

УДК 678.01:53:678.743-13

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА С ВИНИЛХЛОРИДОМ

И. Н. Разинская, Л. В. Ступень, Н. А. Окладнов,
Б. П. Штаркман

Сополимеры винилиденхлорида (ВДХ) с винилхлоридом (ВХ), содержащие более 70% ВДХ, обладают, как правило, кристаллической структурой. Влияние степени кристалличности (или степени упорядоченности) на температуру стеклования полимеров в принципе далеко не просто. Этот вопрос для сополимеров выглядит еще более сложно, поскольку здесь большую роль играет распределение звеньев сомономеров. Последнее оказывает двойное влияние: с одной стороны, от него зависит температура стеклования в пределах аморфного состояния, с другой — степень упорядоченности (или кристалличности), которая в свою очередь также влияет

на величину температуры стеклования. Кроме того, от распределения звеньев, обусловленного условиями получения сополимера, будут зависеть и другие его свойства.

В настоящей работе проведено изучение связи между составом сополимеров, способом их получения и некоторыми физико-химическими свойствами, а именно, температурами стеклования, течения и плавления.

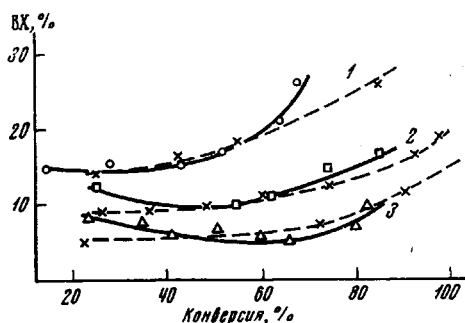


Рис. 1. Изменение состава сополимеров в зависимости от степени превращения

Исходное соотношение ВДХ:ВХ: 1 — 65:35; 2 — 78:22; 3 — 85:15. Пунктирные линии — теоретические кривые

Экспериментальная часть

Сополимеры получали суспензионной полимеризацией при $50 \pm 2^\circ$ в присутствии перекиси лаурилы. Стабилизатором эмульсии служила метилцеллюлоза. Процесс проводили в автоклаве, снабженном эффективным перемешивающим устройством и приспособлениями для дозирования компонентов и отбора проб реакционной массы на любой стадии полимеризации. Состав реакционной смеси варьировали содержанием мономеров и способом загрузки основного мономера — ВДХ, который загружали или одновременно с ВХ, или дозировали в процессе полимеризации. Получаемый продукт представлял собой порошок, состоящий из правильных круглых зерен диаметром 100—150 мк. Состав полученных сополимеров определяли по содержанию хлора.

При сополимеризации ВДХ и ВХ сополимер, особенно образующийся на ранней стадии процесса, заметно обогащается более реакционноспособным ВДХ (константы сополимеризации отличаются более чем в десять раз [1—3]).

Сополимеры одинакового (или близкого) состава могут быть получены при разных исходных соотношениях мономеров, если заканчивать процесс на определенной глубине превращения. При одновременной загрузке мономеров, когда сополимери-

зация идет в среде, обогащенной ВДХ, только при максимальном исчерпании мономеров сополимер по составу приближается к составу исходной смеси мономеров. При дозировании ВДХ аналогичный по составу сополимер может быть получен при более низкой конверсии мономеров. На рис. 1 представлены некоторые кинетические кривые для процессов сополимеризации, построенные по экспериментальным данным. Пунктиром нанесены и теоретические кривые, построенные по уравнению Абкина

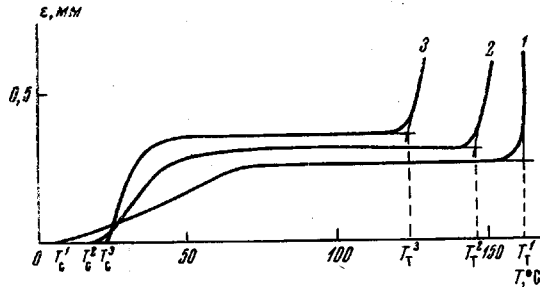


Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров ВДХ с ВХ, содержащих: 1 — 8; 2 — 15 и 3 — 27% ВХ

и Медведева [4] для $r_1 = 3,2$ и $r_2 = 0,2$. Экспериментальные кривые несколько отличаются от теоретических, особенно при степенях конверсии больших, чем 60%. Как видно, наблюдается более быстрое обогащение сополимера ВХ, чем это следует из теории. Мы исследовали влияние степени конверсии на свойства сополимеров на образцах, выделенных в процессе полимеризации из реакционной массы через опре-

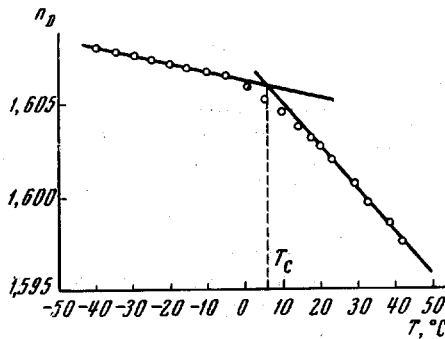


Рис. 3

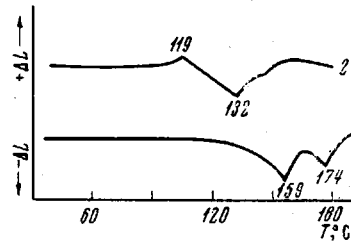


Рис. 4

Рис. 3. Кривая температурной зависимости коэффициента преломления для сополимера, содержащего 15% ВХ

Рис. 4. Термограммы плавления сополимеров ВДХ с ВХ:

1 — сополимер, содержащий 17% ВХ, полученный при одновременной загрузке мономеров; 2 — сополимер, содержащий 21% ВХ, полученный при дозировании ВДХ

деленные промежутки времени. Изменяя состав исходной смеси мономеров от 59 : 41 до 88 : 12 и степень конверсии от 20 до 90%, были получены сополимеры, содержащие от 2 до 34% ВХ.

Температуру стеклования (T_g) определяли двумя методами: термомеханическим методом [5, 6] и рефрактометрически [7] из температурной зависимости коэффициента преломления. При термомеханических измерениях навеску сополимера в количестве 0,150 г прессовали под давлением 320 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ при -50° . Рабочее давление составляло 100 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$. Запись термомеханических кривых вели автоматически. На рис. 2 приведены термомеханические кривые сополимеров разных составов, полученные при одновременной загрузке мономеров. По этим кривым определяли T_g и температуру течения (T_f).

Температурную зависимость коэффициента преломления измеряли с помощью рефрактометра Аббе в отраженном свете в области температур от -45 до 60° . Объектами измерения служили пленки толщиной 10—20 $\mu\text{м}$, отлитые из 2%-ного раствора в циклогексаноне. Пленки вакуумировали 6 час. при комнатной температуре и отжигали 9 час. при 60° для кристаллизации и удаления следов растворителя. На рис. 3 для примера приведены кривые температурной зависимости коэффициента преломления.

Для определения температурных областей плавления использовали метод дифференциально-термического анализа (ДТА). Эталонем служил порошок изофталевой кислоты. Нагревание проводили со скоростью 3,5°/мин. На рис. 4 приведены типичные термограммы плавления образцов сополимеров, полученных при одновременной загрузке мономеров и при дозировании ВДХ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 5 представлены зависимости T_c от состава сополимера для образцов, полученных при одновременной загрузке мономеров, при дозировании ВДХ и отобранных при разных степенях конверсии.

Следует обратить внимание, что T_c , определенные термомеханическим методом, всегда выше T_c , определенных рефрактометрическим способом;

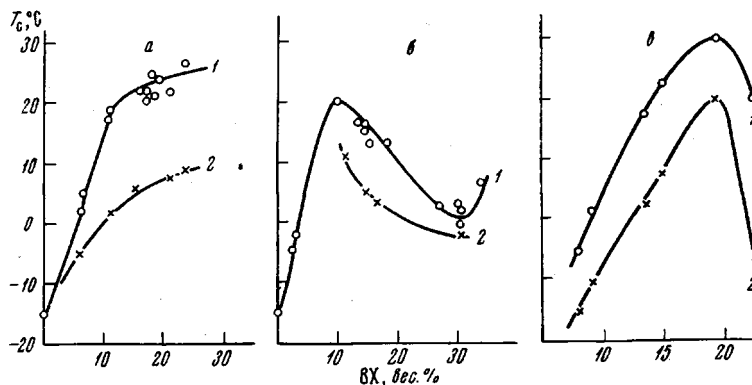


Рис. 5. Зависимость T_c , определенной термомеханическим (1) и рефрактометрическим (2) методами, от состава сополимера

Образцы получены при одновременной загрузке мономеров (а); при дозировании ВДХ (б) и при разных степенях конверсии (в)

различие в T_c составляет 15° . Этот факт заслуживает подробного рассмотрения, поскольку он не может быть объяснен только различием методов определения, тем более, что в основе использованных методов лежит одно и то же явление — резкий рост свободного объема при переходе от стеклообразного состояния полимера к высокоэластическому. Поэтому оба метода при одинаковой скорости нагрева образцов должны давать близкие значения T_c .

Причину наблюдающейся значительной разницы в T_c , определенной перечисленными выше двумя методами, следует искать в свойствах испытываемых образцов. Термомеханические измерения проводили на порошке сополимера, рефрактометрические — на пленках, полученных из раствора. Естественно, что структура этих образцов неодинакова.

Была определена степень кристалличности нескольких образцов сополимеров в порошке и пленке*. Оказалось, что порошок всегда обладает более высокой степенью кристалличности, чем пленка (31% у порошка и 20—22% у пленок). Можно полагать, что именно большая степень кристалличности служит причиной более высоких значений T_c , определенных термомеханическим методом. Однако характер зависимости T_c от состава сополимера сохраняется независимо от способа ее определения.

Характер зависимости T_c от состава существенным образом определяется способом получения сополимеров. Для образцов, полученных при одновременной загрузке мономеров (рис. 5, а), T_c растет по мере увеличения в них содержания ВДХ вначале (до 10—15% ВДХ) быстро, затем

* Измерения проведены В. П. Лебедевым по предложенному им методу расчета [8].

очень медленно. Совершенно иначе выглядит аналогичная зависимость для сополимеров, полученных при дозировании ВДХ: при содержании в них до 10–12% ВХ T_c резко увеличивается (с –15 до 20°), а затем вплоть до 30%-ного содержания ВХ она уменьшается от 20 до 0°. Наконец, аналогичная зависимость T_c от состава для образцов, полученных при различных степенях конверсии, проходит через максимум при 85% превращения.

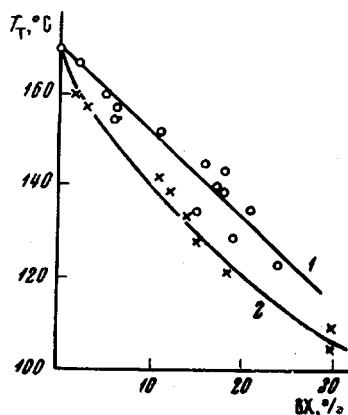


Рис. 6. Зависимость T_g от состава сополимера для образцов, полученных при одновременной загрузке мономеров (1) и при дозировании ВДХ (2)

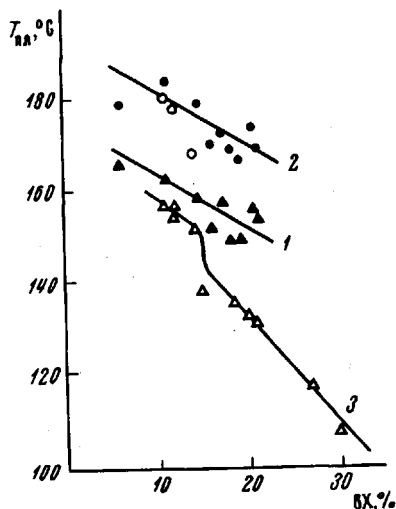


Рис. 7. Зависимость $T_{пл}^1$ (темные точки) и $T_{пл}^2$ (светлые точки) от состава сополимеров:

1 — $T_{пл}^1$ и 2 — $T_{пл}^2$ для образцов, полученных при одновременной загрузке мономеров (темные точки); 3 — $T_{пл}^1$ для сополимеров, полученных при дозировании ВДХ (светлые точки)

На рис. 6 приведена зависимость T_g от содержания ВХ в сополимерах; T_g уменьшается по мере обогащения сополимера ВХ. При этом T_g у образцов, полученных при дозировании ВДХ, на 10–12° ниже, чем у сополимеров, полученных при одновременной загрузке мономеров.

Изучение зависимости температурных областей плавления для всех трех типов образцов сополимеров от их состава показало, что сополимеры характеризуются наличием двух пиков плавления: $T_{пл}^1$ и $T_{пл}^2$ [6]. На рис. 7 представлены зависимости температур плавления от состава сополимеров, полученных разными способами. Сополимеры, полученные при дозировании ВДХ, содержащие до 15% ВХ, ведут себя аналогично образцам с одновременной загрузкой мономеров, т. е. имеют два пика плавления, температуры которых уменьшаются с ростом содержания ВХ. При увеличении количества ВХ в сополимере от 15 до 30% у первых образцов исчезает высокотемпературный пик плавления и проявляется при значительно более низких температурах по сравнению со вторым типом образцов.

Сопоставление кривых течения (рис. 6) и плавления (рис. 7) показывает, что T_g сополимеров всегда ниже даже первого низкотемпературного пика плавления независимо от способа их получения. Можно представить, что течение реализуется аморфной фазой сополимера, в которой сохраняются кристаллические образования.

Теория равновесной кристаллизации статистических сополимеров Флори [9] дает следующее уравнение для расчета $T_{пл}$:

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0} = - \frac{R}{\Delta H_u} \ln X_A, \quad (1)$$

где $T_{пл}$ — температура плавления сополимера; $T_{пл}^0$ — то же для кристаллического гомополимера (в данном случае ПВДХ); ΔH_u — теплота плавления сополимера; X_A — мольная доля кристаллического гомополимера (ПВДХ).

Обычно для статистических сополимеров ВДХ, например с метил- и октилакрилатами, теплота плавления порядка 11–15 кал/г. На рис. 8 приведены зависимости $T_{пл}$ от состава сополимеров. Из этих кривых рассчитывали теплоту плавления. Для образцов, полученных без дозирования ВДХ, она оказалась равной 70 кал/г, при дозировании — 17 кал/г.

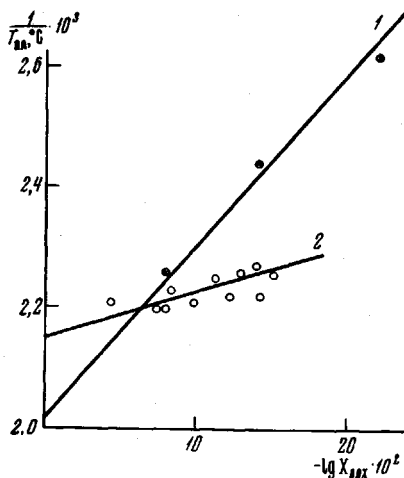


Рис. 8. Зависимость $1/T_{пл}$ от $-\lg X_{ВДХ}$ для сополимеров, полученных при одновременной загрузке мономеров (1) и при дозировании ВДХ (2)

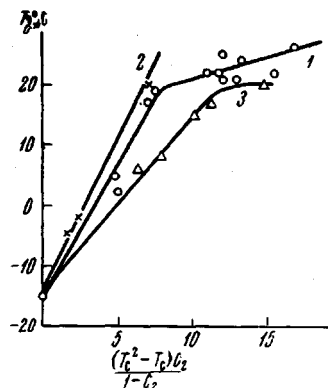


Рис. 9. Зависимость T_c от состава сополимеров в координатах уравнения Вуда, полученных:

1 — при одновременной загрузке мономеров; 2 — при дозировании ВДХ; 3 — на разных степенях конверсии

Такое высокое значение теплоты плавления в первом случае свидетельствует о неприменимости уравнения Флори для этой группы сополимеров. Этот факт отмечали также в работе [10], на основании которого был сделан вывод о блочной структуре сополимеров ВДХ — ВХ. Для сополимеров, полученных при дозировании ВДХ и содержащих больше 10% ВХ, теплота плавления того же порядка, как и у других статистических сополимеров ВДХ, что позволяет предполагать статистический характер распределения звеньев в полученных сополимерах.

Факт образования статистических сополимеров при дозировании ВДХ при содержании в них больше 10% ВХ и блочных при одновременной загрузке мономеров согласуется с результатами исследования молекулярной цепной структуры сополимеров ВДХ с ВХ методом ИК-спектроскопии [11, 12]: в смеси, обогащенной ВХ, полимерные цепи содержат в равной мере последовательности типа ВХ — ВХ и ВДХ — ВХ и в небольших количествах ВДХ — ВДХ; при обогащении смеси ВДХ преобладают последовательности ВДХ — ВДХ, меньше ВДХ — ВХ и отсутствуют ВХ — ВХ. При дозировании ВДХ мономерная смесь обогащается ВХ, т. е. создаются условия для образования статистического сополимера. Наоборот, одновременная загрузка мономеров способствует появлению блочных структур.

Остановимся подробнее на анализе зависимости T_c от состава сополимеров, полученных в разных условиях. Интересно выяснить, в какой мере

связь T_c с составом исследуемых сополимеров подчиняется уравнению, предложенному Вудом [13]:

$$T_c = K \frac{(T_c^{(2)} - T_c)C_2}{1 - C_2} + T_c^{(1)}, \quad (2)$$

где T_c , $T_c^{(1)}$ и $T_c^{(2)}$ — температуры стеклования сополимера, гомополимера 1 (ПВДХ) и 2 (ПВХ) соответственно; C_2 — весовая доля второго гомополимера; K — коэффициент, постоянный для каждой системы.

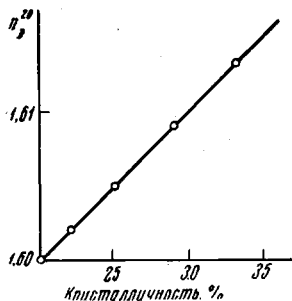


Рис. 10. Зависимость коэффициента преломления n_D^{20} пленок сополимеров разного состава от степени кристалличности тех же пленок, определенных рентгенографическим методом [8]

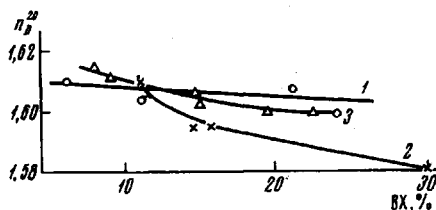


Рис. 11. Зависимость коэффициента преломления n_D^{20} пленок сополимеров от их состава, полученных:

1 — при одновременной загрузке мономеров; 2 — при дозировании ВДХ; 3 — на разных степенях превращения

Уравнение (2) в самом простом и общем виде учитывает связь T_c сополимеров со средневесовой T_c гомополимеров, рассчитанной из их составов, и проверено на большом числе аморфных и кристаллических сополимеров. Попытки связать коэффициент K с коэффициентами объемного расширения гомополимеров оказались безуспешными. Поэтому коэффициент K является эмпирическим параметром, учитывающим кривизну зависимости T_c от состава и, по мнению автора [13], остается постоянным для данной системы. На рис. 9 представлена зависимость T_c от состава сополимера в координатах уравнения (2). Как видно, начальные участки всех трех кривых укладываются на прямые, отсекающие на оси ординат T_c ПВДХ ($\sim -15^\circ$), т. е. на этих участках имеет место соответствие уравнению (2). Однако угол наклона всех трех прямых разный: K равно 5,2 для образцов, полученных при дозировании ВДХ, 4,37 — для образцов с одновременной загрузкой мономеров и 2,7 — для сополимеров на разных степенях конверсии. Следовательно, в пределах одной системы (ВДХ — ВХ) наблюдаются разные коэффициенты K для разных типов сополимеров. Как этот факт, так и причину отклонения T_c от уравнения (2) следует, по-видимому, связывать со структурными особенностями исследуемых сополимеров.

Известно, что T_c может существенным образом определяться степенью упорядоченности сополимера. В качестве этого показателя использовали коэффициент преломления (n_D) пленок, так как в [14] было показано, что в неширокой области изменений плотности наблюдается линейная связь коэффициента преломления с плотностью. Кроме того, были сопоставлены коэффициенты преломления пленок со степенью их кристалличности. Из рис. 10 следует, что коэффициент преломления изменяется пропорционально степени кристалличности. На рис. 11 показана зависимость n_D^{20} от содержания ВХ в сополимерах, полученных разными методами. Как и следовало ожидать, коэффициент преломления, а следовательно, и степень кристалличности, уменьшаются по мере обогащения сополимеров менее упорядоченным ПВХ. Все исследованные сополимеры, содержа-

щие до 10—12% ВХ, практически не отличаются по степени упорядоченности. При дальнейшем увеличении содержания ВХ степень кристалличности сополимеров, полученных при дозировании ВДХ, резко уменьшается по сравнению с двумя другими типами образцов. Уменьшение степени упорядоченности сопровождается понижением $T_{пл}$ и исчезновением второго высокотемпературного пика плавления (рис. 6 и 7), а также уменьшением T_c по мере обогащения сополимера ВХ. По-видимому, характер зависимости T_c от состава определяется двумя конкурирующими процессами: монотонным ростом T_c по мере обогащения сополимера более теплоустойчивым ПВХ, с одной стороны, и уменьшением T_c с уменьшением степени упорядочения сополимера за счет обогащения сополимера менее упорядоченным ПВХ — с другой.

Преобладание первого процесса над вторым в первом случае (рис. 5, а) вызывает, хотя и замедленный, но рост T_c по мере увеличения в сополимере содержания ВХ. Во втором случае (рис. 5, б) при содержании в сополимере от 10 до 30% ВХ второй процесс превалирует. Дальнейшее увеличение содержания ВХ в сополимере, когда характер структуры перестает быть доминирующим в вопросе влияния ее на T_c , она снова начинает расти. Таким образом, способ получения сополимеров существенным образом влияет на их свойства.

Авторы благодарят В. П. Лебедева за измерения степени кристалличности ряда образцов.

Выводы

1. Тремя способами получены кристаллические сополимеры винилиденхлорида (ВДХ) с винилхлоридом (ВХ) разного состава, содержащие до 35% ВХ: при одновременной загрузке мономеров, при дозировании ВДХ и путем сополимеризации до различной степени конверсии.

2. Для всех трех типов сополимеров изучены зависимости температур стеклования (T_c), течения (T_T), плавления ($T_{пл}$) и степени упорядоченности от состава. Характер зависимости этих свойств от состава существенным образом определяется способом получения сополимеров.

3. Показано, что степень кристалличности сополимеров, содержащих выше 10% ВХ и полученных при дозировании ВДХ, ниже, чем у образцов, полученных при одновременной загрузке мономеров.

4. По уравнению Флори рассчитаны теплоты плавления сополимеров, полученных с одновременной загрузкой мономеров и при дозировании ВДХ. В первом случае она равна 70 кал/г, во втором — 17 кал/г. Высказано предположение о статистическом характере расположения мономерных единиц в сополимере второго типа.

5. Показано, что T_c в значительной степени зависит от упорядоченности сополимера: чем выше степень кристалличности, тем выше T_c для сополимеров одного и того же состава.

6. Общий характер зависимости T_c от состава сополимера определяется двумя конкурирующими процессами: ростом T_c за счет увеличения в сополимере более теплоустойчивого ПВХ, с одной стороны, и уменьшением при этом степени упорядочения сополимера — с другой.

Поступила в редакцию
19 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Альфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1952.
2. F. Lewis, F. Mayo, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
3. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская, Ж. физ. химии, 27, 1517, 1953.
4. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Л. Г. Гиндин, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

5. Л. П. Крапивина, С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, *Высокомолек. соед.*, 8, 815, 1966.
6. Н. А. Окладнов, И. Н. Разинская, В. П. Штаркман, *Высокомолек. соед.*, 8, 1190, 1966.
7. R. H. Wiley, *J. Polymer Sci.*, 2, 10, 1947; R. H. Wiley, G. M. Brauer, *J. Polymer Sci.*, 3, 455, 1948; R. H. Wiley, G. M. Brauer, A. R. Bennett, *J. Polymer Sci.*, 5, 609, 1950.
8. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, *Высокомолек. соед.*, А9, 495, 1967.
9. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 17, 223, 1949.
10. K. Okuda, *J. Polymer Sci.*, A2, 1749, 1964.
11. H. Germaг, *Makromolek. Chem.*, 84, 36, 1965.
12. S. Enomoto, *J. Polymer Sci.*, 55, 95, 1961.
13. L. A. Wood, *J. Polymer Sci.*, 28, 319, 1958.
14. G. W. Schael, *J. Polymer Sci.*, 8, 2717, 1964.

BEHAVIOR OF CRYSTALLINE COPOLYMERS OF VINYLIDENECHLORIDE WITH VINYLCHLORIDE

I. N. Razinskaya, L. V. Stupen, N. A. Okladnov, B. P. Starkman

Summary

Correlation between composition of vinylidenechloride (VDC)-vinylchloride (VC) copolymers and their glass, flow and melting temperatures at different ways of preparation has been studied. By variation of VDC-VC composition in monomeric mixture from 59 : 41 to 88 : 12, conversion from 20 to 90% the copolymers with 2-34% of VC units have been prepared. T_g has been determined by thermomechanical and refractometrical techniques, T_m by DTA. Degree of structural order in copolymer films has been estimated on the refraction indices. Crystallinity of the copolymers containing more than 10-12% of VC is much lower for the copolymers prepared at VDC dosage than for undosed samples, sharply decreased with VC content and accompanied by disappearance of high temperature melting peak and decrease of T_g . Basing on calculations of melting heats on Flory's equation statistical structure of the copolymers prepared at VDC dosage has been proposed.