

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

# СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 4

УДК 678.01:53+678.743

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, К. С. Минскер,  
Б. П. Штаркман*

Несмотря на то, что поливинилхлорид является хорошо изученным полимером, до сих пор не сложилось еще единого мнения о его структурных особенностях [1, 2]. В последние годы в результате изменения условий полимеризации удалось получить образцы поливинилхлорида (ПВХ) [3—6] с различной степенью упорядоченности, вплоть до высококристаллических образцов [4, 5]. Однако во всех работах по рентгеновскому изучению ПВХ основным критерием упорядоченности образцов являлась визуальная оценка резкости рефлексов и их число [1—6].

В настоящей работе предпринята попытка применить к ПВХ известные методы определения «степени кристалличности» и «эффективных» размеров кристаллитов. Несмотря на известную физическую неопределенность этих величин, количественная их оценка может внести существенный вклад в понимание процессов упорядочения, происходящих как в процессе полимеризации, так и при получении изделий из ПВХ.

### Методика эксперимента

**Аппаратура.** В работе использовали дифрактометр УРС-50ИМ со счетчиком Гейгера и трубкой БСВ-6 с медным зеркалом анода. Режим работы трубы 40 кв и 10—12 ма. Монохроматизацию излучения осуществляли при помощи плоского кварцевого монохроматора.

Дифрактограммы снимали по точкам, путем набора импульсов за определенное время (3—5 мин.). Для уменьшения вклада в исходную дифрактограмму рассеяния рентгеновских лучей воздухом, использовали дополнительную щель между образцом и счетчиком.

**Образцы.** Были изучены в основном образцы ПВХ в исходном состоянии — в виде порошка. Порошок ПВХ набивали в кварцевую кювету диаметром 28 и глубиной 2 или 0,5 мм, которую затем крепили на гониометрической приставке (ГП-4).

В качестве образцов для исследования были выбраны промышленные марки супензинного, эмульсионного и блочного ПВХ, а также лабораторные образцы, полученные полимеризацией на катализаторах Циглера — Натта [6], на катализитической системе типа  $\text{AlR}_3 + \text{RCl} + \text{TiCl}_3$  [14], полимеризацией в среде хлороформа, уксусного и масляного альдегидов [5, 13].

### Результаты и обсуждение

**Качественные результаты.** На рис. 1, а, б и в представлены некоторые из полученных дифрактограмм (за вычетом вклада «воздушного» рассеяния). Дифракционные картины всех остальных образцов качественно подобны: наблюдается один и тот же набор рефлексов, но некоторые из них могут по мере уменьшения упорядоченности исчезать из-за наложения близких рефлексов или из-за недостаточной чувствительности аппаратуры.

Таким образом, все исследованные нами образцы ПВХ в исходном состоянии имеют дифракционную картину, характерную для частично кристаллических полимеров. Для аморфизации этой исходной структуры имеются два пути. Первый — закалка расплава полимера, а второй —

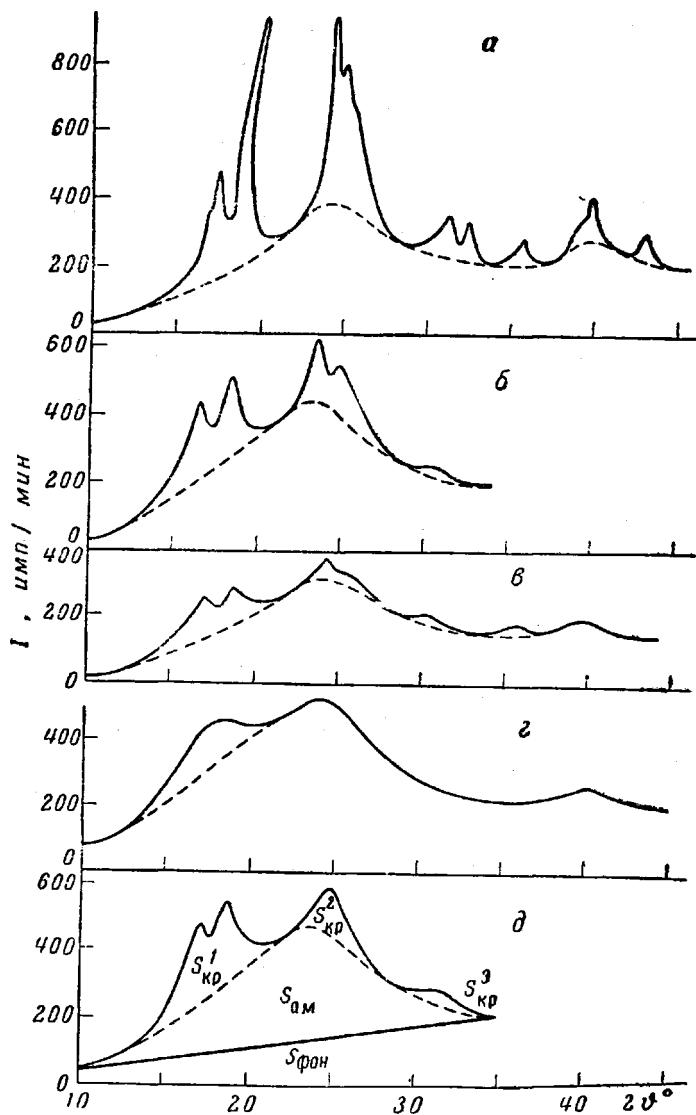


Рис. 1. Дифрактограммы некоторых образцов ПВХ:  
а — ПВХ, полученный в среде масляного альдегида, б — ПВХ, полученный на катализаторах Циглера — Нatta, в — суспензионный ПВХ марки ПФ-4, г — закаленный образец ПВХ (+240 → -190°), д — то же после отжига при 110°

формирование пленки из раствора при температурах ниже температуры стеклования ПВХ [7].

Получение расплава ПВХ очень затруднено тем обстоятельством, что температура начала его деструкции значительно ниже температуры плавления его кристаллитов, которая оценивается некоторыми авторами в 220° [3]. Нам удалось решить эту задачу пока лишь с одним из промышленных образцов ПВХ, который представлял собой гранулы с очень

незначительным количеством добавок. Спрессованный из гранул образец выдерживали в сплаве Вуда при  $230-240^\circ$  в течение 1—2 мин. и затем резко охлаждали в жидким азоте или холодной воде. На рис. 1, *г* представлена дифракционная картина такого образца, а на рис. 1, *д* — то же после отжига при  $110^\circ$ . Аналогичная картина обнаружена и в случае пленки, полученной из раствора ПВХ (марки ПФ-спец) в циклогексаноне на поверхности холодной воды.

Как видно из рисунка, дифракционная картина закаленного расплава уже качественно отлична от дифракционных картин исходных образцов. От полностью аморфной картины ее отличает наличие третьего размытого максимума при  $17^\circ 2 \text{ ф}$ , что свидетельствует о том, что здесь мы имеем одно из промежуточных состояний упорядоченности полимера, возможно, газо-кристаллического [8] или другого типа.

Теперь, зная форму и положение максимумов аморфных гало ПВХ ( $24,0$  и  $40,4^\circ 2 \text{ ф}$ ), можно попытаться оценить «степени кристалличности» исследованных образцов ПВХ.

**Количественные результаты.** Существует большое число вариантов рентгеновского метода определения степени кристалличности полимеров. Все они основаны на законе сохранения интегральной интенсивности рассеяния [9] и различного рода допущениях при разделении ее на «кристаллические» ( $s_{\text{кр}}$ ) и «аморфные» ( $s_{\text{ам}}$ ) составляющие. Далее степень кристалличности ( $X$ ) рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{s_{\text{кр}}}{s_{\text{кр}} + s_{\text{ам}}} \quad (1)$$

Наиболее правильное значение степени кристалличности в этом случае получается лишь при тщательном учете мешающих факторов — некогерентного рассеяния, температурного фактора и т. д.

В последнее время Германсон и Вайдингером стал успешно применяться более простой метод, также дающий правильный результат [10—12]. Суть метода заключается в следующем. Снимают дифрактограммы ряда образцов полимера с заведомо различными кристалличностями и производят их нормировку приведением к идентичным условиям опыта. Далее для каждого образца выбирают и измеряют подходящие величины  $s_{\text{кр}}$  и  $s_{\text{ам}}$  и по полученным значениям строят график  $s_{\text{кр}} = f(s_{\text{ам}})$ , представляющий собой прямую линию. При экстраполяции прямой до обеих осей получаются величины  $K$  и  $A$ , соответствующие  $s_{\text{кр}}$  и  $s_{\text{ам}}$  полностью кристаллического и полностью аморфного полимера.

Искомые степени кристалличности рассчитывают по любой из формул (2)

$$X = \frac{s_{\text{кр}}}{K} \text{ или } X = 1 - \frac{s_{\text{ам}}}{A} \quad (2)$$

или находят графически по предварительно проградуированной прямой.

Преимущество этого метода заключается в том, что здесь автоматически учитывается роль температурного фактора на снижение опытных значений  $s_{\text{кр}}$ , что проявляется в том, что  $K \neq A$ :  $K < s_{\text{кр}} + s_{\text{ам}} < A$ . Кроме того, специальный выбор  $s_{\text{ам}}$  позволяет не производить вычитания вклада некогерентного рассеяния из интегральной интенсивности рассеяния.

Мы при расчете «степени кристалличности» пользовались как формулой (1), которая должна была привести к заниженным результатам, если не учитывать температурный фактор и некогерентное рассеяние, так и формулой (2), дающей в этом случае более верные значения.

При построении аморфного гало на экспериментальных дифрактограммах мы использовали следующие приемы: 1) из опытной дифрактограммы вычитали кривую воздушного рассеяния, получаемую съемкой холостого хода. (Эту процедуру очень упрощает способ, использованный

Германском и Вайдингером [11]; 2) точки полученной дифрактограммы при  $10$  и  $34^\circ 2\theta$  соединяли прямой линией, служащей основанием аморфного гало; 3) точки кривой при углах  $10, 22, 28-29, 34^\circ 2\theta$  принимали за точки аморфного гало; 4) максимум аморфного гало находили при  $24,0^\circ 2\theta$ . Амплитуду его, отсчитываемую от постоянного основания, определяли из соотношений:

$$I_{22^\circ} \approx 0,86 \cdot I_{\max}^{\text{ам}} \text{ и } I_{28^\circ} \approx 0,46 \cdot I_{\max}^{\text{ам}};$$

5) полученные точки соединяли плавной кривой. На рис. 1, *a*—*d* пунктирными линиями показаны гало, построенные с использованием этих приемов.

В качестве  $s_{\text{кр}}$  была взята площадь кристаллических рефлексов, заключенная между линией дифрактограммы и верхней границей гало; в качестве  $s_{\text{ам}}$  — площадь, заключенная между верхней границей гало и основанием.

Как видно, в  $s_{\text{ам}}$  не входит некогерентное рассеяние, зависимость которого от угла выражается монотонно возрастающей функцией.

Оставшуюся часть полной интенсивности рассеяния образца в интервале углов  $10-34^\circ 2\theta$  также измеряли и обозначали как  $s_{\text{фон}}$ . Площади измеряли в единицах  $\text{имп}/\text{мин}\cdot\text{град}$  ( $2\theta$ ). По условиям эксперимента нам не удалось осуществить строгой нормировки [12] и ее осуществляли простым приведением  $s_{\text{полн}} = s_{\text{кр}} + s_{\text{ам}} + s_{\text{фон}}$  к произвольной постоянной величине ( $10\,000 \text{ имп}/\text{мин}\cdot\text{град}$  в данной работе). Нормированные значения  $s_{\text{кр}}$  и  $s_{\text{ам}}$  получаются умножением опытных их значений на коэффициент  $n = 10^4 / s_{\text{полн}}$ .

Рис. 2. График зависимости «кристаллического» рассеяния ( $s_{\text{кр}}$ ) образца от интенсивности его аморфного рассеяния ( $s_{\text{ам}}$ ) для исследованных образцов

На рис. 2 представлен график  $s_{\text{кр}}^{\text{норм}} = f(s_{\text{ам}}^{\text{норм}})$ , построенный по данным исследованных нами образцов. Значения величин  $A$  и  $K$ , рассчитанные методом наименьших квадратов, равны соответственно 6670 и  $5000 \text{ имп}/\text{мин}\cdot\text{град}$ . В таблице приведены значения «степеней кристалличности»  $X_1$  и  $X_2$ , рассчитанные по формулам (1) и (2) соответственно для различных типов ПВХ.

В последней графе таблицы приведены «эффективные размеры» кристаллитов, рассчитанные известным способом [9] по угловым полуширинам рефлекса при  $19^\circ 2\theta$ . Полуширину определяли на  $0,4-0,5$  высоты рефлекса и как отношение интенсивности рефлекса к его амплитуде.

Из приведенных результатов следует, что ПВХ в основном (за исключением альдегидного ПВХ) является слабокристаллическим полимером. Кристаллиты его либо очень малы, либо очень дефектны. Высокая кристалличность ПВХ, полученного в среде альдегидов, вряд ли обусловлена только низким молекулярным весом, так как молекулярные веса образцов, полученных в хлороформе, уксусном и масляном альдегидах, примерно одинаковы (пределное число вязкости, определенное из раствора в циклогексаноне, несколько менее 0,1); идентичны и условия полимеризации, а кристалличности существенно различны.

Таким образом, изменяя условия полимеризации, можно изменять кристалличность получаемого ПВХ. На примере ПВХ на масляном альдегиде нами показана возможность изменения исходной структуры тепловой обработкой образца. Так «эффективный размер» кристаллитов увеличился со  $170 \text{ \AA}$  в исходном образце до  $200$  и  $260 \text{ \AA}$  после прогрева при  $145$  и  $175^\circ$  соответственно. Значения степени кристалличности при этом несколько

**«Степень кристалличности» различных образцов поливинилхлорида**

Тип полимеризации	Образец	$X_1, \%$	$X_2, \%$	$L, \text{ \AA}$
Сuspензионная	ПФ-спец	22	27	50–60
	ПФ-4	20	25	
Эмульсионная	Равинил RR100-70F	20,3	25,2	50–60
	Игелит F	23,4	30,2	
Блочная	Полупроизводственная партия; Т. полимеризации 45°	20,5	25,8	65
	Лабораторный образец на катализаторе Циглера — Натта	27,0	33,1	
На специальных катализитических системах	Лабораторный образец на катализаторе $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_3 + \text{RCl}_2, 20^\circ$	27,8	34,0	65
	В растворе	23,0	29,7	
В хлороформе	В уксусном альдегиде	32,3	38,4	100
	В масляном альдегиде	53,0	60,3	

снизились, что скорее всего обусловлено деструкцией полимера, заметной по сильному потемнению образцов.

К сожалению, пока нет количественных оценок упорядоченности ПВХ, произведенных другими методами. Данные инфракрасной спектроскопии позволяют пока только расположить различные типы ПВХ в порядке увеличения их кристалличности. Например, для ПВХ на масляном альдегиде отношение  $D_{635} / D_{692} = 4,7$ , а для промышленных образцов  $2 \div 2,7$  [14].

Пока не приходится ждать помощи и от измерений плотности ПВХ, так как из трех необходимых для нашей цели величин: плотности полностью кристаллического ( $\rho_{\text{кр}}$ ), полностью аморфного ( $\rho_{\text{ам}}$ ) и частично кристаллического образцов ( $\rho$ ) известна лишь одна —  $\rho_{\text{кр}} = 1,44$  [1]. Это обусловлено тем, что плотности, определяемые на порошках всегда занижены. Заниженные значения плотности объясняются тем, что в частицах порошка всегда в том или ином количестве есть замкнутые поры, в которые не проникает пикнометрическая жидкость. Так как кристалличности ПВХ любых промышленных марок не намного отличаются друг от друга (25–30%), то взяв за истинную плотность этого типа ПВХ максимальное из всех опытных заниженных значений, можно рассчитать плотность полностью аморфного ПВХ. Максимальное значение плотности ПВХ, полученного порошковым методом, равно 1,42. (Равинил RR 100-70F = = 1,4215, игелит F = 1,4156) \*.

Отсюда расчет приводит для плотности полностью аморфного образца к значению 1,412–1,413, если степень кристалличности лежит в пределах 25–30%.

### Выводы

1. Сняты дифракционные картины порошков ПВХ, полученных различными способами полимеризации.
2. Установлено, что дифракционные картины всех исследованных образцов ПВХ качественно аналогичны дифракционным картинам частично кристаллических полимеров.
3. Показано, что закалкой образца, нагретого до 230–240°, или получением пленки из разбавленного раствора ПВХ можно получить образцы, дифракционные картины которых качественно отличны от картин исходных образцов.
4. Значения «эффективных» размеров кристаллитов, определенные для изученных образцов, свидетельствуют о том, что кристаллические области в ПВХ либо малы, либо очень дефектны.

\* Данные о плотностях любезно предоставлены В. Л. Балакирской.

5. Разработан метод количественной оценки «степени кристалличности» ПВХ по рентгеновским данным.

6. Обнаружено, что изменением способа и условий полимеризации можно получать ПВХ различной степени кристалличности (от 25 до 60% в нашем случае).

7. По наиболее вероятному значению плотности ПВХ по рентгеновским данным рассчитана плотность полностью аморфного ПВХ, равная 1,41 г/см<sup>3</sup>.

Институт хлорорганических продуктов  
и акрилатов  
г. Дзержинск

Поступила в редакцию  
22 VI 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, И. Я. Петров, Ж. физ. химии, 23, 1502, 1949.
2. G. Natta, T. Corradini, J. Polymer Sci., 20, 251, 1956.
3. F. P. Reedling, E. R. Walter, F. J. Weech, J. Polymer Sci., 56, 226, 1962.
4. J. Rosen, R. H. Tiers, Chem. Ind., 1962, № 42, 20.
5. Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов, Ж. структ. химии, 2, 615, 1961.
6. В. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 1, 1403, 1959.
7. Д. Н. Борт, Ю. В. Овчинников, Е. Е. Рылов, Высокомолек. соед., 4, 935, 1962.
8. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
9. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, М., 1961.
10. Р. Н. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44/46, 24, 1961.
11. A. Weidinger, R. H. Hermans, Makromolek. Chem., 50, 98, 1961.
12. A. Weidinger, R. H. Hermans, Makromolek. Chem., 86, 169, 1962.
13. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Ю. А. Санголов, Д. Н. Борт, Докл. АН СССР, 143, 1116, 1962.
14. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Санголов, Докл. АН СССР, 154, 1398, 1964.

#### X-RAY STUDY OF POLYVINYLCHLORIDE

*V. P. Lebedev, N. A. Okladnov, K. S. Minsker, B. P. Shtarkman*

#### Summary

Powders of polyvinylchloride prepared by suspension, emulsion and block methods as well as by polymerization in chloroform, acetaldehyde and butyraldehyde media and on special catalytic systems have been subjected to an X-ray study on the diffractometer URS-501M with monochromatized copper irradiation. The diffraction pictures of all the powders have been found to be qualitatively similar to those of partially crystalline polymers, however on annealing the specimens heated above 220° or formation of a film from dilute solution at temperatures below  $T_g$  the initial structure may be almost completely amorphized. A method has been developed for determining the «degree of crystallinity» of polyvinylchloride from the X-ray data. For the specimens investigated the values lie within the limits of 25–60%, while the effective sizes of the crystal regions lie within the range of 50–250 Å. The density of the completely amorphous polymer calculated from the values for the crystallinity of commercial polyvinylchloride specimens and the most probable density values has been found to be 1,41 g/cm<sup>3</sup>.