

УДК 541.64:539.2:547.322

ВТОРИЧНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

*Неймарк А. В., Хейфец Л. И.*

На основе модели хаотически разбросанных сфер, радиус которых увеличивается во времени, проведен анализ генезиса пористой структуры, формирующейся при полимеризации винилхлорида. Выведены формулы для среднего радиуса макропор, удельной поверхности и пористости в зависимости от степени превращения мономера. Результаты могут быть использованы для описания других аналогичных процессов.

В данной работе рассматривается процесс блочной или суспензионной полимеризации винилхлорида.

В области малых (до 1%) конверсий полимеризат представляет собой жидккий мономер, в котором начинает выделяться мелкодисперсная фаза полимера. Концентрация частиц (глобул) этой фазы зависит от начальной скорости инициирования и при конверсии  $\sim 1\%$  стабилизируется, достигая значений  $5 \cdot 10^{10} - 5 \cdot 10^{11}$  частиц/ $\text{см}^3$  полимеризата. Внутренняя структура глобул (так называемая первичная структура) также окончательно формируется при конверсии около 1% [1].

В области конверсий от 1 до 10% глобулы полимерной фазы, находясь в броуновском движении в фазе мономера, непрерывно увеличиваются в размерах.

В области конверсий от 10 до 23% начинает формироваться трехмерная пространственная структура полимерного блока — идет процесс вторичного структурообразования. Это вызвано тем, что свободное движение глобул полимерной фазы становится затруднительным из-за их размеров, они начинают случайным образом срастаться между собой. Полностью образование вторичной структуры завершается при конверсии  $p^* \sim 20 - 23\%$  [1]. Полимеризат в этот момент характеризуется полной потерей текучести, его объем фиксируется. Назовем величину конверсии  $p^*$ , при которой это происходит, точкой вторичного структурообразования. Ниже будет показано, что она оказывает решающее влияние на структуру полимерного блока. Таким образом, при конверсии, соответствующей точке вторичного структурообразования, полимеризат представляет собой образованное начавшими срастаться полимерными глобулами капиллярно-пористое тело, поры которого (промежутки между глобулами) полностью заполнены жидким мономером.

В области конверсии  $0,77 > p > p^*$  поры постепенно застают и одновременно освобождаются от жидкого мономера (отношение парциальных мольных объемов полимера и мономера составляет  $\sim 0,55$  [1]). Поэтому при  $0,77 > p > p^*$  одна часть порового пространства полимерного блока заполнена жидким мономером, а другая — паром мономера. Характерные масштабы времен таковы, что система раствор мономера в полимерной фазе — жидкый мономер в порах — пар мономера находится в термодинамическом равновесии [1]. Поэтому при каждом значении конверсии  $0,77 > p > p^*$  жидкий мономер в порах блока ограничен менисками равной кри-

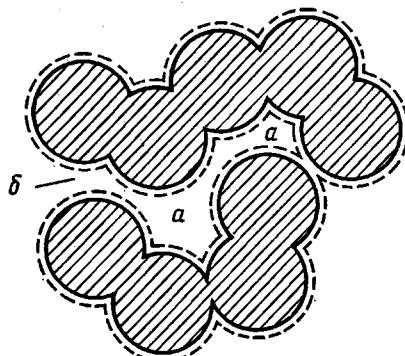
визны, которые по мере расходования мономера смещаются во все более узкие поры. Эффективный радиус пор, в которых стоят мениски при конверсии  $p$ , обозначим через  $\rho_{\text{ж}}(p)$ . Предположение о термодинамическом равновесии позволяет сделать заключение о том, что все поры, радиус которых  $\rho \leq \rho_{\text{ж}}$ , заполнены жидким мономером (так называемым капиллярным конденсатом). При этом упругость пара мономера над менисками может быть определена по формуле Томпсона [2]

$$\ln P/P_0 = - \frac{2\sigma v_m \cos \theta}{R_p T} \rho_{\text{ж}}^{-1} \quad (1)$$

В работе [1] было высказано предположение, что изменение упругости пара мономера из-за смещения менисков в более узкие поры в процессе полимеризации вызывает соответствующее изменение состава раствора мономера в фазе полимера, что в свою очередь может приводить к изменению скорости реакции обрыва в фазе полимера. Именно этим можно объяснить особенности кинетической кривой полимеризации винилхлорида. И это является одной из причин актуальности изучения изменения структуры полимерного блока с увеличением конверсии.

Следует остановиться еще на одном существенном моменте. Несложные оценки показывают, что рост сросшихся глобул осуществляется в основном за счет полимеризации в фазе полимера, т. е. рост полимерного блока происходит «изнутри» без изменения морфологии блока. Последняя определяется условиями в точке вторичного структурирования. Поэтому при любой конверсии  $p > p^*$  внутренняя поверхность полимерного блока представляет собой свободную поверхность пересеченных глобул, которые подобным образом увеличиваются в размерах по мере увеличения значения конверсии.

Анализ генезиса вторичной структуры полимерного блока мы проведем на основе модели хаотически распределенных сфер равного радиуса [3]. Эта модель предполагает, что при каждом значении конверсии  $p > p^*$  полимерный блок образован сферическими глобулами, центры которых расположены в пространстве абсолютно хаотично. Ниже показан фрагмент одной из возможных реализаций такой модели для разных значений конверсии (пунктиром обозначена граница фрагмента в более поздний момент времени):  $a$  — полость (макропора),  $b$  — горло.



Поскольку распределение по размерам глобул ПВХ в полимерном блоке унимодально, а их форма близка к сферической [1], использование модели хаотически распределенных сфер представляется вполне обоснованным. Оценка влияния дисперсности размеров частиц и степени отклонения их формы от шарообразной в рамках модели хаотически распределенных сфер особых трудностей не представляет.

Точка вторичного структурообразования характеризуется потерей подвижности глобул полимерной фазы. Можно высказать гипотезу о том, что этот эффект обусловлен образованием бесконечной связной системы глобул, играющей роль каркаса. В процессе роста при конверсиях  $\sim 20\%$  глобулы полимерной фазы сталкиваются и срашиваются, объединяясь в комплексы (кластеры) из нескольких глобул. Этот процесс необратим. Под кластером размера  $N$  мы понимаем  $N$  сросшихся глобул. Доля кластеров различного размера зависит от конверсии. При малых конверсиях ( $p < 10\%$ ) основную часть составляют кластеры размера 1, т. е. отдельные глобулы.

С увеличением конверсии ( $p \rightarrow p^*$ ) доля кластеров размера  $N > 1$  возрастает, а в точке вторичного структурообразования ( $p = p^*$ ) возникает бесконечно большой кластер — бесконечная связная система глобул. Под бесконечным кластером понимается кластер, в котором число составляющих его глобул порядка концентрации их в единице объема (т. е.  $N \approx 5 \cdot 10^{10} - 5 \cdot 10^{11}$ ).

С увеличением конверсии ( $p \rightarrow p^*$ ) растет также дисперсия распределения размеров кластеров, которая в точке вторичного структурирования обращается в бесконечность, что соответствует образованию бесконечного кластера.

Две глобулы радиуса  $R$  пересекаются, если расстояние между их центрами не превосходит  $2R$ . В работе [4] показано, что в системе хаотически распределенных сфер бесконечный комплекс с межцентровым расстоянием, меньшим  $2R$ , появляется при условии

$$\frac{4}{3}\pi R^3 n \geq 0,33, \quad (2)$$

где  $n$  — концентрация сфер в единице объема (единица объема выбирается из условия  $\frac{4}{3}\pi R^3 \ll 1$ ). Отсюда следует, что связная структура из хаотично расположенных сферических глобул при концентрации их  $n$  возникает, когда радиус  $R$  растущей глобулы становится равным  $R_{kp}$ ,

$$R = R_{kp} = \sqrt[3]{\frac{0,33}{\frac{4}{3}\pi n}} \simeq 0,43n^{-1/3} \quad (3)$$

На рис. 1 представлена рассчитанная по формуле (3) зависимость радиуса частиц  $R_{kp}$  в точке вторичного структурирования от их концентрации  $n$ . Так как  $n$  определяется начальной скоростью полимеризации  $w_0$ , то  $R_{kp}$  зависит от  $w_0$ , которая является одним из управляющих параметров системы.

Как и всякое капиллярно-пористое тело, полимерный блок характеризуется пористостью, величиной внутренней поверхности, распределением пор по размерам и т. д.

Под пористостью  $\epsilon_1$  понимается отношение объема среды вне глобул к суммарному объему  $V$  блока. В случае, когда отсутствует первичная структура глобул (т. е. сами глобулы не пористые), пористость  $\epsilon_1$  совпадает с пористостью блока  $\epsilon$ . Если глобулы пористые, то  $\epsilon_1$  представляет собой объем пор между глобулами, т. е.  $\epsilon_1$  характеризует вклад вторичной структуры в пористость блока. Соответственно  $1 - \epsilon_1$  — доля объема блока, приходящаяся на глобулы (вместе с их внутренней пористостью).

В модели хаотически распределенных сфер величина  $\epsilon_1$  равна вероятности того, что произвольно выбранная точка расположена на расстоянии большем  $R$  от ближайшего центра глобулы или (что то же самое) вероятности того, что в сфере радиуса  $R$  не расположен ни один центр глобул.

Из предположения об абсолютной хаотичности расположения глобул следует, что

$$\varepsilon_1 = \left(1 - \frac{4}{3}\pi R^3/V\right)^{nV} \rightarrow \exp(-\alpha), \quad (4)$$

где  $\alpha = \frac{4}{3}\pi R^3 n$  — безразмерный параметр. При выводе формулы (4) мы

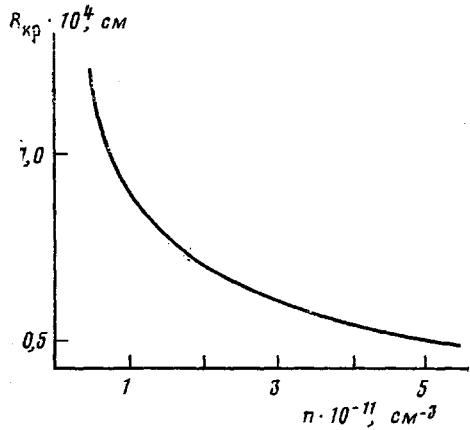


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость критического радиуса  $R_{kp}$  от концентрации глобул  $n$  в полимеризате

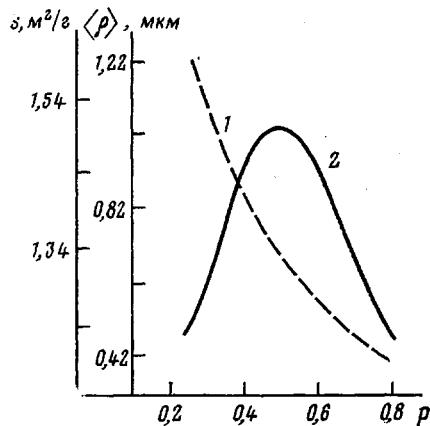


Рис. 2

Рис. 2. Изменение среднего радиуса макропор  $\langle \rho \rangle$  (1) и удельной поверхности  $s$  (2) полимерного блока в зависимости от конверсии

считали, что объем глобулы  $\frac{4}{3}\pi R^3 \ll V$  и  $n \gg 1$ . Теперь условие вторичного структурообразования (2) можно записать в виде

$$\alpha > \alpha_{kp} = 0,33 \quad (5)$$

Пористость  $\varepsilon_{kp}$  полимеризата в точке вторичного структурообразования определяется из формулы

$$\varepsilon_{kp} = \exp(-\alpha_{kp}) \approx 0,72 \quad (6)$$

Удельная поверхность  $s$  глобулярной пористой структуры (внутренняя поверхность единицы объема полимеризата) равна

$$s = 4\pi R^2 n \varepsilon_1 = \frac{3}{R} \alpha \varepsilon_1 = \frac{3}{R} \alpha \exp(-\alpha) \quad (7)$$

Характерный радиус пор  $\langle \rho \rangle$  между глобулами (макропоры) обычно определяется как отношение удвоенного объема пор к их поверхности

$$\langle \rho \rangle = 2\varepsilon_1 / s \quad (8)$$

Следует иметь в виду, что формула (8) дает оценку не для среднего размера «горл», а для среднего размера «полостей». Используя выражения (4) и (7), формулу (8) можно переписать в виде

$$\langle \rho \rangle = \frac{2}{3} R \ln(\varepsilon_1^{-1}) \approx 0,415 (\ln(\varepsilon_1^{-1}))^{-\frac{3}{2}} n^{-\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

так как

$$\alpha = \ln(\varepsilon_1^{-1}) = \frac{4}{3} \pi R^3 n \quad (10)$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} n^{-\frac{1}{3}} \ln(\varepsilon_1^{-1})^{\frac{1}{3}}}$$

Модель хаотически распределенных сфер оперирует лишь двумя параметрами — радиусом глобул  $R$  и их концентрацией  $n$ , которые могут быть определены экспериментально или рассчитаны из экспериментальных данных. В частности,  $n$  определяется начальной скоростью полимеризации  $w_0$  и сохраняется в ходе процесса [1]. Радиус глобул  $R$  возрастает с ростом конверсии. Точка вторичного структурообразования соответствует радиусу глобул  $R_{kp} \approx 0,43n^{-\frac{1}{3}}$ . Согласно выражению (6), при этом объем пор между глобулами составляет долю  $\varepsilon_{kp} \approx 0,72$  от объема полимеризата. Если принять, что глобулы не обладают внутренней пористостью, то пористость в точке вторичного структурирования  $\varepsilon = 0,72$ , что соответствует конверсии  $p^* = 0,26$ . Последняя может быть определена из общего уравнения материального баланса с учетом изменения парциальных мольных объемов при полимеризации, связывающего конверсию  $p$  с пористостью  $\varepsilon$  и с величиной  $p^*$

$$\varepsilon = 1 - \frac{0,85p}{1 - 0,45p^*} \quad (11)$$

Тот факт, что полученное значение конверсии  $p^* = 0,26$  превышает экспериментально наблюдаемые значения  $p^* = 0,20 - 0,23$ , объясняется некоторым преувеличением фактора пересеченности глобул, что является недостатком модели хаотически распределенных сфер. Другими причинами, ведущими к завышению значения точки вторичного структурирования, являются отклонение формы глобул от сферической, агрегативная структура глобул и полидисперсность распределения глобул по размерам.

Агрегативность структуры глобул означает наличие у них внутренней пористости  $\varepsilon_0$ . Действительно, если в целом глобулы остаются сферическими, то в точке вторичного структурирования объем промежутков между глобулами равен  $\varepsilon_{1 kp}$ , а пористость глобулы  $\varepsilon_0$ . Тогда общая пористость полимерного блока выражается как

$$\varepsilon_{kp} = \varepsilon_{1 kp} + (1 - \varepsilon_{1 kp}) \varepsilon_0 > \varepsilon_{1 kp}, \quad (12)$$

и, согласно формуле (11), конверсия  $p^*$  в точке вторичного структурирования будет меньше, чем если бы глобулы были сплошными.

Аналогичное влияние оказывает полидисперсность глобул полимерной фазы: можно показать, что полидисперсность увеличивает число контактов в упаковке глобул, а значит и связность упаковки, и тем самым приводит к снижению конверсии точки вторичного структурирования. Из-за громоздкости оценок мы здесь их не приводим. Можно сделать важный вывод: любые отклонения от идеального случая одинаковых сферических глобул (полидисперсность распределения по размерам, шероховатость и агрегативная структура глобул) приводят к смещению точки вторичного структурирования в область более низких конверсий. При этом увеличивается пористость блока, структура его становится более рыхлой. Используя выражения (4), (7), (9) и (11), можно для полимерного блока вычислить значения удельной поверхности  $s$  и характерного размера макропор  $\langle \rho \rangle$  в зависимости от конверсии. Соответствующие значения приведены на рис. 2. Из всего вышесказанного следует, что значение конверсии в точке вторичного структурирования, равное 0,26, следует рассматривать как верхнюю оценку ее, которая достигается в случае идеальных сферических глобул одинаковой величины.

В заключение применим изложенные выше идеи для расчета структуры получаемого продукта. При конверсии  $p^* \approx 0,77$  жидкая мономерная фаза практически исчезает [1]. Полимеризат представляет собой пористую структуру с заполненными паром мономера порами и пористостью  $\varepsilon_* = 0,26$ . Значение пористости  $\varepsilon_*$  вычислено согласно формуле (11) при  $p^* = 0,26$ ,  $p = p^* \approx 0,77$ .

При продолжении процесса в область  $p > 0,77$  мономер, растворенный в полимерной фазе, переходит в полимер. Так как удельный объем мономера составляет 0,55 от удельного объема полимера, то после полного завершения процесса либо произойдет контракция, либо появится дополнительная пористость  $\varepsilon_{**}$ . Например, если  $p = 0,95$ , что соответствует точке стеклования ПВХ при температуре реакции, то  $\varepsilon_{**} \approx 0,08$ , и общая пористость блока

$$\varepsilon = 0,26 + 0,08 = 0,34$$

Дополнительная пористость  $\varepsilon_{**}$  может быть сконцентрирована в глобулах, а может вследствие сжатия глобул, не сопровождающегося контракцией всего блока, увеличить пространство между глобулами. Действительно, если  $\varepsilon = 0,26$ , то средний размер макропор  $\langle \rho \rangle = 0,42 \cdot 10^{-4}$  см при  $n = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ,  $0,88 \cdot 10^{-4}$  см при  $n = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ;  $0,91 \cdot 10^{-4}$  см при  $n = 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Если  $\varepsilon = 0,26 + 0,08 = 0,34$ , то соответствующие значения  $\langle \rho \rangle$  составляют  $0,55 \cdot 10^{-4}$ ,  $0,85 \cdot 10^{-4}$  и  $1,09 \cdot 10^{-4}$  см. Таким образом, характерный размер макропор в конечном продукте может меняться от 0,42 до 1,1 мкм в зависимости от  $n$ , т. е. начальной скорости полимеризации. Удельная поверхность макропор  $s = 2\varepsilon/\langle \rho \rangle$  заключена соответственно в интервале от 1,28 до 0,60 м<sup>2</sup>/г при  $\varepsilon = 0,26$  и от 1,40 м<sup>2</sup>/г до 0,70 м<sup>2</sup>/г при  $\varepsilon = 0,34$ . При вычислении удельной поверхности макропор мы считаем, что плотность полимера составляет 0,965 г/см<sup>3</sup>. В заключение отметим, что предлагаемая модель генезиса структуры полимеризата позволяет оценивать различные характеристики этой структуры в зависимости от условий проведения процесса и величины конверсии.

Авторы выражают благодарность Д. Н. Борту за обсуждение полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борт Д. Н. Физико-химические аспекты гетерофазной радикальной полимеризации виниловых мономеров: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук: М.: МГУ, 1976, 262 с.
2. Греэ С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970, 407 с.
3. Streider W. C., Aris R. Variational Methods Applied to Problems of Diffusion and Reaction. Heidelberg: Springer-Verlag, 1973, 100 р.
4. Шкаловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, 416 с.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологий полимеров  
им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию  
9.IV.1980

#### SECONDARY STRUCTURIZATION DURING POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE

*Neimark A. V., Kheifets L. I.*

#### Summary

The genesis of porous structure formed during the polymerization of vinyl chloride has been analyzed basing on the model of straggled spheres with radius being increased with time. The equations for average radius of macropores, specific surface and porosity are derived. The results obtained could be used for the description of other similar processes.