

УДК 678.743:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
ИЗМЕНЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННОСТИ СТРУКТУРЫ
АМОРФИЗОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ю. В. Глазковский, А. Н. Завьялов, Н. М. Бакарджиев,
И. И. Новак

В работах [1, 2] было обнаружено, что поливинилхлорид (ПВХ) при растирании и таблетировании аморфизуется. Этот эффект наблюдался на ряде образцов, которые были синтезированы в разных условиях и различались плотностью от 1,42 до 1,44 г/см³. Дальнейшие исследования [3] показали, что аморфизованные образцы с разной плотностью могут быть получены из одного и того же ПВХ переосаждением из раствора. Тот факт, что такие образцы имеют различные плотности, свидетельствует о различной упорядоченности структуры. Исследование этой структуры с межмолекулярным порядком, промежуточным между полностью аморфным и кристаллическим, представляет научный и практический интерес.

Целью настоящей работы является изучение методом ИК-спектроскопии и измерения плотности структуры аморфизованного состояния ПВХ.

Экспериментальная часть

Работу проводили на промышленных образцах ПВХ марки ПФ-спец, полученных сусpenзионной полимеризацией при 50°, а также на образцах лабораторного теплостойкого полимера (ТПВХ), полученного по способу [4]. Образцы разной плотности (1,400–1,434 г/см³) готовили осаждением полимера из раствора путем подбора пар растворитель — осадитель (таблица) по методике, подробно описанной в [3]. Плотность образцов осажденного полимера измеряли с погрешностью ±0,001 г/см³ пикнометрическим методом с применением ультразвукового поля [5]. ИК-спектры поглощения снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-10 в области 500–1500 см⁻¹ с призмами КBr и NaCl. Образцы полимера постоянной концентрации запрессовывали в таблетки с бромистым калием. Оптическую плотность в максимуме полос поглощения рассчитывали методом базисной линии, которую проводили так, как показано ниже.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные рентгенограммы образцов ПВХ разной плотности. Видно, что при осаждении полимера из растворов тетрагидрофурана (ТГФ) и диметилформамида (ДМФ) в воду характер дифракционной картины образцов по сравнению с исходным не изменяется (положение и распределение интенсивностей интерференций, соответствующих кристаллическим образованиям в полимере, остается постоянным). Однако плотности таких образцов существенно различаются, причем более высокой плотностью обладает образец, осажденный из ДМФ в воду (1,434 г/см³), и более низкую плотность имеет образец, осажденный из ТГФ в воду (1,400 г/см³). Механическое поле (прессование, растирание),

Зависимость оптических плотностей инфракрасных полос поглощения от плотности переосажденных аморфизованных образцов ПВХ

Полимер	Условия переосаждения		Плотность, g/cm^3	Оптические плотности ИК-полос поглощения, cm^{-1}			
	растворитель	осадитель		635	690	833	1229
ПВХ промышленный	—	—	1,420	0,27 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,26 ± 0,02
	ТГФ	Вода	1,400	0,19 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,16 ± 0,01
	»	«-Октан	1,422	0,39 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,29 ± 0,04
	ДМФ (75%) + ацетон (25%)	Ацетон (80%) + вода (20%)	1,417	0,29 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,26 ± 0,01
	»	»	1,419	0,38 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,31 ± 0,01
	ДМФ	Вода	1,426	0,36 ± 0,02	0,26 ± 0,01	0,09 ± 0,02	0,28 ± 0,03
	»	Метанол	1,429	0,37 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,28 ± 0,02
	»	Ацетонитрил	1,434	0,42 ± 0,04	0,29 ± 0,03	0,20 ± 0,02	0,31 ± 0,08
	»	Вода	1,440	0,45 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,33 ± 0,01
ПВХ	—	—	1,423	0,35 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,33 ± 0,01
	ТГФ	Метанол	1,413	0,30 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,21 ± 0,01
	»	Вода	—	—	—	—	—

приводя к разрушению кристаллической структуры переосажденных образцов (рис. 1, *г*, *д*), не изменяет их плотность. Аналогичные изменения наблюдаются на ИК-спектрах поглощения переосажденного ПВХ. Из представленных на рис. 2 спектров ПВХ разной плотности видно, что в спектрах аморфизованных образцов четко проявляются полосы поглощения 615, 690, 833, 970, 1100, 1200, 1229, 1434 cm^{-1} . В спектрах же закристаллизованных* образцов в области валентных колебаний C — Cl 500–700 cm^{-1} вследствие увеличения поглощения сильно перекрытой полосы 605 cm^{-1} наблюдается уменьшение интенсивности полосы 615 cm^{-1} с одновременным изменением ее положения до 612 cm^{-1} . Значительно возрастает поглощение полос 635–640 cm^{-1} . В остальной части спектра отмечаются характерные изменения в районе полосы 970 cm^{-1} , где рост интенсивности заблокированной полосы 957 cm^{-1} приводит к сдвигу максимума поглощения в длинноволновую часть спектра. Заметно увеличивается интенсивность полос 1254 и 1426 cm^{-1} .

При изучении спектров осажденного ПВХ разной плотности (рис. 2, *а*) видно также, что с ростом плотности полимера увеличиваются симметрично интенсивности полос 615, 690, 833, 970, 1100, 1200, 1229, 1434 cm^{-1} . С целью количественной оценки этих изменений на рис. 3 приведена зависимость оптической плотности ИК-полос 615, 970, 1100, 1200, 1434 cm^{-1} от плотности полимера, которая выражается прямыми линиями, сходящимися при экстраполяции в одну точку на оси абсцисс. Для других полос 635, 690, 833, 1229 cm^{-1} эта зависимость выражается менее четко (таблица).

* Кристаллизацию проводили посредством тепловой обработки при температуре 100° в течение 30 мин. с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры [1].

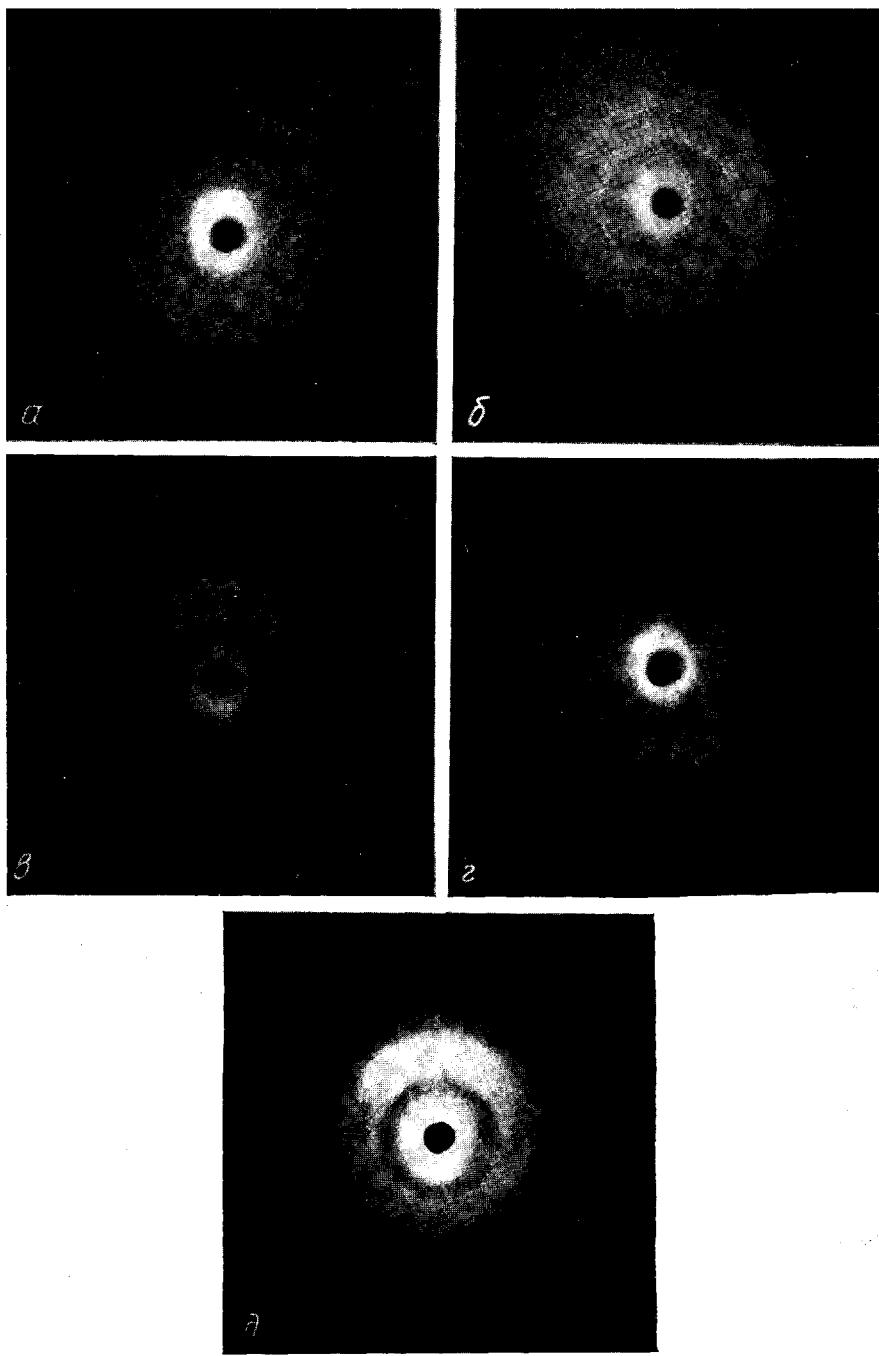


Рис. 1. Рентгенограммы ПВХ:

α — исходный ($\rho = 1,420 \text{ г/см}^3$); β — переосажденный из ТГФ в воду ($\rho = 1,400 \text{ г/см}^3$);
ε — то же из ДМФ в воду ($\rho = 1,434 \text{ г/см}^3$); γ — образец β после механического воздействия
($\rho = 1,400 \text{ г/см}^3$); δ — образец ε после механического воздействия
($\rho = 1,434 \text{ г/см}^3$)

К настоящему времени о ПВХ сложилось представление как о частично кристаллическом полимере [6—8]. Известно [2, 7], что промышленные образцы ПВХ имеют содержание кристаллической части 6—9%.

Спектроскопические исследования полимера позволили отнести одну группу наблюдаемых полос поглощения в спектре ПВХ ($603, 635—640, 957, 1254, 1336, 1426 \text{ см}^{-1}$) к «кристаллическим», другую ($615, 690, 833, 970, 1100, 1200, 1229, 1434 \text{ см}^{-1}$) — к «аморфным» [9—12].

Как было показано ранее [1, 2], если при наложении механического поля на ПВХ низкой кристалличности происходит разрушение структуры

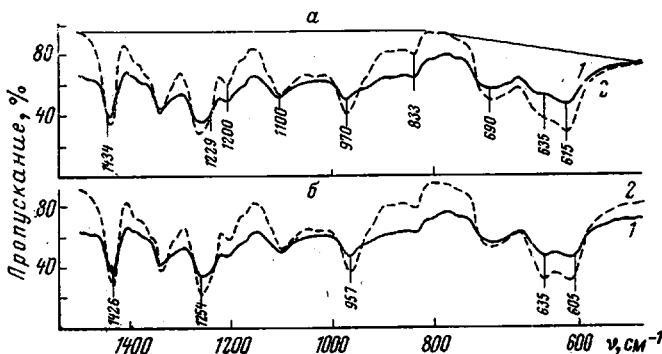


Рис. 2. ИК-спектры аморфизованного (а) и закристаллизованного (б) переосажденных образцов ПВХ различной плотности: 1 — 1,40 и 2 — 1,434 г/см³

с трехмерным порядком и, как следствие этого, в спектре уменьшаются интенсивности кристаллических полос, то тепловая обработка при температуре стеклования приводит к восстановлению первоначальной структуры, и спектр такого образца можно рассматривать как спектр исходного полимера. Эффект взаимообратимости механического воздействия и тепловой обработки был обнаружен нами в спектре ПВХ в области $500—800 \text{ см}^{-1}$ [1], но, как следует из рис. 2, и в более широком диапазоне спектра $800—1500 \text{ см}^{-1}$ отмечаются сходные закономерности. По этой причине судить о кристаллической структуре промышленного переосажденного ПВХ только на основании ИК-спектров не представляется возможным, поскольку методика приготовления препаратов с использованием таблеток с бромистым калием включает процесс растирания и холодного прессования, т. е. уже в процессе подготовки образца к съемке спектра происходит его аморфизация. Однако вследствие низкой степени кристалличности промышленных образцов аморфизация механическим полем практически не приводит к изменению плотности как исходных [2], так и переосажденных образцов ПВХ (рис. 1, г. 6). Высокие значения плотности таких образцов свидетельствуют о том, что в результате механического воздействия не наступает истинная аморфизация, и в полимере сохраняется структура с порядком, промежуточным между полностью аморфным и полностью кристаллическим.

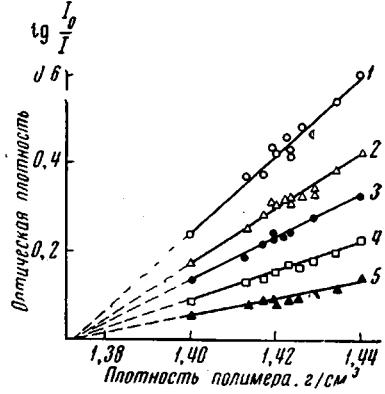


Рис. 3. Зависимость оптической плотности инфракрасных полос поглощения аморфизованного ПВХ от плотности: 1 — 615; 2 — 970; 3 — 1200; 4 — 1434 и 5 — 1100 см⁻¹

Таким образом, используя описанную выше спектроскопическую методику и определяя плотность образцов после механического воздействия, можно утверждать, что изучаемые переосажденные образцы ПВХ аморфизованы и что данные по плотности характеризуют изменение (в зависимости от условий переосаждения) степени упорядоченности структуры в некристаллических областях полимера.

Отражением высокой степени упорядоченности структуры аморфизованного ПВХ, как было показано ранее [2, 7, 13, 14], наряду с плотностью является наличие на дифрактограмме мезоморфного максимума при $2\theta = 17,5^\circ$. В работах [13, 14] наличие этого диффузного максимума на рентгенограммах волокон ПВХ связывают с мезоморфной структурой нематического типа. При изучении рентгенограмм ориентированных некристаллических образцов ПВХ, хлорированного ПВХ и сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом появление этого рефлекса считают происходящим от жидкокристаллической структуры нематического типа [7]. С другой стороны, на основании изучения данных дифференциально-термического анализа в работе [2] сделано заключение, что образцы, аморфизованные механическим путем, обладают паракристаллической структурой. Несмотря на различие в деталях, авторы указанных работ проявление этого рефлекса связывают с высокой степенью упорядоченности структуры некристаллических областей ПВХ.

Следует отметить, что факт наличия в ПВХ высокоупорядоченной некристаллической части не является исключением среди других полимеров. Существование промежуточной структуры между хаотическим (полностью аморфным) и полностью упорядоченным (кристалл) расположениями полимерных цепей было установлено на основании рентгенографии и ИК-спектроскопии при изучении термообработанных и подвергнутых растяжению образцов полиамида [15]. На ориентированных пленках полипропилена [16, 17], на переосажденных образцах поли-*m*-фениленизофталамида [18] не только обнаружен высокий межмолекулярный порядок областей с промежуточной структурой, но и установлена зависимость этого порядка от предыстории образца. Учитывая это и исходя из представлений, развитых в [19, 20], можно полагать, что высокоупорядоченное состояние некристаллических областей характерно для всех полимеров.

Установленная в настоящей работе зависимость степени упорядоченности структуры ПВХ в пределах аморфного состояния при переосаждении дает основания признать доминирующее влияние природы растворителя и осадителя. Одно из возможных специфических влияний растворителя и осадителя может быть связано с их определяющей ролью в перестройке конформационной структуры молекулярных цепей [3, 21] и, следовательно, в образовании различной степени надмолекулярного порядка. Действительно, плотности переосажденных образцов ПВХ коррелируют с интенсивностями конформационно-чувствительных полос поглощения 615 см^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$) и 1434 см^{-1} ($\gamma_{\text{C}, \text{CH}_2}$) (рис. 2, 3), которые приписываются [11, 12] коротким синдиотактическим последовательностям молекулярной цепи с транс-конформацией в аморфных областях полимера. Увеличение доли коротких с транс-формой участков цепей в синдиотактической конфигурации должно способствовать более плотной упаковке макромолекул, а уменьшение содержания таких участков в цепи и, по-видимому, наличие других форм состояния макромолекул приведет к более рыхлой упаковке, что подтверждается в обоих случаях данными по плотности. Аналогичный характер зависимости интенсивностей от плотности для других полос поглощения (рис. 3) позволяет предполагать также их конформационную природу.

Так как среди изучаемых полос поглощения оказываются полосы 615 и 1434 см^{-1} , по которым в [22, 23] оценивается степень синдиотактичности, можно полагать, что зависимость их интенсивностей от плотности фактически может быть связана с изменением стереорегулярности ПВХ.

Как показали расчеты, проведенные по методике [24, 25], степень синдиотактичности образцов промышленного исходного и с плотностями 1,400 и 1,434 г/см³ одинакова и равна ~55%. Таким образом, используя зависимость интенсивностей полос от плотности полимера и экстраполируя к нулевым значениям оптических плотностей (рис. 3), получим на оси абсцисс точку (1,373 г/см³), которая соответствует значению плотности такого состояния полимера, в котором цепи макромолекул не содержат плоских транс-конформаций. По нашему мнению, эту плотность можно рассматривать как плотность полностью аморфного ПВХ. Полученное в работе значение плотности полностью аморфной части ПВХ удовлетворительно согласуется с этой же величиной ($\rho = 1,377 \text{ г/см}^3$), определенной из данных по измерению плотности полимера в растворе [3], а также с данными работы [26] ($\rho < 1,39 \text{ г/см}^3$).

Выходы

1. Методом ИК-спектроскопии изучены переосажденные образцы поливинилхлорида (ПВХ) различной плотности. Установлено, что при переосаждении ПВХ в зависимости от природы растворителя и осадителя происходит изменение упорядоченности структуры в некристаллических областях полимера.

2. Из сопоставления плотности и интенсивности полос поглощения, связанных с конформациями молекулярных цепей, предопределенными упорядоченностью структуры, вычислена плотность полностью аморфного ПВХ, равная 1,373 г/см³.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
18 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. В. Глазковский, В. Э. Згаевский, С. П. Ручинский, Н. М. Бакарджаев, Высокомолек. соед., 8, 1472, 1966.
- Ю. В. Глазковский, А. Н. Завьялов, В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, Высокомолек. соед., А10, 910, 1968.
- А. Н. Завьялов, Ю. В. Глазковский, З. А. Завьялова, Высокомолек. соед., А12, 2362, 1970.
- А. Н. Завьялов, Б. К. Крупцов, Пласт. массы, 1969, № 1, 3.
- А. Н. Завьялов, А. Т. Карапчан, Б. К. Крупцов, Заводск. лаб., 34, 705, 1968.
- G. Natta, R. Corradini, J. Polymer Sci., 20, 251, 1956.
- В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А9, 495, 1967.
- В. П. Лебедев, Б. П. Штаркман, Структура поливинилхлорида, из кн. Получение и свойства поливинилхлорида, изд-во «Химия», 1968.
- A. Kawasaki, J. Furukawa, J. Tsuruta, S. Shiotani, Polymer, 2, 143, 1961.
- M. Tasumi, T. Shimanoouchi, Spectrochim. Acta, 17, 731, 1961.
- S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman, A. R. Berens, J. Polymer Sci., A1, 2621, 1963.
- J. Majer, Chem. průmysl, 17, 141, 1967.
- M. Mammì, V. Nardi, Nature, 199, 247, 1963.
- M. Mammì, V. Nardi, G. Piseant, Chimical industria, 44, 1391, 1962.
- J. Sandeman, A. Keller, J. Polymer Sci., 19, 401, 1956.
- G. Farrow, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1227, 1965.
- G. W. Schaeel, J. Appl. Polymer Sci., 10, 901, 1966.
- В. Д. Герасимов, Л. Е. Соколов, В. М. Савинов, Т. В. Кудим, Д. Ф. Соколова, А. Г. Ушакова, Г. А. Кузнецова, С. С. Медведь, Высокомолек. соед., А10, 1978, 1968.
- В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.

21. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Б. М. Гинзбург, Г. К. Ельяшевич,
Докл. АН СССР, 179, 1155, 1968.
 22. H. Germar, Kolloid-Z., 193, 25, 1963.
 23. H. Germar, K.-H. Hellweger, U. Johnsen, Makromolek. Chem., 60, 106, 1963.
 24. H. U. Pohl, D. O. Hummel, Makromolek. Chem., 113, 190, 1968.
 25. H. U. Pohl, D. O. Hummel, Makromolek. Chem., 113, 203, 1968.
 26. R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 44, 391, 1960.
-

STRUCTURE OF AMORPHIZED POLYVINYLCHLORIDE AS STUDIED BY IR-SPECTROSCOPY

Yu. V. Glazkovskii, A. N. Zav'yalov, N. M. Bakarjiev, I. I. Novak

Summary

Reprecipitated amorphized PVC samples of various density have been studied by IR-spectroscopy. Solvent effect is expressed in conformational transition of short trans-segments of syndiotactic structure that determine order in the polymer. Using dependence of intensities of the conformation bands on the density, density of amorphous PVC is found to be equal to 1.373 g/cm³.
