

УДК 678.01:53+678.743

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА**

В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова

В предыдущей работе [1] нами был развит метод расчета степени кристалличности поливинилхлорида (ПВХ). Однако было отмечено, что аморфные образцы сохраняют определенную степень порядка, проявляющуюся в наличии в дифракционной картине дополнительного максимума. Как будет показано ниже, аналогичное явление обнаруживается и при изучении аморфных образцов сополимера винилхлорида (ВХ) и винилиденхлорида (ВДХ).

В данной работе делается попытка установить тип упорядоченности, вызывающей появление этих максимумов. Это позволит в свою очередь более уверенно выделить из общей дифракционной картины закристаллизованных образцов долю, обусловленную рассеянием только областями трехмерного порядка для расчета «истинной» степени кристалличности ПВХ и сополимера ВХ — ВДХ.

Техника эксперимента

Дифракционные картины исследуемых образцов снимали в монохроматизированном CuK_α -излучении (плоский кварцевый монохроматор — ПВХ, фильтр Росса — ПВДХ и сополимеры) на дифрактометре УРС-50ИМ. Детекторы — счетчики Гейтера. Дифрактограммы после вычета картин «холостого хода» приводились к одной интегральной интенсивности рассеяния в исследуемом интервале углов 2θ (10^4 имп/мин·град· 2θ — ПВХ, 10^4 имп/сек·град· 2θ — сополимер). Рентгенограммы ориентированных образцов снимали в фильтрованном MnK_α -излучении на плоскую кассету.

Результаты и обсуждение

Качественные результаты. Из литературы [2, 3] известно, что сополимеры ВХ — ВДХ с небольшим содержанием ВДХ кристаллизуются в кристаллическую решетку ПВХ, с большим — в решетку ПВДХ, а промежуточного состава — аморфны. На рис. 1 приведены дифрактограммы нескольких образцов сополимера различного состава. В любой модификации рентгеновского метода определения степени кристалличности первоочередной задачей является разделение картины искомого образца на «кристаллическую» и «аморфную» составляющие. Последняя конструируется внутри картины закристаллизованного образца в виде кривой, подобной картине аморфного образца. Из рис. 1, б и 2, а видно, что аморфные образцы сополимера ВХ — ВДХ в наиболее часто используемой области углов 10 — 35° 2θ характеризуются двумя диффузными максимумами. Два максимума в этом интервале углов имеются и в картине закаленного расплава ПВХ [1, 4]. Наличие дополнительных интерференций в дифракционной картине, по сравнению с типичной жидкостной картиной, должно свидетельствовать о существовании каких-то новых элементов по-

рядка в этих образцах. Простейшей укладкой полимерных молекул является их параллельное размещение, которое далее может совершенствоваться путем согласованных поворотов, сдвигов, наклонов и т. д. [5].

Для выяснения типа упорядоченности в аморфных образцах ПВХ и сополимера нами были получены текстур-рентгенограммы этих образцов — рис. 2, б и г соответственно; там же, для сравнения приведены текстур-рентгенограммы закристаллизованных образцов — 2, в и д. Наличие на текстур-рентгенограммах аморфных образцов ПВХ и сополимера од-

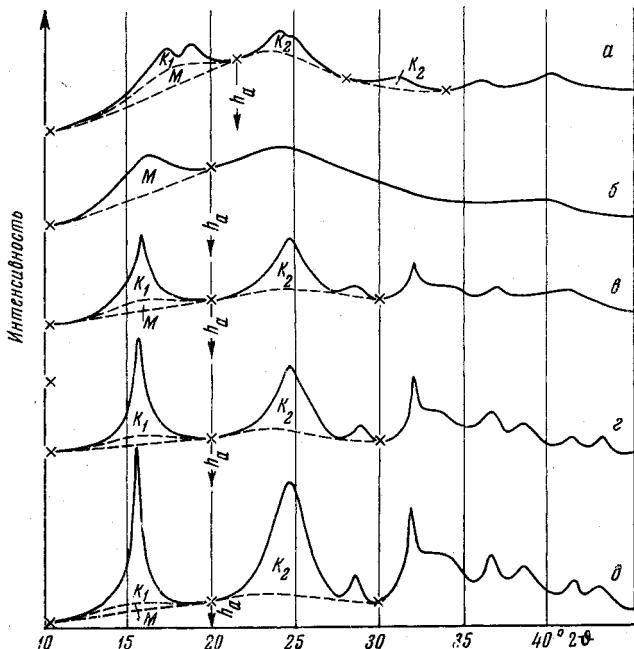


Рис. 1. Дифрактограммы сополимеров ВХ — ВДХ различного состава. Монокроматическое CuK_α -излучение:
а — ПВХ, б — 0,29 ВДХ, в — 0,63 ВДХ, г — 0,85 ВДХ, д — ПВДХ (1,0 ВДХ)

ного экваториального рефлекса и отсутствие рефлексов ма слоевых позволяют отнести этот тип упорядоченности к жидкокристаллической структуре нематического типа. Это означает, что в полимере имеются области, в которых оси цепей параллельны, но нет порядка в поворотах и сдвигах цепей. Значение межплоскостного расстояния экваториального рефлекса равно среднему расстоянию между осями цепей в этих областях — 5,2 и 5,7 Å для ПВХ и сополимера ВХ — ВДХ (доля ВДХ $\geq 0,3$) соответственно. Нематический тип укладки некристаллизующихся молекул ПВХ обнаружен также Мамми и Нарди [6] при изучении усадки волокон ПВХ.

Таким образом, если под степенью кристалличности понимать весовую долю областей полимера, которые дают трехмерную дифракционную картину, то жидкокристаллический максимум в картинах аморфизованных образцов ПВХ и сополимера необходимо отнести к «некристаллической» части рассеяния. Поэтому полученные нами ранее [1] значения степени кристалличности ПВХ оказались завышенными из-за внесения жидкокристаллического максимума в «кристаллическую» часть рассеяния. Ниже будет изложен метод определения кристалличности образцов с дифракционными картинами как «поливинилхлоридного», так и «поливинилиденхлоридного» типов с учетом изложенных выше результатов.

К статье В. И. Лебедева и др.

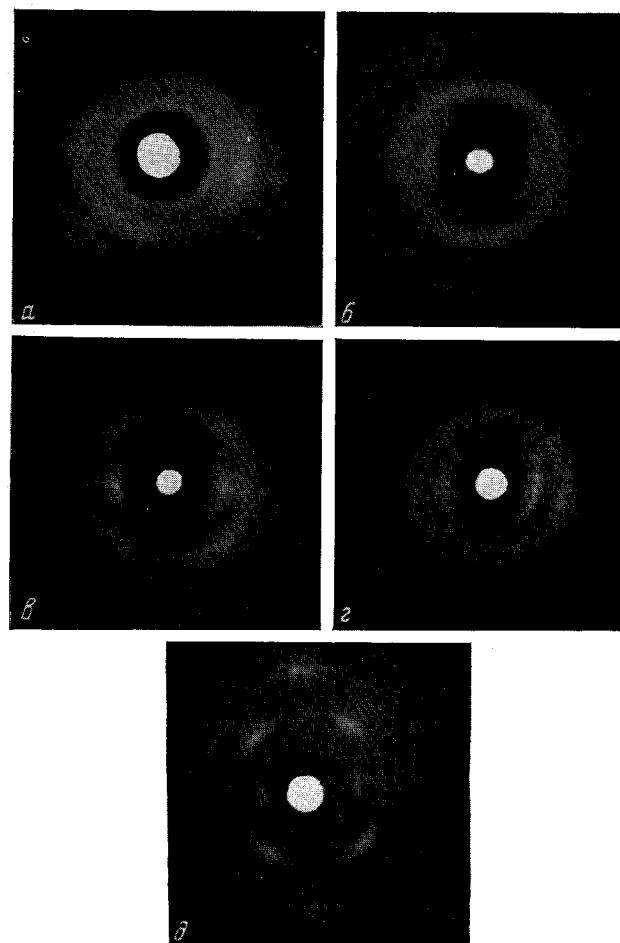


Рис. 2. Рентгенограммы аморфных и кристаллических образцов полимеров на основе ВХ и ВДХ. Фильтрованное MoK_{α} -излучение:

а — закаленный расплав сополимера 0,85 ВДХ ($+187 \rightarrow -50^\circ$),
б — аморфное волокно ПВХ, холодная вытяжка, в — то же, отжиг в натянутом состоянии при 130° , г — одноосноориентированная пленка сополимера 0,40 ВДХ, д — одноосноориентированная пленка сополимера 0,85 ВДХ

Метод расчета. За основу нами по-прежнему взят метод Германса [7], наиболее удобный для повседневного применения и дающий, кроме того, те же результаты, что и значительно более трудоемкие методы, основанные на измерении абсолютных значений интенсивностей рассеяния кристаллических и аморфных областей.

При выделении в дифракционной картине образца «кристаллической» части рассеяния предполагалось, что в точках, отмеченных на рис. 1 крестиками, можно пренебречь вкладом соседних кристаллических интерференций. Поскольку в методе Германса в качестве величины S_k , пропорциональной кристаллической части рассеяния, можно выбрать интенсивность любых рефлексов, в данном случае наиболее удобным кажется использование группы налагающихся рефлексов в области $24^\circ 2\theta$ (K_2 на рис. 1). В качестве величины S_a , пропорциональной некристаллической части рассеяния, нами была выбрана интенсивность в одной из отмеченных выше точек дифрактограммы — для ПВХ при 24.5° , а для сополимера при $20^\circ 2\theta$. Разработка метода заканчивается нормировкой опытных значений интенсивности и построением зависимости $K_2 = f(S_a)$ (в данном случае $K_2 = f(h_a)$), которая при правильном выборе S_k и S_a должна быть прямой линией. Кристалличность образцов как тех, которые использовались при отработке метода, так и тех, которые будут исследоваться впоследствии, определяется либо прямо по шкале, нанесенной на график, либо рассчитывается исходя из значений S_k и S_a , полученных экстраполяцией зависимости $S_k = f(S_a)$ до осей координат, как это обычно делается по методу Германса [7].

Для уверенного построения прямой $S_k = f(S_a)$ желателен как можно больший интервал кристалличности исследуемых образцов. Поэтому нами было изучено большое количество образцов ПВХ, полученных различными способами полимеризации, и сополимера ВХ с ВДХ различного состава. Последние были получены сусpenзионной полимеризацией при 50° , средний состав сополимера определяли по анализу на хлор. Исследовали интервалы углов $10-34^\circ 2\theta$ для ПВХ и $10-30^\circ 2\theta$ для сополимера ВХ — ВДХ (0,29—1,0 ВДХ).

На рис. 3, а и б прямые K_2 построены по экспериментальным данным для случая $K_2 = f(h_a)$. Как видно из графика, кристалличность исследованных образцов ПВХ и сополимера не превышает 40%, причем в случае ПВХ большинство образцов (в основном промышленные марки) имеют кристалличность ниже 10%. Из графика также видно, что разброс экспериментальных точек довольно велик, что обусловлено в основном низкой фактической интенсивностью рассеяния хлорсодержащих полимеров из-за большого коэффициента поглощения их для CuK_α -излучения и соответственно меньшего эффективного объема образца.

Одним из путей повышения точности измерений мы считаем выбор в качестве S_k интенсивности всех кристаллических рефлексов исследованного интервала углов: $S_k = K_1 + K_2$. Однако, как видно из рис. 1, а—б, разделение первой группы рефлексов на «кристаллическую» составляющую K_1 и мезоморфный максимум M сопряжено со значительно большим произволом, особенно для слабокристаллических образцов (рис. 1, а), чем при отделении K_2 от более пологого аморфного гало. Эту трудность можно обойти, измеряя общую интенсивность $K_1 + M$, однозначно отделяя ее от остальной части прямой линией и строя график $K_1 + M = f(h_a)$ или $K_1 + M + K_2 = f(h_a)$. (Именно так мы и поступали в работе [1], развивая метод определения степени кристалличности ПВХ.)

Однако начало отсчета шкалы кристалличности в этом случае нужно поместить не в точку пересечения с абсциссой, а в точку, соответствующую аморфизированному образцу. Если среди исследуемых образцов не окажется такого, то эта точка легко находится как пересечение двух прямых: $K_1 + M = f(h_a)$ и $K_1 + M + K_2 = f(h_a)$, ибо для некристаллического образца $K_1 = K_2 = 0$ и тогда $K_1 + M = K_1 + M + K_2 = M$.

Нетрудно убедиться, что кристалличности, рассчитанные из зависимости $K_2 = f(h_a)$ и из зависимостей $K_1 + M = f(h_a)$ и $K + M + K_2 = f(h_a)$, с переносом начала отсчета шкалы должны быть одинаковыми (при аналитическом расчете кристалличности переносу начала отсчета соответствует параллельный перенос оси абсцисс до пересечения с новым нача-

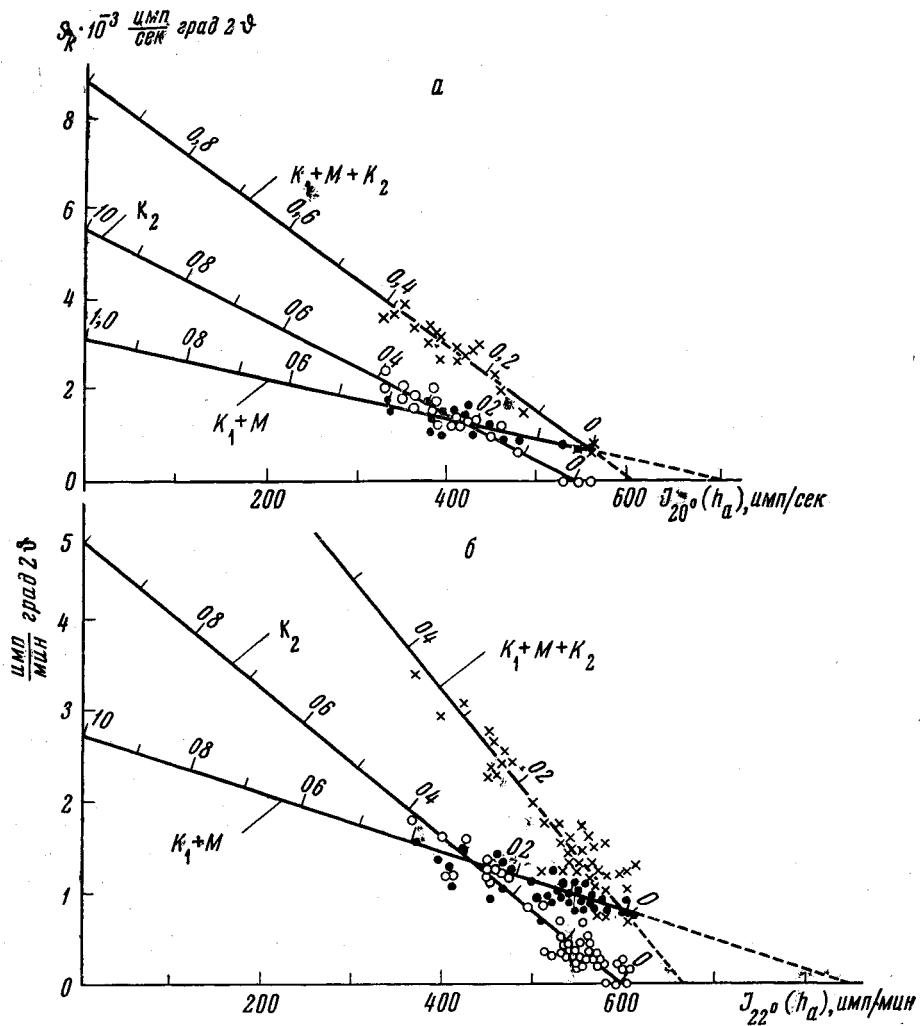


Рис. 3. График зависимости «кристаллического» рассеяния (S_K) от «аморфного» (S_a) для полимеров на основе ВХ и ВДХ:

a — опытные данные для сополимеров ВХ — ВДХ, изоморфных ПВДХ, *b* — опытные данные для ПВХ различных способов полимеризации

лом отсчета). На рис. 3, *a* и *b* приведены экспериментальные зависимости для ПВХ и сополимера соответственно, а в таблице — значения кристалличности x_1 , x_2 , x_3 ряда образцов ПВХ, рассчитанные по данным этих графиков: $K_1 + M = f(h_a)$, $K_2 = f(h_a)$ и $K_1 + M + K_2 = f(h_a)$. Как видно из таблицы, кристалличности x_1 , x_2 и x_3 различаются не более чем на 3%, что свидетельствует о достаточной точности такого рода экспериментов. (Значения x_1 , x_2 и x_3 в случае сополимера также совпадают примерно с такой же погрешностью.)

В настоящее время предпринимаются попытки дальнейшей дифференциации некристаллической картины рассеяния на мезоморфную и

аморфную [9]. Может показаться, что в случае, когда начало отсчета шкалы кристалличности на зависимости $K_1 + M = f(h_a)$ и $K_1 + M + K_2 = f(h_a)$ не переносится, получаемые из них значения x' и x'' будут характеризовать общую степень упорядоченности, а разница между x' или x'' и степенью кристалличности x даст содержание областей с мезоморфной структурой. Однако это не так, ибо использованное нами выделение мезоморфной составляющей (M) картины рассеяния совершенно произвольно ввиду отсутствия картины рассеяния полностью аморфных образцов ПВХ и сополимера. Об этом же говорят и результаты эксперимента — значения x' и x'' (в случае ПВХ — таблица, а в случае сополимера — рис. 4) сильно отличаются друг от друга. Для решения этой задачи нужны дополнительные исследования.

Как известно, значения кристалличности, полученные различными методами, обычно отличаются по абсолютным значениям, и сравнение их не всегда оправдано. Однако мы сделали попытку сравнить наши результаты с другими, учитя особенности использованных методов. На рис. 4 крестиками отмечены данные работы [3] по измерению кристалличности сополимера ВХ — ВДХ различного состава; так как автор, видимо, использовал обычный метод Германса, то его данные совпали с нашими, рассчитанными тем же способом (x''). В работе [10]

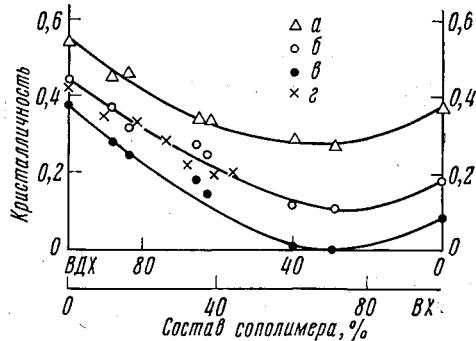


Рис. 4. График зависимости степени кристалличности сополимеров ВХ — ВДХ от состава сополимера:

a — x' (обычный метод расчета, S_K — рефлексы интервала $10-20^\circ 2\theta$ ($S_K = K_1 + M$)), *б* — x'' (то же, S_K — все рефлексы исследованного интервала углов ($S_K = K_1 + M + K_2$)), *в* — x («истинная» степень кристалличности (x_1, x_2, x_3)), *г* — данные работы [3]

Степени кристалличности различных образцов ПВХ

Способ полимеризации	Условия получения образца или марка полимера	Кристалличность, %				
		x_1	x_2	x_3	x''	x'
В среде обрывателей	Алифатический спирт + $+FeCl_2 + CCl_4$ [8]	39,0	37,0	39,0	48	59
	Масляный альдегид *	30,0	33,0	32,0	41	54
	Уксусный альдегид *	16,8	17,5	17,0	27	41
Гетерогенная	$AlR_3 + TiCl_3 + RCl$ *	12,0	10,5	11,3	22	39
Блочная	В ампуле	6,5	5,0	5,8	17	36
Суспензионная	Сикрон	6,5	6,3	6,5	17	36
	C-1	8,0	5,5	6,5	18	38
Закаленный расплав промышленного образца ПВХ, 230 → 0°		1,5	0	0	12	32

* Образцы те же, что и использованные в работе [1].

по измерению плотности определена кристалличность волокна сарана (0,89 ВДХ). Исходными данными являлись рентгеновская плотность кристаллической ячейки и опытная плотность закаленного расплава, который, как мы показали выше, имеет повышенную степень порядка. Таким образом, рассчитанная из этих данных кристалличность должна характеризовать только долю областей трехмерного порядка и, следовательно, не должна сильно отличаться от полученной нами «истинной» кристалличности: 25–32% [10] и 28% — эта работа.

Менее пригодны для сравнения результаты определения кристалличности ПВХ из-за большого разнообразия используемых методов. Так, например, в некоторых работах [4, 11] измеряется просто отношение опытных значений интенсивности кристаллических рефлексов к суммарной интенсивности рассеяния образца в этой же области углов 2θ . Очевидно, что эти результаты не пригодны для сравнения абсолютных значений кристалличности. Авторы работ [12, 13] применяли, в принципе, такой же метод расчета, но использовали при этом корректированные значения интенсивностей кристаллической и аморфной составляющих. Недостатком этих методов (кроме тех, которые присущи такому способу расчета, и детально разобраны в работе [7]), по нашему мнению, является некорректное разделение картины рассеяния образца на кристаллическую и аморфную составляющие. В работе [12] картина рассеяния аморфного образца строится в виде кривой с одним максимумом при $21^\circ 2\theta$. Однако, как было показано выше, аморфизованные образцы ПВХ в этом интервале углов характеризуются максимумами при $\sim 17,5$ и $\sim 24^\circ 2\theta$. Это же видно, хотя и менее четко, из микрофотограммы приводимой в работе [12] для закаленного расплава ПВХ. В работе [13] авторы пренебрегли кристалличностью промышленного образца ПВХ и использовали его картину в качестве картины аморфной составляющей. Эти недостатки, однако, не могут очень сильно исказить получаемые ими значения кристалличности, поэтому они пригодны для сравнения порядка получаемых величин.

Так, например, для кристалличности промышленных образцов получено: 13% [12], 0% [13], от 0÷9% (в зависимости от предыстории образца) — эта работа; для образцов ПВХ, полученных при низких температурах: 17÷25% [12] и 10÷23% [13], для образцов ПВХ, полученных в среде альдегидов: 33% [12] и 20÷35% (в зависимости от условий полимеризации) — эта работа.

В работе [14] для ПВХ, полученного при использовании металлоорганических катализаторов, получено значение кристалличности 25% (метод расчета, видимо, аналогичен методу работы [12]). Таким образом, кристалличность ПВХ, полученного различными способами полимеризации и рассчитанная различными, но вполне корректными методами, не превышает 30—40%.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. И. Зегельману за предоставление образцов ПВХ повышенной кристалличности, Л. В. Ступень за образцы сополимеров и Д. Я. Цванкину за помощь при обсуждении результатов.

Выводы

1. Рентгенографически показано, что аморфизованные образцы ПВХ, ПВДХ и сополимера на их основе имеют жидкокристаллическое строение.

2. Предложен метод расчета степени кристалличности этих полимеров, принимая во внимание повышенную упорядоченность аморфных образцов.

3. Рассчитаны значения степени кристалличности ряда образцов ПВХ, полученных различными способами полимеризации, образцов сополимера ВХ — ВДХ различного состава и проведено сравнение найденных значений с аналогичными данными других авторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, К. С. Минскер, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 655, 1965.
2. В. А. Карагин, Г. С. Маркова, Ж. физ. химии, 27, 1526, 1953.
3. K. Okuda, J. Polymer Sci.; A2, 1749, 1964.
4. L. S. Rayner, P. A. Small, Англ. пат. 847676, 1960; Chem. Abstrs., 55, P7919b, 1961.
5. Е. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд. АН СССР, 1963.
6. M. Mammì, V. Nardi, Nature, 199, 247, 1963.
7. P. H. Hermans, Materie Plast. ed Elast., 29, 464, 1963.
8. Г. А. Разуваев, И. Н. Зильберман, В. С. Светозарский, В. И. Зегельман, Э. Г. Померанцева, Докл. АН СССР, 170, 1092, 1966.
9. G. Farrow, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1227, 1965.
10. Е. Чунода, И. Аисима, Х. Сакураи, Х. Фусаути, Кобунси Кагаку, 16, 413, 1959.
11. X. Kirokuoro, Kogē Kagaku Dzasshi, 64, 935, 1961.
12. G. Garbuglio, A. Rodella, G. C. Borsigui, E. Galinella, Materie Plast., 46, 166, 1964.
13. K. H. Hellwege, U. Johnson, D. Kockott, Kolloid-Z., 194, 5, 1964.
14. D. Kockott, Kolloid-Z., 198, 17, 1964.
15. G. Natta, J. W. Bassi, P. Gorradini, Rend. Accad. Naz. Lincei, 31, 17, 1964.

DETERMINATION OF CRYSTALLINITY DEGREE OF POLYMERS BASED ON VINYLCHLORIDE AND VINYLIDENCHLORIDE

V. P. Lebedev, N. A. Okladnov, M. N. Shlykova

Summary

On the basis of X-ray study of PVC and the copolymers of vinylchloride with vinylidenechloride it has been shown that amorphous samples of these polymers possess liquid crystalline structure. It has been proposed the method of determination of crystallinity of PVC and of the copolymers accounting for the enhanced order of the amorphous samples.