Выводы

На основании анализа спектров ЯМР показано, что при образовании молекул поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена звенья винилиденфторида присоединяются к полимерной цепи преимущественно «хвостом», т. е. по типу $R—CH_2—CF_2—$.

Ленинградский научно-исследовательский институт полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию 10 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Wilson, J. Polymer Sci., A1, 1305, 1963.
2. C. W. Wilson, E. R. Santee, J. Polymer Sci., C8, 97, 1965.
3. F. P. Price, J. Chem. Phys., 36, 209, 1962.

УДК 678.01:54:678.743

СТРУКТУРА И ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

А. И. Маклаков, Э. А. Згадзай, В. В. Куренев, Л. Ф. Лапука

Обычно продукты пиролиза поливинилхлорида (ПВХ) относят к полимерам с сопряженными связями [1]. Однако детальные сведения о структуре их молекул практически отсутствуют. Цель данной работы — выяснить некоторые особенности этих структур с помощью магнитных методов.

Исследовали образцы, полученные в результате низкотемпературной термообработки ПВХ марки ПФ-4 в течение 1 часа [1] в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ *мм*. Температуры пиролиза — 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230°; соответственно образцы обозначаются: ПВХ-160, ПВХ-170 и т. п. Цвет образцов, в зависимости от температуры пиролиза, меняется от светло- до темно-коричневого. Измеренная по спектрам ЭПР концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) была максимальной для ПВХ·230 ($4 \cdot 10^{17}$ *ПМЦ / г*), для ПВХ-220 она составляла $\sim 2 \cdot 10^{17}$ *ПМЦ / г*, для остальных — ниже 10^{17} *ПМЦ / г*.

В интервале температур от —170° до 160° были сняты спектры ЯМР; при комнатной температуре измерены статическая магнитная восприимчивость χ в магнитном поле 5,5 *кэ* (метод Гуи) и время ядерной спин-решеточной релаксации (T_1) образцов. Последнюю величину измеряли на импульсном спектрометре на частоте 11,6 *Мгц* «нуль-методом» Карра — Парселла [2].

Линии поглощения ЯМР во всем температурном интервале для всех образцов однокомпоненты и резко сужаются в области 80—90°. Экспериментальные зависимости второго момента M_2 полимеров от температуры представлены на рис. 1. Кривые $M_2 = f(T)$ для исходного ПВХ и продуктов обработки при температурах от 160 до 190° включительно полностью совпадают; у остальных образцов они пологие, низкотемпературные части указанных кривых различаются, в области же резкого уменьшения M_2 совпадают. Зависимости χ и T_1 от температуры пиролиза, измеренные при комнатной температуре, приведены на рис. 2, *а*. Измеренная величина восприимчивости исходного ПВХ совпадает с рассчитанной по систематике Паскаля [3] и равна — 0,62 ед. CGSE.

Если считать, как предполагают [1], что в ходе термообработки основным процессом является образование полиеновой структуры типа $(-CH=CH-)_x$, то можно оценить ее долю в полученных образцах из данных по χ и второму моменту линии ЯМР в области низких температур измерения, где сегментальные движения практически отсутствуют.

Расчет удельной магнитной восприимчивости по систематике Паскаля и новой магнетохимической систематике Дорфмана [3] дает для полиеновой структуры $\chi = -0{,}51$ ед. CGSE. Считая, что закон аддитивности для восприимчивости справедлив в нашем случае, можно записать $\chi = N\chi_1 + (1 - N)\chi_2$, где χ_1 — восприимчивость полиеновой структуры, весовая доля которой в макромолекуле ПВХ равна N, χ_2 — восприимчивость ПВХ. Полученные значения N исследованных образцов приведены на рис. 2, б (крестики) и показывают, что с ростом температуры пиролиза доля полиеновых структур в макромолекулах возрастает.

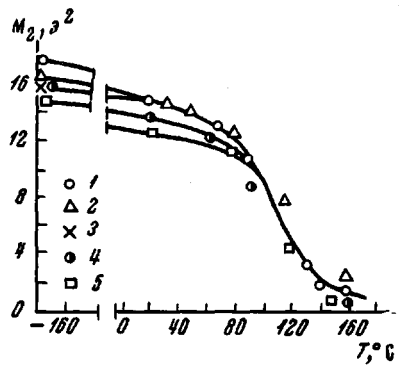

Рис. 1. Зависимости M_2 от температуры измерения для исходного и пиролизованных ПВХ:

1 — ПВХ; 2 — ПВХ-200; 3 — ПВХ-210; 4 — ПВХ-220; 5 — ПВХ-230

Аналогично для вторых моментов линии поглощения ЯМР, взятых при температуре −160°, где движения вырождены, можно записать $M_2 = N_v M_{21} + (1 - N_v) M_{22}$, где N_v — объемная доля полиеновой структуры, M_{21} — ее второй момент, равный $\sim 7{,}8$ э^2 [4], M_{22} — второй момент исходного ПВХ, равный 17,8 э^2. Рассчитанные отсюда N_v приведены на том же рисунке (кружки) и лежат естественно несколько ниже значений N.,

Имеющийся в образцах незначительный парамагнетизм не влияет на величину M_2 [5] и не учитывался при магнетохимических расчетах, так как его вклад лежит в пределах ошибок эксперимента.

Уменьшение T_1 при переходе к образцам с более высокой температурой пиролиза можно связать с ростом концентрации ПМЦ в получающихся полимерах. В самом деле, если спин-решеточная релаксация осуществляется, как в нашем случае, двумя путями: за счет молекулярных движений (со временем T_{1g}) и через локализованные ПМЦ, концентрация которых n, то общее время T_1 этого процесса записывается [6] $T_1^{-1} = T_{1g}^{-1} + 4\pi DFn$, где D — коэффициент спиновой диффузии, F — величина порядка межпротонных расстояний, т. е. с ростом n T_1 должно уменьшаться. Однако если приписать наблюдаемое изменение T_1 при переходе от ПВХ-160 к ПВХ-230, n в которых отличается примерно на один

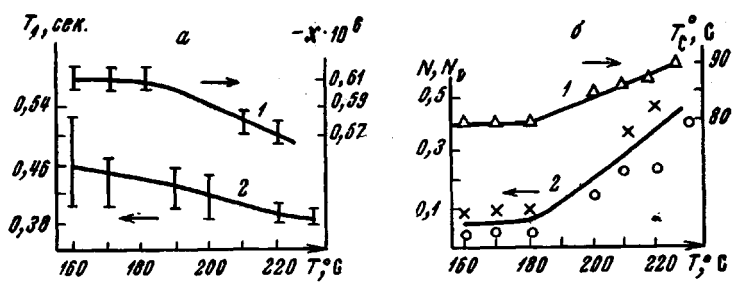

Рис. 2. Зависимости χ — 1, T_1 — 2 (а), T_c — 1, N и N_v — 2 (б) от температуры пиролиза ПВХ

порядок, только увеличению второго члена в правой части формулы, то величина $4\pi DF$ оказывается на несколько порядков выше ее значения, определенного из M_2 и их протонной структуры [6]. Это указывает на то, что наряду с ростом n при повышении температуры пиролиза резко возрастает величина T_{1g}, т. е. движение остова макромолекулы затормаживается, что связывается с ее ожестчением. На это же указывает вид зависимости температуры T_c резкого сужения линии поглощения от температуры термообработки образца (рис. 2, *б*, кривая *1*).

Химические процессы, сопуствующие пиролизу, при исследованных температурах являются внутримолекулярными, ибо только в этом случае возможно объяснить существование и совпадение по температурам резкого падения кривых $M_2 = f(t)$ для исходного и пиролизованных образцов ПВХ.

Наблюдающееся для всех пиролизованных полимеров резкое сужение линии ЯМР в области 80—90° указывает на сохранение сегментального движения в продуктах пиролиза. Следовательно, участки сопряжения чередуются с насыщенными группировками ($-CH_2-CHCl-$). С повышением температуры пиролиза величина сегмента, по-видимому, возрастает, что следует из рис. 2, *б* (кривая *1*).

Таким образом, образование полиеновых структур при пиролизе ПВХ в области температур 160—230° является преобладающим процессом, дающим возможность объяснить наблюдающиеся закономерности.

Выводы

Методами ЯМР широких линий, ядерной спин-решеточной релаксации и статической магнитной восприимчивости исследованы продукты пиролиза поливинилхлорида.

Показано, что при пиролизе в полимере возникают полиеновые структуры $(-CH=CH-)_x$, доля N которых возрастает с температурой термообработки. Из данных по второму моменту линии ЯМР и магнитной восприимчивости определены N в зависимости от температуры пиролиза. Участки сопряжения чередуются с последовательностями исходных структур.

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 15 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, В. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн, Высокомолек. соед., 5, 1303, 1963.
2. H. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
3. Я. Г. Дорфман, Диамагнетизм и химическая связь, Физматгиз, 1961, стр. 36, 208.
4. В. И. Шепелев, А. И. Маклаков, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 72.
5. А. И. Маклаков, К. А. Гольдгаммер, В. И. Шепелев, Б. Г. Тарасов, Физика твердого тела, 10, 3421, 1968.
6. Г. Р. Хуцишвили, Успехи физ. наук, 87, 211, 1965.