

УДК 541.64:539.2:547.322

## ФОРМИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОГО БЛОКА ПРИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

*Хейфец Л. И.*

Построена теория формирования и эволюции вторичной структуры полимерного блока при гетерофазной полимеризации винилхлорида. Определены конверсии фиксации объема полимеризата и окончания периода формирования вторичной структуры. Выведены формулы для расчета основных характеристик пористой структуры полимерного блока в зависимости от конверсии. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Ранее [1] была предложена теория формирования и эволюции вторичной структуры полимерного блока в процессах гетерофазной полимеризации, базирующаяся на представлении корпускулярной пористой структуры полимерного блока как случайной системы контактирующих первичных частиц полимерной фазы. Считалось, что частицы одинаковы и имеют сферическую форму, а контакты между ними являются пересечениями. Однако на ранней стадии формирования полимерного блока, когда фактор пересеченности частиц не столь значителен, указанная теория не вполне адекватна реальному процессу формирования корпускулярной структуры и должна быть уточнена.

Говоря о контактах между первичными частицами полимерной фазы, будем различать касающиеся и сросшиеся частицы, понимая под первыми только что начавшие срастаться частицы. Касающиеся частицы будем моделировать касающимися сферами, в то время как сросшиеся — пересекающимися сферами (рис. 1). Механическая прочность конгломерата сросшихся частиц гораздо выше, чем касающихся, поэтому конгломерат касающихся частиц легко разрушается уже при небольших усилиях. Далее конгломераты из  $m$  первичных частиц будем называть кластерами размера  $m$ .

Уточним теперь, что следует понимать под началом периода формирования вторичной структуры полимерного блока. В области малых конверсий ( $0,02—0,1$ ) в полимеризате броуновским образом блуждают кластеры небольшого размера — в основном отдельные первичные частицы полимерной фазы, постепенно увеличивающиеся в размерах. С ростом конверсии их блуждание становится все более стесненным. Наконец, при некоторой конверсии  $p=p_1$  возникает пронизывающая весь объем полимеризата макроскопическая связная система из контактирующих частиц — макрокластер.  $p_1$  мы назовем конверсией, соответствующей началу периода формирования вторичной структуры.

Макрокластер из первичных частиц полимерной фазы, образовавшийся в процессе полимеризации при конверсии  $p_1$ , можно моделировать бесконечной связной системой касающихся сфер, которая впервые возникает в пространстве при случайном размещении этих сфер, если расстояние между их центрами не меньше диаметра сферы. Термин «бесконечная» здесь вполне уместен, так как размер первичной частицы полимерной фазы много меньше размера полимерного блока, поэтому макрокластер можно считать состоящим из бесконечно большого числа первичных частиц.

Указанную модель в дальнейшем будем называть моделью хаотически расположенных в пространстве касающихся сфер (I) в отличие от модели хаотически расположенных в пространстве без всяких ограничений сфер

(II) [2]. В модели I, как и в II, вероятность произвольной сферы принадлежать бесконечной связной системе сфер зависит от их концентрации и размера. Однако из-за ограничений, вызванных запретом пересечений, аналитические вычисления в рамках модели I практически невозможны.

Из теории перколяции известно, что для регулярной решетки, в узлах которой случайным образом располагаются сферы радиуса, равного половине расстояния между узлами, связная бесконечная система касающихся сфер впервые появляется, когда доля заполненных сферами узлов решетки  $q$  равна некоторой критической величине  $q_{\text{кр}}$ . Эта величина зависит от типа решетки. В частности, для пространственных регулярных решеток

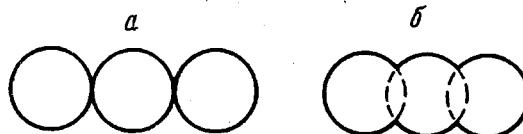


Рис. 1. Типы контактов между первичными частицами полимерной фазы: *a* – касание, *b* – пересечение

методами численного эксперимента на ЭВМ удалось установить следующее приблизительное соотношение [3]:

$$q_{\text{кр}}(1-\varepsilon_y) \approx 0,15, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_y$  – пористость структуры, образованной сферами, заполняющими все узлы решетки. Если через  $\varepsilon_{\text{кр}}$  обозначить пористость связной бесконечной системы касающихся сфер, возникшей на регулярной пространственной решетке при  $q=q_{\text{кр}}$ , то формула (1) переходит в

$$1-\varepsilon_{\text{кр}} \approx 0,15 \quad (2)$$

Если связную бесконечную систему касающихся сфер в модели I представить статистическим ансамблем связных бесконечных систем касающихся сфер на регулярных пространственных решетках, возникающих при  $q=q_{\text{кр}}$ , то получаем, что соотношение (2) верно и для модели I, а следовательно, и для макрокластера первичных частиц полимерной фазы в момент его возникновения. Таким образом, начальная пористость макрокластера при конверсии  $p_1$  составляет

$$\varepsilon(p_1) \approx 0,85 \quad (3)$$

Возникновение макрокластера, пронизывающего весь объем полимеризата, означает, что с этого момента объем системы фиксирован, и жидкий мономер оказывается заключенным в полостях между первичными частицами, составляющими макрокластер. Исходя из этого, в работе [1] на основе балансовых соотношений была получена точная формула для вычисления пористости полимерного блока ПВХ в зависимости от конверсии  $p$

$$\varepsilon(p) = 1 - \frac{0,85p}{1 - 0,45p_1} \quad (4)$$

Подставляя в формулу (4) соотношение (3), получаем, что конверсия, при которой возникает макрокластер ПВХ, равна

$$p_1 \approx 0,16 \quad (5)$$

Оценим в рамках модели I среднее число контактов, приходящихся на одну частицу только что возникшего макрокластера. Для регулярных решеток с координационным числом  $z$  среднее число контактов  $\bar{z}$ , приходящееся на одну сферу бесконечной связной системы касающихся сфер при  $q=q_{\text{кр}}$ , равно

$$\bar{z} = z q_{\text{кр}} \quad (6)$$

Например, для наиболее плотной регулярной упаковки одинаковых шаров

(кубической гранецентрированной с координационным числом  $z=12$ )  $q_{kp}=0,196$  и  $\bar{z} \approx 12 \cdot 0,196 = 2,3$ , для наиболее рыхлой регулярной упаковки одинаковых шаров (тетраэдрической упаковки с  $z=4$ )  $q_{kp}=0,425$  и  $\bar{z} \approx 4 \cdot 0,425 = 1,7$ . Данные о величинах  $q_{kp}$  для разных типов регулярных решеток взяты из работы [3]. Таким образом, среднее число контактов в макрокластере полимерной фазы, приходящееся на одну первичную частицу при конверсии  $p_1$ , приблизительно равно двум, что характеризует его как очень рыхлую структуру. Отсюда можно сделать вывод, что макрокластер в момент своего возникновения еще очень слабо циклизован.

Попытаемся представить геометрическую структуру макрокластера при конверсии  $p=p_1$ . Среднее число контактов, приходящееся на одну частицу макрокластера, согласно проведенным выше оценкам, равно примерно двум. Это очень близко к среднему числу контактов в бесконечной линейной цепочке контактирующих частиц, в точности равному двум. Чтобы учесть разветвления, которые, наверное, существуют в макрокластере, можно моделировать его структуру ветвящейся структурой пуассоновского типа, также не имеющей циклов (рис. 2). Такая модель характеризуется относенными к одной частице вероятностью  $v_i$  ветвления цепочки первичных частиц на  $i$  цепочек и вероятностью обрыва цепочки  $v_0$  [4]. Среднее число контактов, приходящееся на одну частицу ветвящейся пуассоновской структуры, может быть легко подсчитано по формуле

$$\bar{z} = v_i(i-1) - v_0 + 2 \quad (7)$$

Действительно, при разветвлении на  $i$  цепочек частица имеет ровно  $i+1$  контактов, при обрыве цепочки — один контакт, в остальных случаях — два контакта. В частности, при  $i=2$  имеем

$$\bar{z} = 2 + v_2 - v_0 \quad (8)$$

Если вероятность обрыва цепочки равна вероятности ветвления на две цепочки, то среднее число контактов в такой структуре равно двум.

С ростом конверсии при  $p > p_1$  внутри макрокластера возникают новые контакты между отдельными фрагментами полимерного блока, так как их подвижность ограничена, а радиус первичных частиц увеличивается. Кроме того, возникающие в фазе мономера кластеры конечного размера присоединяются к макрокластеру. Все это способствует циклизации макрокластера. Соответственно среднее число контактов, приходящееся на одну первичную частицу, увеличивается.

Окончание периода формирования вторичной структуры полимерного блока мы сопоставим с конверсией  $p=p_2$ , при которой макрокластер полимерной фазы обретает механическую прочность, т. е. когда контакты между первичными частицами полимерной фазы из касаний становятся пересечениями. Естественно, что макрокластер полимерной фазы в области конверсий  $p \geq p_2$  можно представить в рамках модели II, т. е. в виде бесконечной связной системы пересекающихся сферических частиц, случайным образом расположенных в пространстве полимеризата. Все безразмерные характеристики модели II зависят от единственного безразмерного параметра модели  $\alpha = 4/\pi R^3 n$ , где  $R$  — радиус сфер в модели II,  $n$  — концентрация сфер. В частности, пористость системы пересекающихся сфер вычисляется по формуле [1]

$$\epsilon = \exp\{-\alpha\} \quad (9)$$

Бесконечная связная система пересекающихся сферических частиц в модели II впервые возникает при  $\alpha = \alpha_{kp} \approx 0,3—0,33$  (значение  $\alpha_{kp}$  найдено методом численного эксперимента на ЭВМ [3]). Используя значение

$\alpha_{kp}$  для модели II, из формул (4) и (9) получаем, что конверсия, соответствующая в нашем представлении окончанию периода формирования вторичной структуры блока ПВХ, равна

$$p_z \approx 0,26 - 0,3 \quad (10)$$

Таким образом, морфология вторичной структуры полимерного блока ПВХ формируется в интервале конверсий по мономеру ВХ

$$0,16 \leq p \leq 0,3 \quad (11)$$

Многие физико-механические свойства полимерного блока определяются числом контактов, приходящимся в среднем на одну первичную частицу полимерной фазы в блоке ПВХ. Обозначим число контактов произвольной

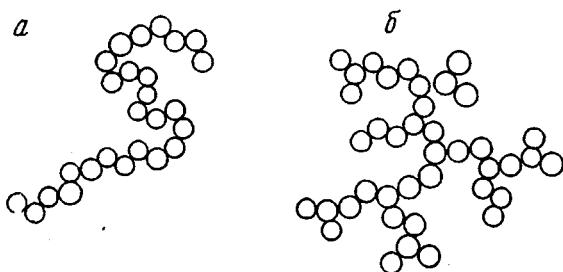


Рис. 2. Фрагмент макрокластера в момент его возникновения при  $p = p_1$ : а – линейная структура, б – ветвящаяся структура пуссоновского типа ( $i=2$ )

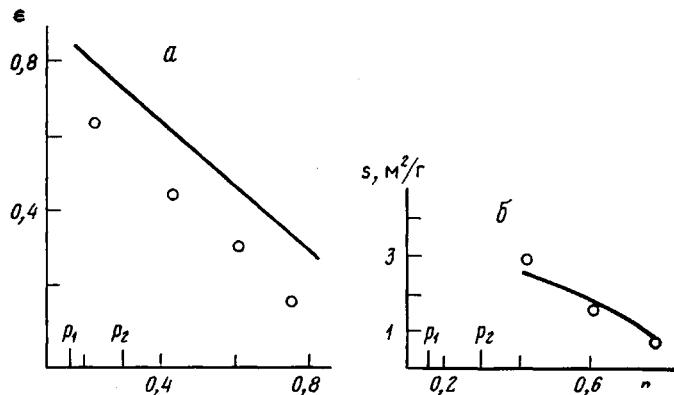


Рис. 3. Сравнение теории с экспериментом [5]: а – зависимость пористости  $\epsilon$  от конверсии  $p$ , б – зависимость удельной поверхности  $s$  от конверсии  $p$ . Точки – экспериментальные данные [5], сплошные линии – теоретические зависимости

частицы блока со своими соседями через  $z$  и вычислим в рамках модели II вероятность  $p_z$  иметь произвольно выбранной частице  $z$  контактов с другими частицами. Она равна вероятности того, что из  $(n-1)$  центров частиц, расположенных в содержащем выбранную частицу единичном объеме, ровно  $z$  лежит внутри сферы радиуса  $2R$  с центром в центре выбранной частицы. Из свойства полной хаотичности модели II сразу получаем

$$P_z = C_{n-1}^z \left[ \frac{4}{3} \pi (2R)^3 \right]^z \left[ 1 - \frac{4}{3} \pi (2R)^3 \right]^{n-1-z} = 8\alpha \exp\{-8\alpha\}/z! \quad (12)$$

Здесь  $C_{n-1}^z$  — число сочетаний из  $(n-1)$  частиц по  $z$ . Следовательно, среднее число контактов, приходящееся на одну частицу, в рамках модели II равно

$$\bar{z} = \sum_{z=1}^{\infty} z P_z = 8\alpha \quad (13)$$

Например, при конверсии  $p=p_2$  имеем  $\alpha=\alpha_{kp}\approx 0,31$  и, следовательно,  $\bar{z}\approx 2,48$ , что в 1,25 раза больше, чем при конверсии  $p=p_1$ .

Интересно провести сопоставление результатов теоретического анализа характеристик вторичной пористой структуры с экспериментальными данными. К сожалению, порометрическое исследование ПВХ практически не проводилось. Только недавно была выполнена достаточно подробная экспериментальная работа на эту тему [5]. Однако специфика использованной авторами методики измерения (контактиная порометрия) не позволяет непосредственно сравнивать теорию с экспериментом. Дело в том, что при подготовлении образца для исследования структуры авторы измельчили ПВХ после «сдувки» мономера до частиц порядка 0,1 мм, затем эти частицы прессовали в таблетку и только после этого проводили измерения. В то же время измерение удельной поверхности осуществлялось методом десорбции аргона непосредственно на образцах, полученных в полимеризаторе.

На рис. 3 показаны теоретическая и экспериментальная зависимости пористости полимерного блока ПВХ от конверсии в области конверсий  $p>p_1$ . Как и следовало ожидать, пористость линейным образом уменьшается с ростом конверсии

$$\epsilon(p) = a - bp \quad (14)$$

Поскольку формула (4) получена без привлечения модельных представлений и является точным балансовым соотношением в области конверсий  $p>p_1$ , из совпадения углов наклона теоретической и экспериментальной прямых следует совпадение теоретического и экспериментального значений конверсии фиксирования объема полимеризата  $p_1$ . Симбатный сдвиг вниз экспериментальной прямой относительно теоретической объясняется тем, что при подготовке образца к исследованию наиболее крупные полости разрушаются при «сдувке» мономера и последующем прессовании. Однако их доля в общей пористости одна и та же и не зависит от конверсии.

В работе [1] была также предложена формула для расчета внутренней поверхности полимерного блока, отнесенной к единице его объема. Чтобы перейти к более привычной размерности на 1 г полимера, ее следует перенормировать

$$s(p) = \frac{3}{R} \alpha \exp\{-\alpha\} / [(1-\exp\{-\alpha\}) \gamma_p] \quad (15)$$

где  $\gamma_p$  — плотность полимера. Нетрудно убедиться, что в области конверсий  $p>p_2$  эта формула хорошо описывает экспериментальные данные работы [5] (рис. 3). Зависимость  $\alpha$  от конверсии, необходимая для расчета по формуле (15), может быть получена при помощи соотношений (4) и (9), а единственный подгоночный параметр — радиус первичной частицы полимерной фазы при какой-нибудь конверсии — должен быть найден по значению поверхности при этой конверсии. Зависимость радиуса частицы полимерной фазы от конверсии приведена в работе [1] (формулы (10) и (11)).

Таким образом, предлагаемая модель формирования и эволюции пористой структуры полимерного блока, основанная на применении идей и методов теории переколации, подтверждается имеющимися в литературе экспериментальными данными и может быть использована как для расчета порометрических характеристик эволюционирующей корпскулярной структуры, так и для построения макрокинетических теорий, учитывающих особенности полимеризации, обусловленные характером пористой структуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Неймарк А. В., Хейфец Л. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1945.
2. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
3. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
4. Харрис Т. Теория ветвящихся процессов. М.: Мир, 1966. 355 с.
5. Маринин В. Г., Борт Д. Н., Завьялова В. С., Вольфович Ю. М., Школьников Б. И., Рыбкин Э. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1736.

Поступила в редакцию  
3.X.1982

## FORMATION OF SECONDARY STRUCTURE OF POLYMER IN BULK DURING HETERO PHASE POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE

*Kheifets L. I.*

### Summary

The theory of formation and evolution of secondary structure of polymer in bulk during heterophase polymerization of vinyl chloride is proposed. The conversions of polymerizate volume fixation and that of finishing of formation of secondary structure are determined. The formulae for calculation of main characteristics of porous structure of the polymer block for various conversions are derived. The results obtained are compared with literature experimental data.