

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 11

1968

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 678.01:53:678.743

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЛОТНОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

А. Н. Костюченко, Н. А. Окладнов, В. П. Лебедев

Как показано в работах [1, 2], морфологическое строение порошкообразного, блочного, вальцованных, экструдированного поливинилхлорида (ПВХ), а также пленок, полученных из его растворов, характеризуется двумя типами надмолекулярных образований — глобулярными и фибриллярными. Наличие границ этих надмолекулярных образований и различная степень их связывания в полимерных телах ПВХ подчеркивает экспериментальную сложность определения его плотности и вызывает сомнение в правильности получаемых данных из-за отсутствия уверенности в полном проникновении флотационной или пикнометрической жидкости в поры или пустоты.

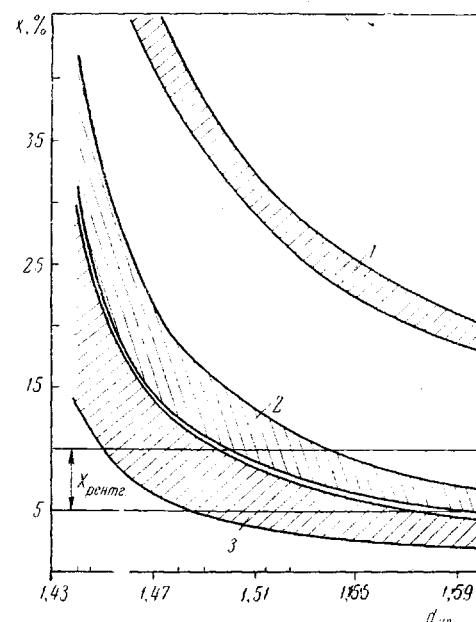
Это подтверждается наличием литературных данных о разных значениях плотности для ПВХ с одинаковыми условиями получения [3, 4]. Это же относится к опытным значениям плотности аморфного ПВХ. В то же время из общих соображений следует, что изменения условий подготовки образцов к испытаниям, их термическая предыстория, способ получения (условия полимеризации) могут сказываться на величине плотности.

Определение из данных по плотности такого показателя ПВХ, как степень кристалличности, осложняется как экспериментальной трудностью определения плотности опытных образцов, так и нечеткими представлениями о плотности полностью аморфного, а также кристаллического ПВХ, для которого известен целый ряд значений: (1,44 [5]; 1,445 [6]; 1,455 [7]; 1,48 [9]; 1,515 [9]; 1,525 [9]).

Цель данной работы — попытка разработать такой экспериментальный способ оценки плотности ПВХ, с помощью которого можно было бы получить более уверенные результаты и попытаться охарактеризовать образцы, полученные методом супензионной полимеризации.

Для исследования были взяты образцы ПВХ, полученные при разных температурах полимеризации (45, 55, 60 и 65°).

Полимеры высаживали метанолом



Зависимости степени кристалличности (x) образцов ПВХ от значений $\rho_{\text{кр}}$ и $\rho_{\text{ам}}$; $\rho_{\text{ам}} = 1,385$ (1), 1,410 (2) и 1,415 (3)

из 0,5%-ного раствора в циклогексаноне при 0° (растворители были предварительно очищены перегонкой и фильтрованием через фильтр Шотта № 3). Осадок тщательно промывали метанолом и разделяли его в два сосуда так, чтобы полимер полностью был покрыт слоем жидкости. Затем метанол многократно замещали либо флотационной жидкостью (77,3% CCl_4 и 22,7% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), либо изоамиловым спиртом, в котором проводили отжиг образцов (температура отжига 130°, время отжига 4 часа). Плот-

ность определяли флотационным методом [10] в специальном сосуде, термостатируемом ультратермостатом У-8. Перед определением плотности полимер, находящийся в флотационной жидкости, несколько подпрессовывали с помощью специальной капиллярной трубы и норища в шарики диаметром 3–4 мм. Процедура подготовки к определению плотности образцов, отожженных в изоамиловом спирте, соответствовала описанной выше.

Результаты, полученные вышеописанным методом, представлены в таблице.

\bar{M}_w определялся по формуле ($[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-4} M^0.8$) в циклогексаноне при 25°.

Для всех исследованных образцов значения плотности оказались выше, чем для образцов аналогичного типа ПВХ в отмеченных выше работах [3, 4], и близки тем значениям, которые получены при длительной выдержке порошков ПВХ в пикнометрической жидкости [11].

Из таблицы следует, что отжиг переосажденных при 0° образцов приводит к увеличению плотности, что связано с увеличением упорядочения его структуры [12]. Исходя из плотности переосажденных образцов, которые по условиям получения и подготовки к эксперименту являются наименее упорядоченными, можно полагать, что плотность аморфизованного ПВХ $\rho_{am} < 1,417$. Поскольку для ρ_{cr} имеется ряд отличающихся значений, представлялось интересным построить графические зависимости возможных значений степени кристалличности образцов ПВХ от выбранных значений ρ_{am} и известных значений ρ_{cr} и сравнить их со значениями рентгеновской степени кристалличности аналогичных образцов [13].

На рисунке видно, что наилучшее совпадение рассчитанных по плотности степеней кристалличности с экспериментальными данными, полученными рентгеновским методом, соответствует значением $\rho_{cr} > 1,49$ и ρ_{am} в интервале 1,410–1,415. Такие значения ρ_{am} для промышленных образцов ПВХ представляются высокими, что, вероятно, связано с повышенной упорядоченностью (нематического типа [14]) аморфизованных образцов. Вопрос о том, могут ли в ПВХ иметься раздельные области с полной аморфной и нематической (в общем случае паракристаллической) структурой, как это имеет место в случае полипропилена [15, 16], пока не имеет ответа и требует дальнейшей экспериментальной разработки.

Выводы

1. Определена истинная плотность переосажденных образцов супензионного ПВХ, полученных при разных температурах полимеризации.
2. Проведено сравнение значений степени кристалличности, вычисленных по плотности, с рентгеновскими данными.
3. Найдено, что наибольшее соответствие имеет место при $\rho_{cr} > 1,49$ и $\rho_{am} \sim 1,410$ –1,415, что связывается с повышенной упорядоченностью (нематического типа) аморфизованных образцов.

Поступило в редакцию
7 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Карагин. Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
2. Л. И. Видяйкина, П. А. Окладников, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 3, 390, 1966.
3. М. Асахина, К. Окуда, Кобунси Кагаку, 17, 612, 1960.
4. А. Nakajima, H. Hamada, Makromolek. Chem., 95, 40, 1966.
5. G. Natta, R. Corradini, J. Polymer Sci., 20, 251, 1956.
6. H. Behrens, Wissenschaftliche Zeitschrift der Karl-Marx Universität, Leipzig, 15, 303, 1966.
7. М. Асахина, К. Окуда, Кобунси Кагаку, 17, 607, 1960.
8. G. Natta, J. W. Bassi, R. Corradini, Atti Acad. naz. Lincei Rend, 31, 17, 1961.
9. В. П. Лебедев, Ж. структ. химии, 8, 676, 1967; 9, 854, 1968.
10. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Ж. прикл. химии, 32, 10, 1959.
11. В. Л. Балакирская, Б. П. Штаркман, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, 128.
12. Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Ю. В. Овчинников, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 1, 327, 1959.
13. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Пласт. массы, 1968, № 4, 8.
14. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А9, 495, 1967.
15. G. Farrow, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1227, 1965.
16. G. W. Schaeff, J. Appl. Polymer Sci., 10, 901, 1966.

ABOUT DETERMINATION OF POLYVINYLCHLORIDE DENSITY

A. N. Kostuchenko, N. A. Okladnov, V. P. Le'edev

S u m m a r y

True density of reprecipitated samples of suspension PVC obtained at different polymerization temperatures has been measured. Crystallinity degrees as determined on densities and on X-ray data have been compared. The maximum correspondence takes place for $\rho_{cr} > 1,49$ and $\rho_{am} \sim 1,410-1,415$, that is related to higher ordering (of nematic type) in amorphized samples.
