При больших конверсиях $S_{y\theta}$ сокращается как за счет увеличения площади контакта между растущими глобулами, так и в результате исключения части поверхности, доступной для адсорбции молекул аргона, вследствие образования замкнутых пор.

Поступила в редакцию
30 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, Докторская диссертация, Москва, МГУ, 1976.
2. А. В. Киселев, В. П. Древинг, Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд-во МГУ, 1973.
3. В. Л. Балакирская, О. П. Штаркман, Высокомолек. соед., A10, 883, 1968.
4. Т. Г. Плаченов, В. Ф. Карельская, М. Я. Полуяревич, Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, 1958, вып. 2, стр. 25.
5. О. В. Нечаева, М. В. Целиноткина, А. А. Тагер, Сб. Адсорбция и пористость, «Наука», 1976, стр. 224.
6. Ю. М. Вольфкович, В. Е. Сосенкин, Е. И. Школьников, В. С. Багоцкий, Докл. АН СССР, 232, 603, 1977.
7. С. Грэг, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970.
8. Ю. М. Вольфкович, А. В. Неймарк, В. Е. Сосенкин, Л. И. Хейфец, Докл. АН СССР, 228, 415, 1976.
9. С. И. Кучанов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., A15, 2393, 1973.
10. В. Г. Маринин, Э. П. Рыбкин, Д. Н. Борт, В. М. Солдатов, Материалы Всесоюзной конференции «Химреактор 6», Дзержинск, 1977, стр. 244.
11. А. П. Карнаухов, Кинетика и катализ, 12, 1025, 1971.
12. А. П. Карнаухов, Кинетика и катализ, 12, 1235, 1971.
13. А. П. Карнаухов, Сб. Моделирование пористых материалов, Институт катализа СО АН СССР, 1976, стр. 42.

THE STUDY OF POROUS STRUCTURE OF POLYVINYL CHLORIDE USING CONTACT STANDARD POROMETRY METHOD

*Marinin V. G., Bort D. N., Zav'yalova V. S., Vol'fkovich Yu. M.,
Shkol'nikov Ye. I., Rybkin E. P.*

Summary

For the first time the method of contact standard porometry has been used to study the porous structure of polyvinyl chloride. The features of the porous structure of the polymer specimens formed during polymerization of vinyl chloride in mass at various degrees of conversions, were revealed. A correlation was found between the porometric characteristics and known ideas about polymer morphological structure formation under polymerization of vinyl chloride in mass.