

УДК 678.743:678.01:53

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*В. И. Зегельман, Н. А. Окладнов, Е. Н. Зильберман*

Недавно было показано (1—3), что поливинилхлорид (ПВХ) с низкой степенью полимеризации имеет преимущественно синдиотактическое строение и обладает повышенной кристалличностью. Имеются данные, что при фракционировании высокомолекулярных образцов ПВХ наблюдаются аномалии в поведении первых фракций полимера в растворах, которые объясняются наличием в полимере низкомолекулярных фракций повышенной кристалличности [4]. Вместе с тем свойства низкомолекулярных фракций ПВХ мало изучены.

Ранее [5] был определен механический сегмент ПВХ, равный 60—80 звеньям. Область молекулярных весов полимера, лежащая ниже молекулярного веса сегмента, по-существу не исследовалась. В данной работе исследовали температурные переходы фракций ПВХ с молекулярным весом от 800 до 10 000.

### Экспериментальная часть

**Исходные продукты.** Для исследования использовали ПВХ общей формулы:  $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CHCl})_n\text{Cl}$ , полученный полимеризацией винилхлорида в присутствии четыреххлористого углерода и хлористого железа в среде изопропилового спирта и дополнительно фракционированный на узкие по молекулярным весам фракции путем дробного осаждения метанолом из раствора в циклогексаноне [3]. Характеристики исходного ПВХ и исследованных фракций приведены в таблице, ИК-спектры — на рис. 1. Молекулярные веса измеряли эбуллиоскопически [3]. Кроме указанных образцов исследовали жидкие теломеры винилхлорида, описанные в работе [6].

**Методы исследования.** Стереорегулярность фракций исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-10. Образцы готовили холодным прессованием в виде таблеток с KBr.

Структуру образцов оценивали рентгенографически на установке УРС-50 ИМ по методу, описанному в [7]. Исследовали образцы, полученные непосредственно после фракционирования и сушки под вакуумом при 20—25°, а также образцы, прогретые при 90° в течение 24 час. и медленно охлажденные.

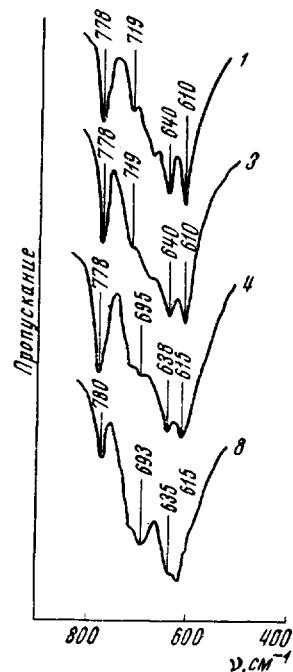


Рис. 1. ИК-спектры ПВХ различного молекулярного веса

Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Температуры переходов определяли тремя методами: термомеханическим на весах Каргина [8], порошковой термомеханики [9] дифференциально-термического анализа [10] (ДТА).

Таблетки для весов Каргина прессовали при  $80^\circ$  под давлением  $150 \text{ кГ/см}^2$  и медленно охлаждали под тем же давлением. Некоторые образцы в виде таблеток медленно охлаждали без нагрузки в нагревателе при-

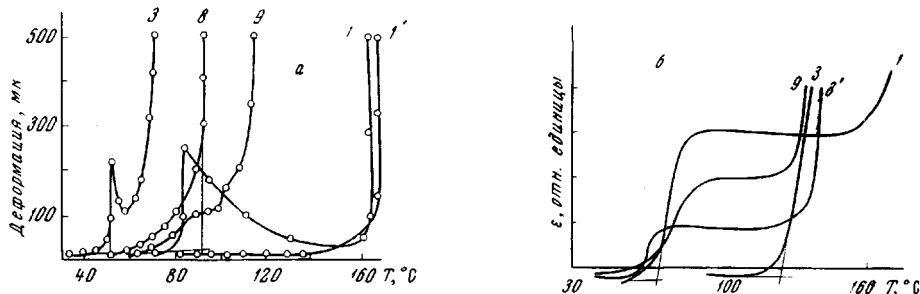


Рис. 2. Типичные термомеханические кривые и термограммы исследованных образцов ПВХ, полученные на весах Каргина (а) и методом порошковой термомеханики (б). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице; 1', 3' — соответствует отожженному образцу

бора (отжиг) для повторного испытания. Температуры размягчения, течения и кристаллизации определяли, как показано на рис. 2, а.

Для исследований методом порошковой термомеханики исходные порошки ПВХ уплотняли в пресс-форме прибора давлением  $400 \text{ кГ/см}^2$  при комнатной температуре. Рабочее давление составляло  $40 \text{ кГ/см}^2$ . Температуры переходов определяли графически, как показано на рис. 2, б.

Методом ДТА исследовали исходные порошки фракций ПВХ и жидкие теломеры винилхлорида. Навеска образца составляла 100 мг. В качестве эталона использовали изофталевую кислоту. Ампулы с образцом и эталоном помещали в предварительно охлажденный до  $-70^\circ$  нагреватель, выдерживали в нем 15—20 мин. и затем нагревали. Отдельные образцы

#### Характеристика исследованных полимеров

Образец, №	Молекулярный вес	Кристалличность, %		Образец, №	Молекулярный вес	Кристалличность, %	
		до отжига	после отжига			до отжига	после отжига
1	800	32	36	6	2500	3	7
2	900	29	34	7	3600	4	6
3	1000	22	26	8	4000	3	6
4	1200	17	21	9	7000	3	5
5	1400	12	16	10	10 000	3	4

закалили путем быстрого переноса ампул из горячего нагревателя (температура выше температуры плавления образца) в смесь ацетона с углеводородами или медленно охлаждали в нагревателе до комнатной температуры. Термограммы снимали при скорости нагрева 6 град/мин.

#### Результаты и их обсуждение

Результаты исследования низкомолекулярных кристаллизующихся фракций ПВХ показали наличие в них различных температурных переходов. В первую очередь необходимо отметить, что хотя молекулярный вес исследованных образцов меньше механического сегмента, они имеют четко выраженную температурную область размягчения, за которой следует область кристаллизации.

Как следует из данных таблицы и рис. 2, повышенная степень упорядочения ПВХ разного молекулярного веса оказывается на форме термомеханических и термографических кривых. В первую очередь необходимо обратить внимание на характерную особенность этих кривых, заключающуюся в наличии четко проявляющейся температурной области кристаллизации образцов (рис. 2, а и б, кривые 1, 3 и рис. 3, кривые 1, 3, 5).

Как было отмечено в [11], холодное прессование порошков ПВХ сопровождается разупорядочением их структуры. Однако последующий отжиг приводит вновь к упорядочению. По-видимому, в условиях опытов при охлаждении образцов под давлением после прессования процесс упорядочения ПВХ не завершается полностью, что и приводит к проявлению области кристаллизации на термомеханических кривых.

Из рис. 2, б видно, что термомеханические кривые низкомолекулярных полимеров, полученные методом порошковой термомеханики, имеют обычную для этого метода форму [9]. Однако, учитывая, что исходные образцы имеют неупорядоченную структуру, а при холодном прессовании упорядочение не осуществляется, можно полагать, что на характере кривых отражается процесс доупорядочения в ходе опыта. Это предположение согласуется с формой термомеханической кривой 3 (рис. 2, б), полученной при испытании отожженного образца, а также с формой кривых 8 и 9 (рис. 2, а), из которых видно, что реализация высокозластического состояния в условиях наших опытов осуществляется при достижении молекулярного веса ПВХ 4500—5000.

На термограммах фракций ПВХ различного молекулярного веса и различной предыстории (рис. 3), кроме температурных областей размягчения и кристаллизации, четко проявляется область плавления. Как видно из кривых, при прогреве исходных образцов с молекулярным весом от 800 до 3000—4000 после размягчения полимера имеется температурная область, соответствующая доупорядочению структуры полимера (экзотермический эффект). Для этих же образцов хорошо проявляется область плавления (эндотермический эффект). На термограммах, полученных при прогреве медленно охлажденных образцов, обнаруживаются только две области — размягчения и плавления. При прогреве закаленных образцов вновь появляются все три температурные области. Под температурной областью размягчения мы понимаем переход неравновесной (замороженной) жидкой структуры в равновесную.

Таким образом, тремя независимыми методами были определены температуры размягчения, течения, кристаллизации и плавления исследованных образцов. На рис. 4 приведены зависимости температур размягчения, течения и плавления от молекулярного веса ПВХ. Необычный на первый взгляд ход кривых зависимости температур размягчения и течения от молекулярного веса, т. е. наличие минимумов на этих кривых можно объ-

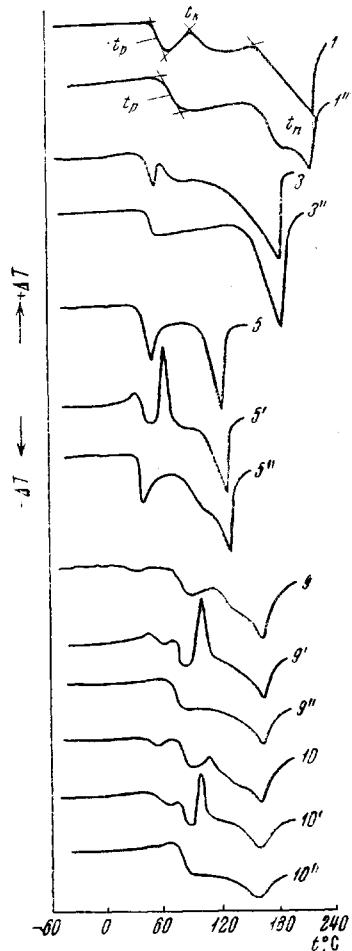


Рис. 3. Термограммы образцов ПВХ

Цифры соответствуют номенклатуре образцов (5, 5', 5'' соответствуют исходному, отожженному и закаленному образцам)

яснить тем, что переходы определяются не только молекулярным весом полимера, но в данной области молекулярных весов (область *AB*), главным образом, вкладом степени кристалличности образцов. Характер кривых в области *BB* обусловлен как уменьшением упорядочения и стереорегуляристи полимера, так и ростом молекулярного веса ПВХ. Молекулярный вес становится главным фактором, определяющим температурные переходы в области молекулярных весов 4000—5000, где начинает проявляться влияние механического сегмента полимера и реализуется область высокоэластичности. Механический сегмент, оцененный из приведенных

данных, равен 72—80 мономерным звеньям, что хорошо согласуется с данными [5], но резко отличается от данных [12], где приводится значение механического сегмента, равное 300 мономерным звеньям.

Несовпадение кривых, выражающих зависимость температуры размягчения от молекулярного веса (область *ABB*) на рис. 4, *a* и *б*, по-видимому, свидетельствует о возможности наблюдения разными методами несколько отличающихся явлений. Одно из них, регистрируемое методом ДТА, связано с переходом неравновесной структуры жидкости в равновесную; второе, регистрируемое термомеханическими методами, связано с испытанием образцов в механическом поле и, следовательно, с возможностью наложения кинетических эффектов на перестройку неравновесной жидкой структуры в равновесную.

Левая ветвь кривой 1 (рис. 4, *б*), характеризующая зависимость температуры размягчения жидких теломеров винилхлорида от их молекулярного веса свидетельствует о влиянии степени упорядочения, стереорегуляристи и молекулярного веса [6] на температуру размягчения.

Различный вид зависимостей температур течения и плавления при одинаковом молекулярном весе обусловлены явлением, отмеченным в [10] и заключающимся в том, что течение полимеров с невысокой степенью упорядочения и умеренным молекулярным весом реализуется раньше полного плавления кристаллической фазы.

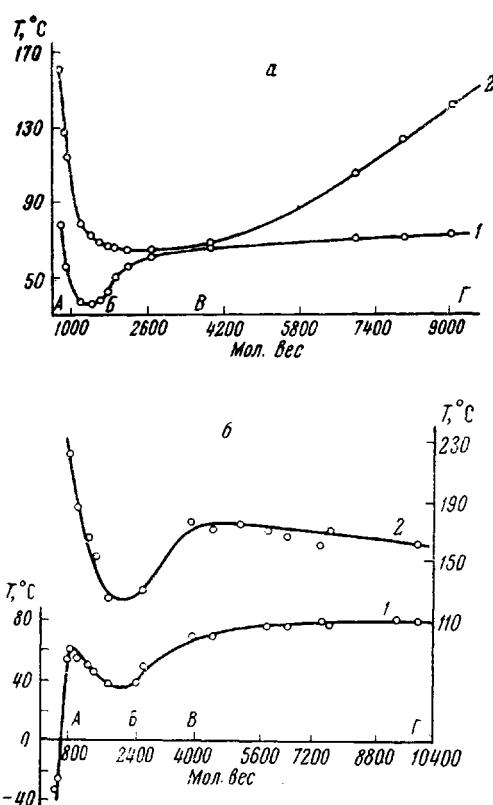


Рис. 4. Зависимости температур переходов образцов ПВХ от его молекулярного веса, определенные термомеханическим методом (*а*) и методом ДТА (*б*):

1 — температура размягчения; 2 — температура течения (*а*) и плавления (*б*)

от молекулярного веса полимера и разные температуры течения и плавления при одинаковом молекулярном весе обусловлены явлением, отмеченным в [10] и заключающимся в том, что течение полимеров с невысокой степенью упорядочения и умеренным молекулярным весом реализуется раньше полного плавления кристаллической фазы.

Как видно из рис. 2, *а*, термомеханическое испытание недоупорядоченных образцов позволяет фиксировать температурные области их размягчения и кристаллизации. Из этого следует, что явления размягчения и кристаллизации проявляются при реализации молекулярной и (или) сегментальной подвижности кинетических элементов с меньшими размерами, чем механический сегмент, реализация подвижности которого связана с проявлением высокоэластического состояния.

## Выходы

1. Изучены температуры переходов поливинилхлорида (ПВХ) с молекулярным весом от 800 до 10 000.
2. Показано, что структурное упорядочение ПВХ оказывается на форме термомеханических кривых ПВХ.
3. Установлено, что течение исследованных образцов ПВХ реализуется раньше полного плавления кристаллической фазы и, следовательно, развивается с ее участием.
4. Показано, что у ПВХ со степенью полимеризации, меньшей механического сегмента, с уменьшением степени полимеризации наблюдается рост всех температур переходов, что связано с изменением структурного упорядочения полимера.

Поступила в редакцию  
26 VI 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. O. Ch. Böckman, J. Polymer Sci., A3, 3399, 1965.
2. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Светозарский, Э. Г. Померанцева, Докл. АН СССР, 170, 1092, 1966.
3. В. И. Зегельман, М. Н. Шлыкова, С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, Высокомолек. соед., А10, 114, 1968.
4. P. Kratochvil, M. Bohdanecky, K. Sole, M. Kolinsky, M. Ryska, D. Lim, Preprints of Scientific Papers International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo, Kyoto, 1966, VI-71.
5. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 725, 1950.
6. Е. Н. Зильберман, Л. М. Бобинова, В. Л. Звездин, Ж. органич. химии, 3, 2151, 1967.
7. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А9, 120, 1967.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
9. С. А. Аржаков, С. З. Зайнулин, Б. П. Штаркман, Докл. АН СССР, 154, 181, 1964.
10. Н. А. Окладнов, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 1190, 1966.
11. Ю. В. Глазковский, В. Э. Згаевский, С. П. Ручинский, Н. М. Бакарджеев, Высокомолек. соед., 8, 1472, 1966.
12. А. С. Шевляков, М. Т. Брык, Пласт. массы, 1966, № 4, 5.

---

## TEMPERATURE TRANSITIONS IN LOW MOLECULAR POLYVINYLCHLORIDE

*V. I. Zegel'man, N. A. Okladov, E. N. Zil'berman*

### Summary

Temperature transitions in polyvinylchloride (PVC) of molecular weight 800—10 000 are studied by three independent techniques (thermomechanical by means of Kargin's balances, powder thermomechanical and DTA). At chain length shorter than mechanical segment (70—80 monomer units) PVC has distinct temperature region of softening preceding crystallization. With lower molecular weight and correspondingly higher crystallinity the temperatures of all transitions (softening, crystallization, flow and melting) are increased. Curves of temperature dependences of transitions pass through minimum due to contribution of crystalline structures.

---