

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1966

УДК 678.01:53+678.743

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

Ю. В. Глазковский, В. Э. Згаевский, С. П. Ручинский,
Н. М. Бакарджиев

Изучение структурных особенностей ПВХ методом ИК-спектроскопии связано в основном с исследованием валентных колебаний C—Cl в области 600—700 см⁻¹. В этой области частот обычно наблюдаются четыре полосы поглощения: 604, 615, 635 и 693 см⁻¹. Было показано [1—3], что в ПВХ полоса поглощения 693 см⁻¹ относится к ν(C—Cl) колебаниям в атактической разупорядоченной области. Полосы 604 и 635 см⁻¹ определяются ν(C—Cl) колебаниями синдиотактической кристаллической части полимера, а полоса 615 см⁻¹ — синдиотактической аморфной [4].

На основании приведенной выше интерпретации в работе [5] предложено считать за меру упорядоченности структуры ПВХ отношение интенсивностей полос поглощения 693 и 635 см⁻¹. Детальное исследование ν(C—Cl) колебаний в ПВХ проведено в работе [6]. Показано, что эти колебания являются чувствительными к поворотно-изомерной структуре близлежащих связей, а именно, частота ν(C—Cl) колебаний зависит от вида атомов, находящихся в транс-положении к атому хлора через соседние связи C—C. В работе [6] обсуждаются различия в спектрах прессованных пленок, ориентированных пленок и таблеток с бромистым калием. Сделана попытка объяснения различий в спектрах на основании конформационных особенностей макромолекул ПВХ.

Данная работа посвящена изучению различий температурных изменений в ИК-спектрах таблеток и пленок ПВХ.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты промышленный ПВХ марки ПФ-спец, а также полимер, полученный полимеризацией при -30°. Образцы изучались в виде таблеток с бромистым калием и пленок. Таблетку размером 28×9 мм готовили следующим образом: навеску полимера в 7 мг тщательно смешивали с 400 мг KBr и растирали в яичной ступке в течение 20 мин., затем пробу прессовали в пресс-форме при давлении ~1600 кГ/см² в течение 1,5 часа при комнатной температуре.

Пленки готовили из 1%-ных растворов ПВХ в тетрагидрофуране испарением растворителя при комнатной температуре в чашке Петри. Для удаления остатков растворителя пленку выдерживали в сушильном шкафу в течение 10 час. при комнатной температуре в вакууме. Толщина пленок при этом не превышала 40 м. Тепловую обработку образцов ПВХ проводили двумя способами в специальной кювете с электробогревом в интервале температур 20—120°.

1. Нагрев образца производили по программе (с помощью регулирующего устройства РУ-5-01) со скоростью 2 град/мин, с остановкой через 15° на 20 мин. для записи спектра. Температуру образца измеряли термопарой на приборе ЭПВ2-06 с точностью ±2°.

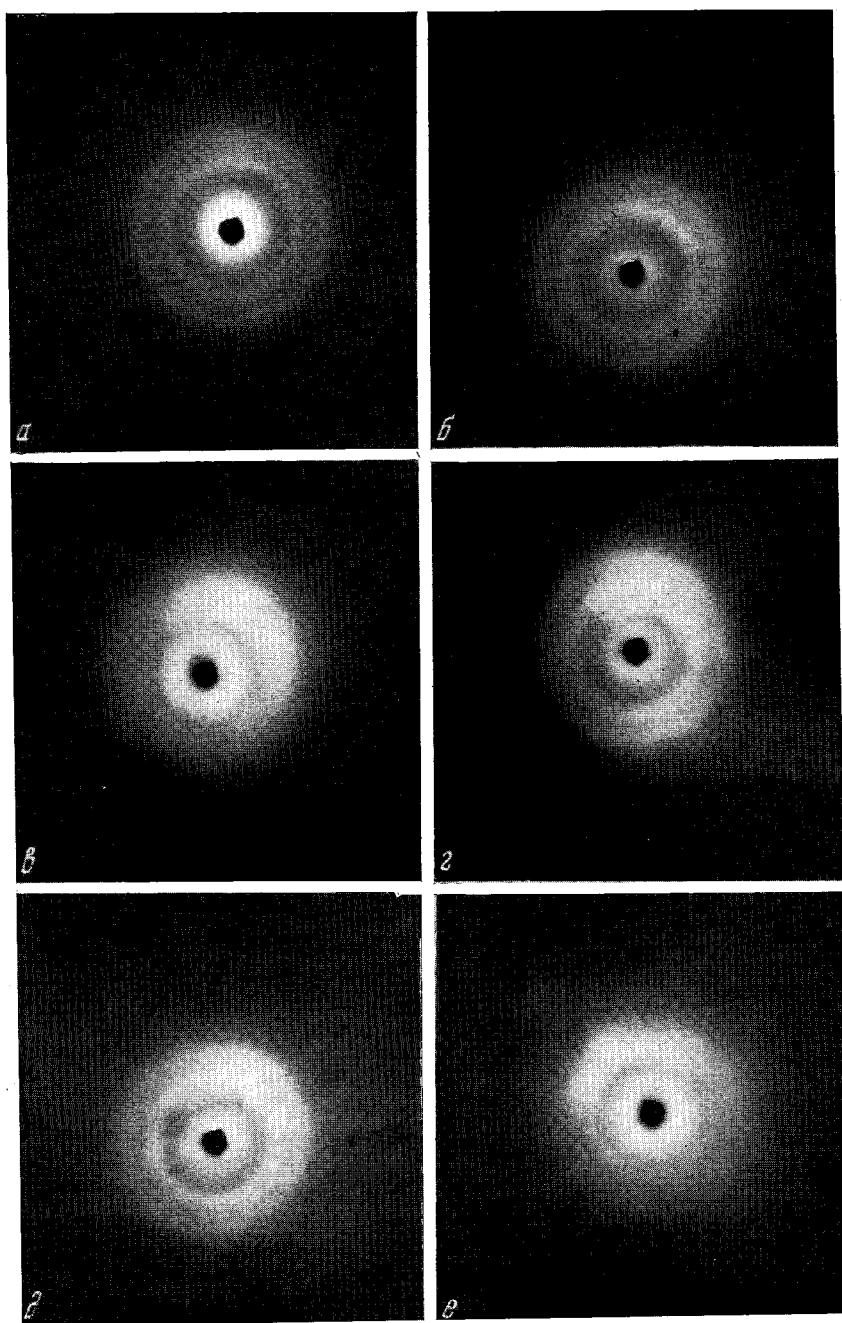


Рис. 6. Рентгенограммы образцов ПВХ:
а — пленка, б — порошок, термообработанный при 105° , в — растертый после термо-
обработки, г — термообработанный при 105° после растирания, д — порошок ПВХ
исходный, е — исходный ПВХ, порошок растерт

2. Термообработку образцов проводили при 80, 105, 120°. Образец нагревали до заданной температуры, по программе со скоростью 2 град/мин, выдерживали в течение 1 часа при этой температуре и охлаждали со скоростью 1 град/мин.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-10 в области 500—800 см⁻¹ с призмами KBr и NaCl. Скорость записи составляла 50 см⁻¹/мин.

На рис. 1 приведены ИК-спектры пленки и таблетки ПВХ. Как видно из рис. 1, в спектре таблетки при 635 см⁻¹ имеется плечо, в то время как в спектре пленки — отчетливая полоса. Различие спектров пленок и таблеток состоит еще в том, что полоса 615 см⁻¹ в спектре пленки более размытая, чем в спектре таблетки [6]. С целью количественной оценки различий спектров пленок и таблеток ПВХ мы рассчитывали отношение оптических плотностей полос 635 и 693 см⁻¹. Поскольку полосы поглощения 635 и 693 см⁻¹ налагаются друг на друга, в качестве меры интегральной интенсивности мы выбирали оптическую плотность в пике изучаемых полос. В таблице приведены отношения оптических плотностей полос для пленок и таблеток.

Данные, приведенные в таблице показывают, что отношение оптических плотностей полос $D_{635 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$ в спектрах пленок намного выше, чем в спектрах таблеток. Можно было предположить влияние химической природы галогенида металла на спектр. Однако при сравнении спектров, снятых с таблеток с хлористым калием и бромистым калием, они оказались идентичными. Таким образом, можно утверждать, что химическая природа галогенида металла не оказывает влияния на спектр ПВХ. Изучение ИК-спектров образцов полимера при разных температурах показало, что отношение оптических плотностей полос 635 и 693 см⁻¹ не остается постоянным, причем имеет место различный характер изменения этого отношения для пленок и таблеток. В пленках спектров полимера $D_{635 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$ уменьшается заметно с ростом температуры, начиная с температуры стеклования, при этом наблюдается сильное ослабление интенсивности полосы 635 см⁻¹, а при переходе через T_c на кривой зависимости $D_{635 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$ от температуры наблюдается излом (рис. 2, 3). При нагреве таблетки в спектре на месте плеча при 635 см⁻¹ возникает четкая полоса, при дальнейшем повышении температуры эта полоса начинает ослабевать (рис. 3, 4). При медленном охлаждении до комнатной температуры таблетки, нагретой до температуры стеклования и выше, отношение оптических плотностей полос становится таким же, как и в исходной пленке, т. е. порядка 1,8. При повторном нагреве спектр таблетки претерпевает изменения, характерные для спектра пленки (рис. 3).

Отношение оптических плотностей полос 635 и 693 см⁻¹ для спектров пленок и таблеток

Образец ПВХ	Отношение D полос 635 см ⁻¹ /693 см ⁻¹	
	таблетка	пленка
ПФ-спец ПВХ, синтезированный при -30°	1,32 ($\pm 0,02$) 1,45 ($\pm 0,02$)	1,82 ($\pm 0,02$) 2,16 ($\pm 0,02$)

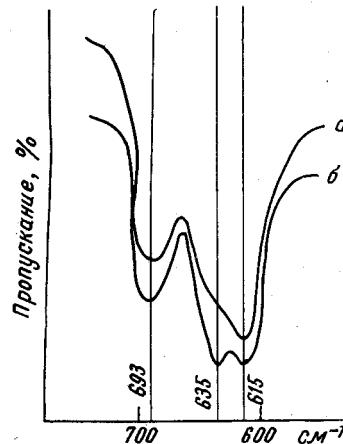


Рис. 1. ИК-спектры ПВХ:
а — таблетка (полимер + KBr), б — пленка, полученная из раствора в тетрагидрофуране

Термообработка полимера в таблетках при 80, 105, 120° изменяет отношение $D_{635 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$. На рис. 5 представлены кривые зависимости $D_{635 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$ от температуры. Все они проходят через максимум 105°, имеют аналогичный характер изменения, не зависящий от образца полимера.

Для выяснения первоначального различия спектра пленки и таблетки необходимо было установить, возможно ли термообработанную таблетку возвратить в исходное состояние. Было замечено, что спектр таблетки, растертой после термообработки в ступке в течение 20 мин., указывает на ослабление полосы 635 см^{-1} и уменьшение отношения $D_{635 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$ до 1,32 (образец ПФ-спец).

Подобное явление наблюдается и при прессовании термообработанной таблетки ($P = 1600 \text{ кГ/см}^2$). Если эту таблетку после такого механического воздей-

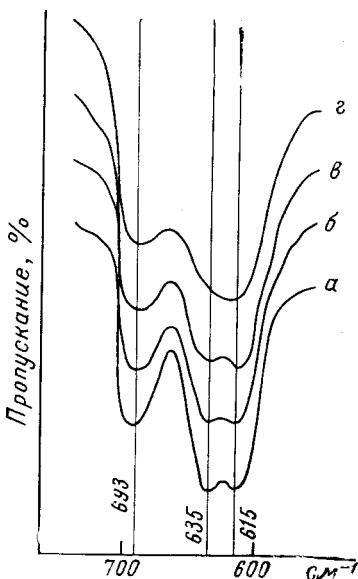


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры пленок ПВХ при разных температурах:

$a = 30^\circ$, $b = 80^\circ$, $v = 105^\circ$, $g = 150^\circ$

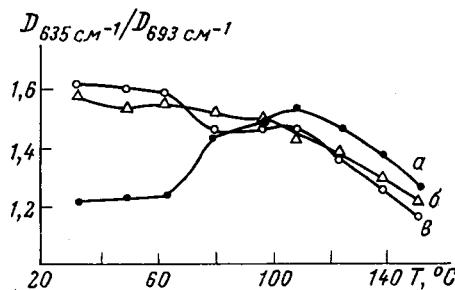


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость отношения оптических плотностей полос от температуры:
 a — таблетки ПВХ с КВг (первичный нагрев), b — та же таблетка (вторичный нагрев),
 v — пленка ПВХ

ствия снова прогреть при 105° в течение 1 часа, интенсивность полосы 635 см^{-1} увеличится, и отношение оптических плотностей полос после охлаждения таблетки до комнатной температуры окажется равным 1,8. Аналогичные изменения в спектре претерпевает полоса 604 см^{-1} , резко проявляющаяся на образцах высокой синдиотактичности. Таким образом, температурная обработка таблетки ПВХ и механическое воздействие (растирание, прессование) вызывают взаимообратимые изменения ИК-спектра. Ослабление интенсивности полосы 635 см^{-1} наблюдалось [6] и на вытянутых до 900% пленках ПВХ, полученных из растворов в тетрагидрофуране, циклогексаноне и др. Причем было замечено, что если дать ориентированному образцу свободно сократиться в кипящей воде, то первоначальный спектр восстанавливается. Аналогичное явление наблюдается и при рентгенографическом исследовании.

На рис. 6 представлены рентгенограммы пленки и порошка ПВХ, подвергнутых описанным выше обработкам. Рентгенограмма пленки и термообработанного порошка ПВХ оказываются идентичными, так же как и рентгенограммы растертого после термообработки и вновь прогретого порошка. Полученные по ИК-спектрам и рентгенографии данные указывают на изменение упорядоченности цепей макромолекул при упомянутых выше обработках. В связи с этим представляло интерес оценить размеры частиц порошка полимера до и после растирания. Для этого были получены сним-

ки частиц порошка ПВХ с помощью микроскопа МБИ-6 при 400-кратном увеличении. Оказалось, что средние размеры частиц порошка ПВХ меняются слабо до и после растирания и находятся в пределах 5 μ . Рентгенографическое изучение, проведенное для полимера марки АФ-спец в работе

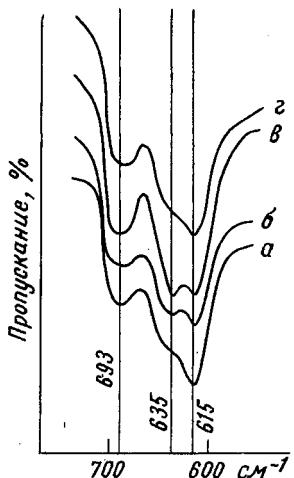


Рис. 4

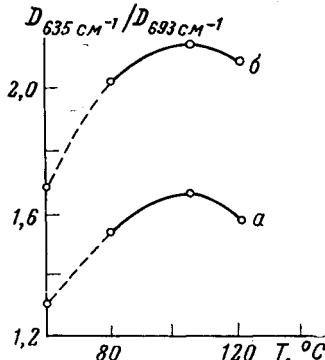


Рис. 5

Рис. 4. ИК-спектры таблеток ПВХ при разных температурах:
а — 30°, б — 80°, в — 105°, г — 150°

Рис. 5. Зависимость $D_{635 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$ от температуры тепловой обработки:

а — полимер ПФ-спец, б — полимер, полученный полимеризацией при -30°

[7], показывает, что средние размеры кристаллитов оцениваются в 50—60 Å. Сравнивая их с размерами частиц, наблюдаемых в оптический микроскоп, можно полагать, что механические воздействия не должны приводить к разрушению кристаллитов.

Обсуждение результатов

Детальное изучение серии вторичных алкилхлоридов показывает, что частота $\nu(\text{C}—\text{Cl})$ колебаний зависит от вида заместителей, которые находятся в транс-положении к атому хлора через соседнюю связь C—C. Установлено [6], что частота $\nu(\text{C}—\text{Cl})$ колебаний для синдиотактической последовательности молекулярной цепи ПВХ в случае плоского зигзага C—C-связей находится в области $608—615 \text{ см}^{-1}$. Такая последовательность обозначается как S_{HH} , т. е. два атома H находятся в транс-положении к атому Cl.

Вращением вокруг связи C—C на -120 и $+120^\circ$ получаются соответственно $S_{\text{HH}'}$ - и S_{HC} -конформации; $S_{\text{HH}'}$ для синдиотактических пар, как и конформация S_{HH} для изотактических пар, не осуществляется из-за близкого расположения друг к другу атомов Cl. Из двух оставшихся возможных конформаций S_{HC} (693 см^{-1}) менее энергетически выгодна, чем S_{HH} . Для изотактических пар наиболее устойчивой конформацией является S_{HC} (685 см^{-1}) по сравнению с $S_{\text{HH}'}$ (635 см^{-1}).

В процессе образования пленки из раствора при комнатной температуре или в процессе прогревания таблетки осуществляются структуры, соответствующие минимуму свободной энергии. Рентгенограммы этих образцов указывают на образование более упорядоченной структуры. Вместе с тем ИК-спектры обнаруживают полосу 635 см^{-1} , которая соответствует $S_{\text{HH}'}$ -конформации в изотактической последовательности и является энергетически менее выгодной по сравнению с S_{HC} (спираль). На основании

работы [6] можно предположить, что в процессе образования трехмерного порядка из участков синдиотактической последовательности спиралевидная конформация S_{Hc} изотактической последовательности включается в область трехмерного порядка в виде энергетически менее выгодной $S_{\text{HH'}}$ конформации.

При образовании такой структуры в целом имеется выигрыш свободной энергии за счет областей трехмерного порядка, хотя и осуществляется менее равновесная конформация $S_{\text{HH'}}$ в изотактической последовательности. Таким образом, эта структура содержит в себе неравновесные, перенапряженные участки цепей.

При механическом воздействии неравновесная конформация $S_{\text{HH'}}$ переходит в более равновесную конформацию S_{Hc} , что приводит к разрушению упорядоченных областей. Система в целом переходит на более высокий энергетический уровень. В этом случае на рентгенограмме наблюдается отсутствие дифракционных рефлексов и ослабление интенсивности полосы 635 см^{-1} на ИК-спектре.

В предложенном нами объяснении существенным является поворотно-изомерная интерпретация изменений ИК-спектров ПВХ [6]. Поэтому другие возможные объяснения наблюданного эффекта, такие как релаксационный механизм, должны предполагать и другую интерпретацию изменений ИК-спектров ПВХ. Однако это нуждается в дополнительных экспериментальных исследованиях.

Авторы выражают глубокую благодарность Н. В. Михайлову и Н. А. Словохотовой за обсуждение результатов работы и ценные замечания, З. П. Высоцкой за съемки рентгенограмм и Г. С. Кругловой за снимки на оптическом микроскопе.

Выводы

Проведено изучение влияния тепловых обработок и механических воздействий на структуру ПВХ. Показана взаимообратимость изменений структуры полимера при тепловых и механических воздействиях. Известно, что при образовании более упорядоченной структуры из синдиотактических последовательностей цепи в области трехмерного порядка включаются цепи молекул с конформациями $S_{\text{HH'}}$ изотактических пар. Предполагается, что упорядоченность $S_{\text{HH'}}$ синдиотактических пар, с одной стороны, и переход конформации $S_{\text{HH'}}$ в конформацию S_{Hc} изотактических пар, с другой, являются механизмом взаимообратимости при температурных и механических воздействиях.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических волокон

Поступила в редакцию
13 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Krimm, C. Liang, J. Polymer Sci., **22**, 95, 1956.
2. S. Krimm, A. R. Berens, V. L. Folt, I. I. Shipman, Chem. Ind., 1959, 433.
3. S. Krimm, Advances Polymer Sci., **2**, 51, 1960.
4. T. Shimanouchi, S. Tsuchiya, S. Misushima, J. Chem. Phys., **30**, 1365, 1959.
5. В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская, П. А. Окладников, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., **7**, 333, 1965.
6. S. Krimm, S. Enomoto, J. Polymer Sci., **2**, 669, 1964.
7. В. П. Лебедев, Н. А. Окладников, К. С. Минскер, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., **7**, 655, 1965.

**STUDY OF TEMPERATURE BEHAVIOUR OF CONFORMATIONAL TRANSITIONS
IN POLYVINYLCHLORIDE BY MEANS OF IR-SPECTROSKOPY**

*Yu. V. Glazkovskii, V. E. Zgaevskii, S. P. Ruchinskii,
N. M. Bakardzhiev*

S u m m a r y

It was studied the effect of thermal and mechanical treatment on PVC structure by means of IR- and X-ray methods. It was demonstrated the mutual reversibility of PVC structure changes at thermal and mechanical treatments. As it is known that at crystallization of parts of the chain with helical conformation S_{HC} of isotactic sequences go into regions of tridimensional order in less favourable conformation $S_{HH'}$ forming superstrained structures. At mechanical treatment conformation $S_{HH'}$ comes to more equilibrium S_{HC} that leads to breakage of ordered structure. It could be assumed that this is the basis of mutual equilibrium structure changes at thermal and mechanical treatments.