

УДК 678.743:678.01:53

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ
ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ И ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ*Ю. В. Глаэковский, А. Н. Завьялов, В. П. Лебедев,
Н. А. Окладнов*

В предыдущем исследовании [1] описывался эффект влияния механического и теплового воздействия на конформационное состояние макромолекулы поливинилхлорида (ПВХ). На основании данных ИК-спектроскопии было показано, что механическое поле (холодное прессование и растирание) приводит к уменьшению, а тепловая обработка для области температур выше температуры стеклования (T_c) — к увеличению содержания менее стабильной конформации изотактических участков цепи; рентгенограммы таких образцов указывали на изменения в структуре полимера. Однако применение одного метода и качественный характер рентгенограмм не позволяли наиболее полно проследить за всеми структурными изменениями, которые имеют место при механическом и тепловом воздействиях.

В данном сообщении приводятся результаты дальнейшего изучения методами рентгенографии, дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии, измерений плотности структурных превращений в ПВХ, происходящих при холодном прессовании, ультразвуковом воздействии и термообработке.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были взяты промышленные образцы ПВХ, полученные сус펜зионной (ПФ-спец), эмульсионной (Игелит), блочной полимеризацией при 40–50°, а также лабораторный образец, полученный полимеризацией в растворе метанола при 0°. Характеристическая вязкость этих образцов в циклогексаноне при 25° составляла $[\eta] = 1 \pm 0.1$. Механическому воздействию образцы подвергали в процессе при давлении до 1600 кГ/см² в течение одного часа при комнатной температуре. Термообработку подвергнутых механическому воздействию образцов проводили в термостате при 100° в течение 30 мин. Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре УРС-50ИМ в СuK α -излучении с дифференциальным фильтром Росса (никель — кобальт) по методике, описанной ранее [2–4]. Степень кристалличности рассчитывали по методу, подробно описанному в [4]. Спектроскопические измерения проводили на спектрофотометре UR-10 с призмами KBr и NaCl, скорость записи составляла 50 см⁻¹/мин, щелевая программа равнялась четырем. Образцы ПВХ для съемки ИК-спектров готовили путем прессования с бромистым калием. В качестве характеристики спектральных изменений использовали отношения оптических плотностей полос: $D_{605 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$ — в качестве меры кристалличности [5, 6]; $D_{015 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$ — в качестве меры синдиотактичности некристаллической части образца [5] и $D_{635 \text{ см}^{-1}} / D_{693 \text{ см}^{-1}}$, которое в случае слабокристаллических образцов может служить мерой относительного содержания менее предпочтительной конформации изотактической конфигурации [5, 7]. При расчете оптических плотностей исследуемых полос перекрывали их пренебрегали. Кривые дифференциального-термического анализа (ДТА) снимали на установке, собранной из стандартной измерительной и регистрирующей аппаратуры, скорость записи была 7 град/мин, навеска полимера — 100 мг. В качестве эталона была выбрана изофталевая кислота. Термограммы снимали в температурном диапазоне $-70 + 180^\circ$. Измерения плотности проводили пик-

Результаты исследования ПВХ различными методами

Серия	Образец	Способ по- лучения полимера	Рентген. % крист. $\approx 1,0$	ИК-спектроскопия		Образец	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ $\pm 0,001$
				$\frac{D_{605\text{см}^{-1}}}{D_{693\text{см}^{-1}}}$ $\pm 0,05$	$\frac{D_{635\text{см}^{-1}}}{D_{693\text{см}^{-1}}}$ $\pm 0,05$		
1 (<i>a, б, в</i>)	ПФ-спец: исходный спрессованный термообработанный пос- ле прессования	Суспен- зионный	3,5 0 5	— 1,33 1,61	— 1,34 1,73	ПФ-спец: исходный, озвученный спрессованный, озву- ченный термообработанный после прессования и озвученный	1,423 1,421 1,423
2 (<i>a, б, в</i>)	Блочный: исходный спрессованный термообработанный пос- ле прессования	В блоке	6,0 0 6,5	— 1,47 1,57	— 1,53 1,74	Блочный: исходный, озвученный спрессованный, озву- ченный термообработанный после прессования и озвученный	1,428 1,426 1,427
3 (<i>a, б, в</i>)	Игелит 3336: исходный спрессованный термообработанный пос- ле прессования	Эмульси- онный	3,0 0 6,0	— 1,47 1,75	— 1,51 1,92	Игелит 3336: исходный, озвученный спрессованный, озву- ченный термообработанный после прессования и озвученный	1,433 1,426 1,428
4 (<i>a, б, в</i>)	Лабораторный образец: исходный спрессованный термообработанный пос- ле прессования	Низко- температу- рный ($T_{\text{пл}} = 0^\circ$)	0 0 7,5	— 1,41 1,90	— 1,65 2,01	Лабораторный образец: исходный, озвученный спрессованный, озву- ченный термообработанный после прессования и озвученный	1,442 1,429 1,430

нометрическим методом, а с целью интенсификации удаления воздуха из пор применяли ультразвуковое облучение на частоте 22 кГц интенсивностью 2,7 ет/см² [8]. Порошок полимера помещали в пикнометр, заливали метанолом (можно использовать любую низковязкую жидкость, не являющуюся пластификатором или растворителем для ПВХ) и многократно помещали в ультразвуковое поле на 1–5 мин при 20°. После каждого озвучивания пикнометр термостатировали, взвешивали и рассчитывали объемный вес образца. Операцию озвучивания повторяли до тех пор, пока получаемые значения объемного веса не достигали постоянной величины, которую принимали за истинную плотность. Озвученные образцы после определения плотности также использовали в качестве объектов для исследования.

Результаты исследования

В таблице приведены результаты рентгенографического и спектроскопического измерений, а также данные по плотности четырех серий исследованных образцов. В каждой серии три образца — исходный порошок ПВХ, он же спрессованный и затем термообработанный. Как видно из таблицы и рис. 1, А на всех четырех сериях исследованных образцов обнаруживается четкая зависимость: степень кристалличности исходных порошков ПВХ,

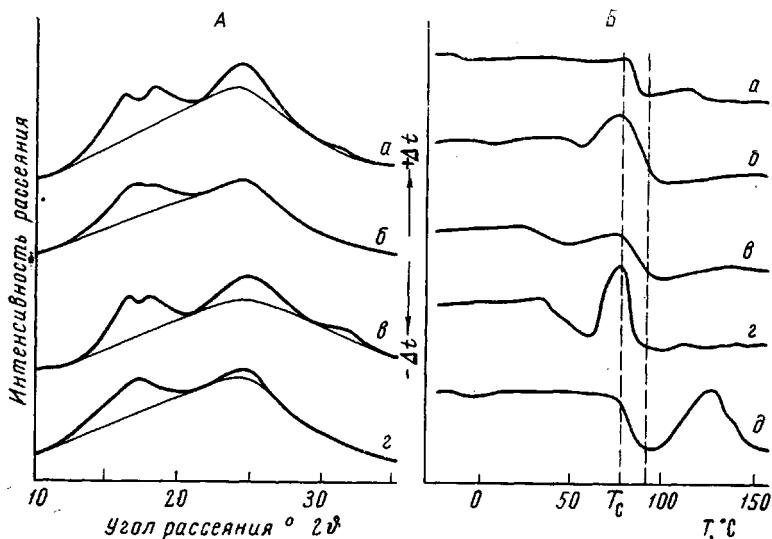


Рис. 1. Дифрактограммы (А) и термограммы (Б) ПВХ (ПФ-спец):
α — исходный; β — образец α прессованный ($p = 1600 \text{ кГ/см}^2$); γ — образец β термообработанный при 150°; ε — образец ε озвученный; δ — образец α закаленный от 210 до –20°

колеблющаяся в заметных пределах 0–6 %, при механическом воздействии снижается до 0 %, а затем вновь повышается после термообработки примерно до постоянного уровня 5–7 %. Следует подчеркнуть сравнительно низкие значения степени кристалличности образцов ПВХ, что и было показано ранее [3, 4]. Правда, исходные порошки ПВХ, не прошедшие каких-либо видов обработки, после их получения обычно менее упорядочены по сравнению с их потенциальной возможностью, и термообработка при $T > T_c$ приводит к дополнительной кристаллизации образцов [3]. Однако и после этого максимальная степень кристалличности для промышленных марок ПВХ не превышает 6–9 %.

Спектроскопически наблюдается качественно аналогичная зависимость; для всех образцов отношение $D_{605\text{см}^{-1}}/D_{693\text{см}^{-1}}$ заметно увеличивается при переходе от прессованного к термообработанному образцу (соответствующие спектральные характеристики для исходных образцов ПВХ не могли быть измерены, так как методика приготовления образцов включает процесс холодного прессования).

На рис. 1, Б приведены результаты термографического изучения одной из серий образцов. Как видно из этого рисунка, термограммы исходного и термообработанного образцов (кривые а, в) имеют вид, типичный для закристаллизованных образцов ПВХ: обнаруживается перегиб в области T_c и отсутствует пик «холодной» кристаллизации, обычно проявляющийся в области температур, несколько выше T_c . На кривой д приведена термограмма образца ПВХ, закаленного от 210 до 0°, на которой четко проявляется пик холодной кристаллизации. На термограммах образцов, подвергнутых холодному прессованию, также не наблюдается нормального пика холодной кристаллизации (кривая б). Однако в области T_c и ниже проявляются эффекты релаксации возникающих при прессовании напряжений, сопровождаемые, главным образом, положительным тепловым эффектом. Это свидетельствует о том, что в образце идут процессы упорядочения. Таким образом, данные ДТА обнаруживают для образцов исходный — прессованный — термообработанный качественно ту же схему: упорядочение — разупорядочение — упорядочение.

Менее четко обнаруженная зависимость выявляется из данных по плотности (для большинства образцов изменения плотности лежат на грани погрешности опыта), хотя об аналогичной тенденции в изменении плотности говорить можно: наблюдается снижение плотности при механическом воздействии на полимер и увеличение при последующей его термообработке.

Рассматривая результаты измерения плотности образцов, необходимо подчеркнуть следующее. Как показали ранее проведенные исследования [8], действие ультразвукового поля на суспензию полимера в иммерсионной жидкости при температуре ниже T_c сводится в основном к возникновению механических процессов, таких как растирание полимера и удаление из него воздуха, что хорошо видно из кривых, изображенных на рис. 2. Действительно, рентгенографическое и термографическое изучение озвученных образцов ПВХ показало, что ультразвуковое поле оказывает такое же влияние, как и механическое воздействие (прессование или растирание): степень кристалличности снижается (рис. 1, А, кривая г), а термограммы таких образцов имеют тот же вид, что и для прессованных образцов (рис. 1, Б, кривая г). В результате этого все различия между образцами одной серии после озвучивания в значительной степени оказались нивелированными: степень кристалличности 0—2%, одинаковый характер термограмм, близкие значения плотности.

Обсуждение результатов

Как следует из представленных результатов, обнаруженное ранее качественно взаимообратимое влияние механической и тепловой обработок на кристалличность ПВХ подтверждено и количественными измерениями при использовании различных методов. Кроме того, обнаружено, что такое же разупорядочивающее влияние на структуру ПВХ, как растирание и холодное прессование, оказывает ультразвуковое облучение. Одно из возможных объяснений этого явления было предложено одним из нас ранее [1]. Оно основывалось на факте уменьшения оптической плотности полосы 635 см^{-1} . Если пренебречь вкладом кристаллической полосы 640 см^{-1} в области частот 635 — 642 см^{-1} для исследуемых в этой работе слабокристалли-

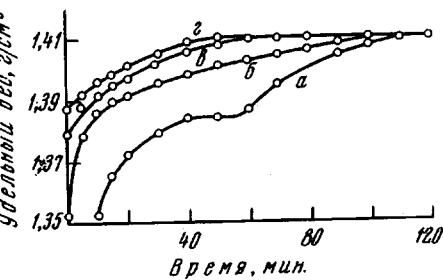


Рис. 2. Кинетические кривые изменения удельного веса ПВХ (ПФ-спец) под действием ультразвука:

а — исходный; б, в — соответствственно обработанные образцы а, б и в, отделенные фильтрацией от пищеварительной жидкости (после озвучивания до постоянной плотности) и высушенные до постоянного веса при 40°

ческих образцов ПВХ, то поглощение в этой области в основном должно быть обусловлено $\nu(C - Cl)$ колебаниями в изотактических участках цепи с менее равновесной конформацией $S'_{\text{ин}}$. Полагая далее, как это было предложено в работе Кримма с соавторами [7], что эти изотактические участки цепи с конформацией $S'_{\text{ин}}$ могут входить в кристаллические области полимера (в которых синдиотактические сегменты имеют конформацию $S_{\text{ин}}$), переход менее равновесной конформации $S'_{\text{ин}}$ изотактических

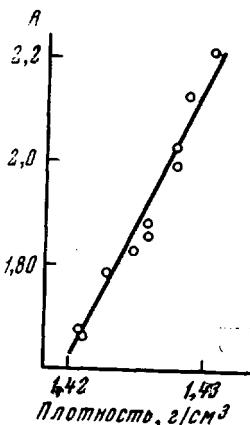
участков цепи в более равновесную конформацию $S'_{\text{нс}}$ (с которой связана полоса 685 см^{-1}) может привести к увеличению дефектности вплоть до разрушения дальнего порядка. Для получения более четких представлений о роли конформационных переходов в обсуждаемом явлении, необходимо осуществить тщательное разделение вклада интенсивностей полос 685 и 693 см^{-1} в интенсивность полосы 690 см^{-1} , а также разделение полос 640 и 635 см^{-1} .

С другой стороны, данные ДТА показывают, что разупорядочение структуры, имеющее место при механическом воздействии на ПВХ, по своему механизму должно отличаться от плавления, происходящего при нагревании, так как на термограммах не обнаруживается нормального пика кристаллизации при последующем нагреве такого образца. Можно предположить, что если при термическом плавлении кристаллическая структура переходит в нематическую, то в данном случае процесс разупорядочения останавливается на более высокой степени межмолекулярного порядка. На

Рис. 3. Зависимость отношения $D_{615 \text{ см}^{-1}}/D_{693 \text{ см}^{-1}}$ (A) от плотности образцов ПВХ с паракристаллической структурой

это указывают полученные значения плотности исследуемых образцов ПВХ. Обращают на себя внимание высокие абсолютные значения плотности ПВХ, найденные не только в настоящей работе, но и ранее другими авторами [9] при изучении кинетики капиллярного впитывания жидкостей в частицы порошкообразного ПВХ. Несмотря на то, что ультразвуковое воздействие вызывает разупорядочение структуры ПВХ, найденные значения плотности ($1,42$ — $1,44 \text{ г}/\text{см}^3$) значительно выше плотности для аморфного ПВХ ($<1,39 \text{ г}/\text{см}^3$), известной из литературы [10]. Это свидетельствует о том, что аморфизованные образцы характеризуются повышенной степенью межмолекулярной упорядоченности, промежуточной между кристаллической и истинно аморфной. Следует отметить, что ПВХ в полностью аморфном состоянии до сих пор еще не был получен, как это имеет место, например, для полипропилена, для которого оказалось возможным определить относительное содержание областей с аморфной, паракристаллической (промежуточной структурой смектического типа) и кристаллической структурами, и определить значения плотности (ρ) каждой фазы [11, 12]. При этом оказалось, что для разных образцов $\rho_{\text{пар}}$ заметно различаются. В случае ПВХ речь пока может идти о $\rho_{\text{крист}}$ и $\rho_{\text{пар}}$. Как следует из обсуждения результатов данной работы, все значения плотностей, приведенные в таблице, следует отнести к $\rho_{\text{пар}}$, так как ультразвуковое облучение в процессе измерения плотности переводит все образцы в это состояние. В этой связи представляет интерес график зависимости $\rho_{\text{пар}}$ от отношения $D_{615 \text{ см}^{-1}}/D_{693 \text{ см}^{-1}}$, которое характеризует относительное содержание синдиотактических пар звеньев цепей в некристаллических областях ПВХ.

Как видно из рис. 3, плотность областей с промежуточной структурой растет с повышением стереорегулярности макрополимеров.



Выводы

1. Методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, термографии изучено влияние механического и теплового воздействий, а также ультразвукового поля на структурные превращения низкокристаллических образцов поливинилхлорида (ПВХ).

2. Показано, что холодное прессование и растирание снижает кристалличность ПВХ до нуля. Аналогичное действие оказывает ультразвуковое поле. Последующая термообработка образцов при $T > T_c$ вновь приводит к оптимальной степени кристалличности.

3. На основе данных измерения плотности и исходя из различий в термограммах образцов, аморфизованных механически и термически, сделано предположение, что при механической аморфизации возникает паракристаллическая структура более высокой степени совершенства, чем при термическом плавлении.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон,
Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
21 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Глазковский, В. Э. Згаевский, С. П. Ручинский, Н. М. Бакарджеев, Высокомолек. соед., 8, 1472, 1966.
2. В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 333, 1965.
3. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Пласт. массы, 1968, № 4, 8.
4. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А9, 495, 1967.
5. S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman, A. R. Bergens, J. Polymer Sci., A1, 2621, 1963.
6. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Светозарский, Э. Г. Померанцева, Докл. АН СССР, 170, 1092, 1966.
7. S. Krimm, S. Enomoto, J. Polymer Sci., A2, 669, 1964.
8. А. Н. Завьялов, А. Т. Капачан, Тезисы докладов XVI конференции по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1966.
9. В. Л. Балакирская, Б. П. Штаркман, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 128.
10. R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 44, 391, 1960.
11. G. Farrow, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1227, 1965.
12. G. W. Schaeff, J. Appl. Polymer Sci., 10, 901, 1965.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN POLYVINYLCHLORIDE AT MECHANICAL AND THERMAL TREATMENT

Yu. V. Glazkovskii, A. N. Zav'yalov, V. P. Lebedev, N. A. Okladnov

Summary

As found with X-ray study infrared spectroscopy, DTA and density measurements mechanical and ultrasonic treatments decrease PVC crystallinity to zero, the following heating above glass temperature results again in optimum degree of crystallinity. High absolute values of density of mechanically treated samples and differences in thermograms of the samples amorphized mechanically and thermally indicate that mechanical treatment results in higher perfectness of structures than thermal melting.