

## Quelques Remarques Concernant le Mécanisme de Polymérisation en Bloc du Chlorure de Vinyle

SZ. KROZER et Z. CZŁONKOWSKA, *Institut des Matières Plastiques, Varsovie, Pologne*

### Synopsis

Samples of PVC, obtained by bulk polymerization were tested. Molecular weight distribution by nephelometric titration, number of branching by viscosity measurement, and density of the powders and films using a density gradient column were assessed. Microphotographs of the powders were taken. It was found that the average number of branching in 1000 monomer units is approximately proportional to the contact surface of the liquid and solid phase.

La polymérisation en bloc est le plus simple exemple de polymérisation radicalaire hétérogène. Il est possible de généraliser l'analyse des processus, qui ont lieu pendant la polymérisation en bloc, la polymérisation en suspension et en émulsion.

Dernièrement quelques articles ont paru consacrés à l'analyse du processus de polymérisation en bloc du chlorure de vinyle (PVC) et de l'éthylène sous haute pression.<sup>1,2</sup> Dans ces travaux on tire quelques conclusions concernant le mécanisme des processus qui ont lieu se basant sur les mesures de vitesses et de poids moléculaires. Aux faibles degrés de conversion (jusqu'au  $\sim 3\%$ ), la vitesse de formation de molécules de polymère augmente pour le PVC proportionnellement au premier degré de la concentration du polymère, c'est à dire proportionnellement à son volume.

Aux degrés de conversion plus élevés (au moins jusqu'à  $26\%$ ), l'augmentation de la vitesse décrite est proportionnelle à la concentration du polymère à la puissance  $2/3$ . Le processus est le même pour la polymérisation de l'éthylène sous haute pression.<sup>2</sup> Les auteurs supposent, que des ramifications se forment pendant la précipitation des radicaux et le transfert de leur activité sur les molécules du polymère.

Nos recherches sur les propriétés des échantillons de PVC obtenus en bloc à différents degrés de conversion peuvent fournir quelques renseignements concernant la polymérisation en bloc.

Nous avons reçu des échantillons grâce à la courtoisie de M. K. Bik. La méthode d'isolement du polymère est décrite dans son article.<sup>3</sup> Nous avons reçu des échantillons obtenus à un degré de conversion de 18, 55, 74, et  $78\%$ .

Pour fixer leurs caractéristiques on a établi leurs poids moléculaires en

mesurant la viscosité de leurs solutions dans la cyclohexanone. On a estimé leur degré de ramification en s'appuyant sur la méthode de mesure de la viscosité des solutions dans le mélange cyclohexanone-éthanol, qui forme des solutions  $\theta$  pour le PVC et qui est décrit dans notre article.<sup>4</sup> Ces résultats s'accordent avec les mesures de densité, qui ont été faites sur colonne à gradient de densité,<sup>5</sup> sur la poudre dans sa forme naturelle et sur des membranes, préparées par évaporation des solutions dans le tétrahydrofuranne.

Comme on le voit sur le Tableau I, la densité de la poudre à un degré de conversion de 18 et 55% ne change pas et est plus élevée que pour les membranes. Autrement dit, dans les mauvais solvants les molécules sont pelotonnées sur elles-mêmes et les associations sont homogènes. La densité diminue à conversion plus élevée, par ce que les couches extérieures recouvrent les fentes et forment des "colonies."

TABLEAU I

Résultats des Mesures des Échantillons Obtenus par Polymérisation en Bloc à Différents Degrés de Conversion

Degré de conversion $\phi$ , %	Poides moléculaires (viscosimétrique) $\bar{M}_v$	Quantité de chaînes latérales pour 1000 monomères $s$	Densité des membranes $d_n$ , g/cm <sup>3</sup>	Densité de la poudre $d_o$ , g/cm <sup>3</sup>
18	64.000	17.5	1.350	1.408-1.409
55	76.000	14	1.373	1.407-1.408
74	72.000	10	1.373	1.399-1.402
78	84.000	7	1.372	1.394-1.399

La densité des membranes augmente avec la diminution du degré de ramification, mais comme une membrane est obtenue par évaporation du tétrahydrofuranne (bon solvant), la densité reste plus basse si on la compare avec celle des poudres. Nous avons aussi établi la dispersion des poids moléculaires<sup>6</sup> (Fig. 1) par titration néphélométrique des solutions diluées du PVC dans la cyclohexanone.

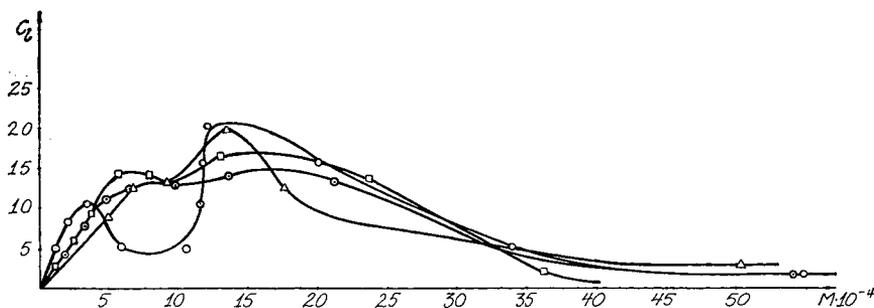


Fig. 1. Les courbes de dispersion des poids moléculaires de PVC des différents degrés de conversion: ( $\square$ ) 18%; ( $\odot$ ) 55%; ( $\triangle$ ) 74%; ( $\circ$ ) 78%.

Pour analyser la constitution de la poudre, nous avons fait des microphotographies. Comme on peut le voir sur les clichés aux degrés de conversion supérieurs à environ 3%, il y a au sein de la phase liquide du monomère formation d'aggrégats.

Les agrégats forment des "colonies" (Fig. 2). Ce sont les colonies, qui croissent au cours du processus.

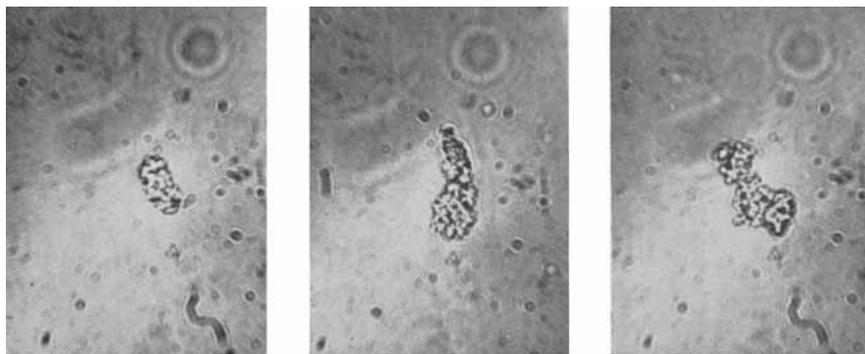


Fig. 2. Les grains de la poudre (colonies) de PVC des différents degrés de conversion: (a) 18%; (b) 55%; (c) 78%. On voit que les agrégats qui forment les colonies sont tous de grandeur voisine. Ca. 420X.

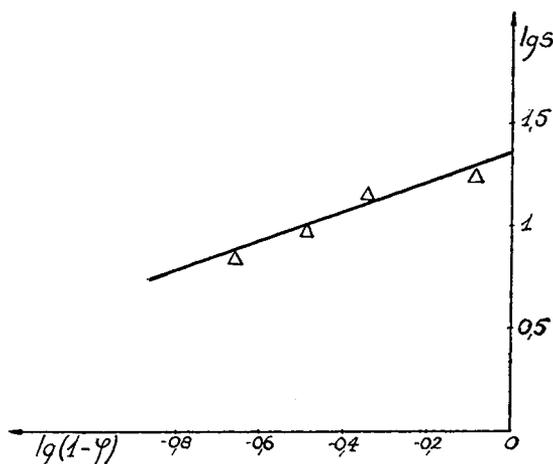


Fig. 3. La dépendance de quantité des ramilles pour 1000 monomeres  $s$  du degré de conversion  $\varphi$ .

On peut émettre quelques conclusions d'analyse de la dispersion des poids moléculaires. Sur les courbes de dispersion (Fig. 1) on observe deux maxima. Cela peut être considéré comme la manifestation de deux mécanismes de terminaison de chaîne: transfert sur le monomère ou le polymère, et recombinaison (le maximum correspondant aux poids moléculaires plus élevés).

Les recherches sur le degré de ramification sont d'accord avec les résultats décrits ci-dessus. On a constaté, que la quantité moyenne de chaînes latérales pour 1000 monomères  $s$  diminue avec l'augmentation du degré de conversion  $\phi$  selon la formule:

$$s = a(1 - \phi)^b$$

où  $a$ ,  $b$  sont coefficients.

Enuméré du graphique (Fig. 3) les coefficients sont  $a = 22,6$ ;  $b = 0,7 \simeq 2/3$ .

On peut dès lors conclure, que la grandeur des ramifications est proportionnelle à la surface de contact du monomère liquide et de la phase solide du polymère. D'après les faits cités ci-dessus, on peut tirer des conclusions sur les phénomènes, qui se passent pendant la polymérisation en bloc.

Dans les conditions de stationarité, quand la quantité des agrégats par unité de volume ne change pas, les macroradicaux, qui se forment dans la phase liquide se déposent sur la surface des agrégats, ou, en quantité plus faible, forment des embryons d'agrégats nouveaux, par transfert sur le monomère.

Les ramifications se forment par transfert, sur le polymère à l'aide de radicaux, qui pénètrent dans la surface des agrégats. Dans la phase initiale du processus, avant d'atteindre les conditions de stationnarité, la quantité de ramifications est sensiblement plus grande. Elle est probablement proportionnelle au volume occupé par les molécules des polymères.

### References

1. Mickley, H. S., A. S. Michaels, et A. L. Moore, *J. Polymer Sci.*, **60**, 113 (1962).
2. Erussalimsky, B. L., S. G. Lyubetzky, W. W. Mazurek, S. Ya. Frenkel, et L. G. Shaltyko, *Polymer*, **3**, 639 (1962).
3. Bik, K., *Polimery-Tworzywa*, **7**, 242 (1962).
4. Krozer, Sz., et Z. Członkowska, *Polimery-Tworzywa*, **7**, 410 (1962).
5. Sobiczewski, Z., *Polimery-Tworzywa*, **7**, 268 (1962).
6. Krozer, Sz., et A. Kolendowicz, *Polimery-Tworzywa*, **7**, 261 (1962).

### Résumé

Les propriétés des échantillons de PVC obtenus par polymérisation en bloc ont été examinées à savoir la dispersion des poids moléculaires—par titrate néphélométrique—le degré de ramification—par mesure de la viscosité, la densité de la poudre au moyen d'une colonne à gradient de densité et de membranes. Des microphotographies ont été faites. On a établi, que la quantité de chaînes latérales pour 1000 monomères est approximativement proportionnelle à la surface de contact du monomère liquide et de la phase solide du polymère.

### Zusammenfassung

Durch Polymerisation in Substanz erhaltene PVC-Proben wurden untersucht. Die Molekulargewichtsverteilung wurde durch nephelometrische Titration, die Verzweigungszahl durch Viskositätsmessungen und die Dichte von Pulvern und Filmen mit

Hilfe der Gradientenkolonne bestimmt. Von den Pulvern wurden Mikrophotographien aufgenommen. Es wurde festgestellt, dass die Verzweigungszahl pro 1000 Monomereinheiten annähernd der Kontraktfläche zwischen den flüssigen Monomeren und der festen Polymerphase proportional ist.

Received May 25, 1963