

УДК 678.743:541.64:66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА,
ПОЛУЧЕННОГО РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПРИ
НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Н. А. Окладнов, В. И. Зегельман, В. П. Лебедев,
С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман*

В настоящее время известно большое число работ, посвященных изучению влияния температуры полимеризации на степень кристалличности поливинилхлорида (ПВХ) [1—7]. Промышленный ПВХ, полученный при 40—60°, имеет кристалличность до 10% [2, 7, 8]. Снижение температуры полимеризации до —15——20° приводит к повышению температуры стеклования ПВХ от 80 до 100° [1, 5] и незначительному повышению (до 12—13%) степени кристалличности получаемого полимера, что объясняется повышением стереорегулярности цепи ПВХ [1, 2, 5]. По данным [1, 9], степень кристалличности ПВХ, полученного при —60——75° (радиационная полимеризация), достигает 23—27%. Незначительное увеличение синдиотактичности цепи ПВХ [6, 10, 11] и снижение его разветвленности [12, 13] не могут объяснить того увеличения кристалличности, которое наблюдается при снижении температуры полимеризации от —15——20° до —78°.

Исследование олигомеров и теломеров винилхлорида, проводимое нами в последнее время [14—16] и обнаружившее увеличение степени кристалличности от 5—10% при молекулярном весе 4—5 тыс. до 30—35% при уменьшении молекулярного веса до 800—1000, а также значительное снижение среднего молекулярного веса ПВХ при снижении температуры полимеризации от 200—300 тыс. в области температур 0——20° [1—7] до 10—20 тыс. при —78° [3, 4], послужили основой для предположения, что одной из причин повышения кристалличности образцов низкотемпературного ПВХ (температура полимеризации —40——78°) является наличие в них кристаллизующихся олигомерных фракций с молекулярным весом от 800 до 3000. Целью работы является экспериментальная проверка этого предположения.

Экспериментальная часть

Полимеризация. Образцы низкотемпературного ПВХ были получены радиационной полимеризацией (Co^{60}) в массе при дозе облучения 250 Мрад при температурах —40 и —78°. Полимеризацию проводили до конверсии 5%.

Фракционирование полимеров проводили методом дробного растворения с последующим осаждением фракций полимера смесью воды и метанола (1:1). Были получены следующие фракции: I — растворимая в хлороформе, II — растворимая в ацетоне, III — растворимая в холодном тетрагидрофуране, IV — растворимая в горячем тетрагидрофуране, V — нерастворимый осадок. Выделенные фракции отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали метанолом и сушили под вакуумом при комнатной температуре до постоянного веса. Предельное число вязкости определяли в циклогексаноне при 25°. Предельное число вязкости пятой фракции не определялось, так как в циклогексаноне она полностью не растворяется (дает мутные растворы).

При приготовлении искусственных смесей ПВХ и теломеров винилхлорида в качестве высокомолекулярного ПВХ использовали промышленный продукт с пре-

дельным числом вязкости $[\eta] = 0,84$. Синтез и свойства теломеров винилхлорида с CCl_4 описаны ранее [14–16]. В смесях использовали фракцию теломера с молекулярным весом ~ 800 . Смеси готовили совместным переосаждением определенных количеств высокомолекулярного ПВХ и высококристаллической фракции теломера винилхлорида с четыреххлористым углеродом из 0,5%-ных растворов в циклогексаноне.

Дифракционные измерения. Степень кристалличности рассчитывали из дифрактограмм порошков полимеров, снятых в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ излучении по методике [17].

Направление ориентации оси полимерной цепи в тонких пленках ($c \rightarrow$ — ось цепи в плоскости пленки, $c \uparrow$ — ось цепи нормально к плоскости пленки) определяли электронографически. Пленки полимеров формировали из 0,5%-ного раствора в циклогексаноне на поверхности сколов монокристаллов NaCl при температурах 150–200°. Более детально методика описана в [17].

Термография. Температуры переходов образцов ПВХ определялись методом ДТА по ранее [16] описанной методике.

Результаты и их обсуждение

Исследование искусственных смесей теломеров винилхлорида с высокомолекулярным ПВХ. Изучение искусственных смесей было предпринято для разработки методики обнаружения высококристаллических олигомеров, наличие которых ожидали в низкотемпературном ПВХ. Свойства исходных продуктов и их смесей различного состава приведены в табл. 1.

Таблица 1
Свойства смесей ПВХ и теломера винилхлорида

Состав смеси, %	Степень кристалличности, %	Т _{разм.} , °C		Т _{пл.} , °C		Ориентация оси цепи в тонких пленках *		
		расчетная	найдена экспериментально	T _{разм.}	T' _{разм.}			
теломер	ПВХ			T _{пл.}	T' _{пл.}			
0	100		8±1	—	84	—	176	$c \rightarrow$
3	97	8,5	8±1	—	84	—	176	$c \rightarrow$
10	90	10,5	8±1	42	81	222	172	$c \rightarrow, c \uparrow$ (следы)
25	75	14,5	11±1,5	60	81	206	170	$c \rightarrow, c \uparrow$
50	50	21	18,5±2	55	83	210	170	$c \rightarrow, c \uparrow$
100	0	—	34±2,5	56	—	220	—	$c \uparrow$

Степень кристалличности растет с увеличением содержания кристаллического теломера, хотя несколько медленнее, чем ожидалось, исходя из предположения о линейной зависимости, как это видно из сравнения расчетных и экспериментальных значений степени кристалличности. Отсюда же видно, что заметное увеличение кристалличности наблюдается лишь при содержании теломера в смеси более 10%. Далее, анализ термографических данных показывает, что исследуемые смеси состоят из микроблоков достаточной величины, чтобы на термограммах проявлялись и температуры плавления кристаллов обоих исходных компонентов и температуры размягчения их аморфных составляющих. Этот же вывод независимо подтверждается электронографическим исследованием. Ранее [17] было показано, что кристаллы теломеров винилхлорида в тонких пленках ориентируются таким образом, что ось цепи оказывается перпендикулярной или почти перпендикулярной плоскости пленки, в то время как кристаллиты высокомолекулярных образцов ПВХ (промышленный ПВХ, низкотемпературный ПВХ, полученный при -15 – -30°) ориентируются в аналогичных условиях таким образом, что ось цепи находится в плоскости пленки. Данные последней графы табл. 1 показывают, что начиная с содержания теломера в полимере 10% его присутствие в смеси обнаруживается. Это говорит о том, что молекулы теломера в полимере кристаллизуются в разные кристаллиты.

Таким образом, можно ожидать, что если олигомеры образуются при низкотемпературной полимеризации винилхлорида и их содержание превышает 10%, наличие их может быть обнаружено термографически и электронографически, как и в случае искусственных смесей.

Таблица 2
Фракционирование ПВХ, полученного облучением при -78°

Фракция, №	Содержание фракции, %	Предельное число вязкости	Степень кристалличности неотожженных образцов, %	Ориентация цепи в тонких пленках
Исходный полимер	—	0,23	13	$c \rightarrow; c \uparrow$
I	20	0,088	15	$\overline{c}; c \uparrow$
II	15	0,1	15	$c \rightarrow; c \uparrow$
III	40	0,23	15	$c \rightarrow; c \uparrow$ (следы)
IV	14	0,324	15	$c \rightarrow; c \uparrow$ (следы)
V	10	—	17	$c \rightarrow; c \uparrow$ (следы)

Исследование фракций низкотемпературного ПВХ. Из вязкостных характеристик фракций, приведенных в табл. 2 и 3, видно, что низкотемпературный ПВХ, полученный при -40 и -78° под действием γ -облучения, представляет собой смесь высокомолекулярных и низкомолекулярных продуктов. При этом с понижением температуры полимеризации содержание низкомолекулярных фракций увеличивается. Кроме

Таблица 3
Свойства фракций ПВХ, полученного радиационной полимеризацией в массе при -40°

Фракция, №	Содержание, %	$T'_{\text{разм.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T''_{\text{разм.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T'_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T''_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	Предельное число вязкости	Степень кристалличности, %	Ориентация оси цепи в тонких пленках
Исходный	—	58	80	180	210	0,238	12	$c \rightarrow; c \uparrow$
I	13	66	—	164	—	0,08	12	$\overline{c}; c \uparrow$
II	15	50	74	166	183	0,11	14	$c \rightarrow; c \uparrow$
III	50	55	94	—	200	0,276	12	$c \rightarrow; c \uparrow$ (следы)
IV	12	56	97	160	220	0,435	14,5	$c \rightarrow; c \uparrow$ (следы)
V	6	57	95	—	—	—	17	$c \rightarrow; c \uparrow$ (следы)

того, приведенные результаты термографического и электронографического измерений показывают, что отдельные фракции также представляют собой смесь высокомолекулярного ПВХ и олигомеров винилхлорида. Это проявляется в наличии двух температур размягчения и двух температур плавления на термограммах фракций. Следует, однако, отметить, что имеющихся данных недостаточно, чтобы однозначно отнести каждую $T_{\text{разм.}}$ или $T_{\text{пл.}}$ к полимеру и олигомеру. Это обусловлено как сложным характером зависимости $T_{\text{разм.}}$ и $T_{\text{пл.}}$ ПВХ от молекулярного веса в области $M = 500-10\,000$ [16], так и депрессией $T_{\text{разм.}}$ и $T_{\text{пл.}}$ из-за частичной взаимной растворимости компонентов.

Попытки полного разделения фракций на полимерную и олигомерную составляющие не увенчались успехом. Это может быть обусловлено тем, что в использованных растворителях низкомолекулярные высококристаллические фракции и высокомолекулярные фракции с малой кристалличностью имеют близкую растворимость [15].

Поскольку в образцах методами ДТА и электронографии обнаруживается микрогетерогенность, то, следует, по-видимому, считать, что при-

чиной такого своеобразного развития процессов структурообразования является разница в конформации цепей олигомеров и высокомолекулярных полимеров винилхлорида в кристаллических участках.

Таким образом, можно утверждать, что ПВХ, полученный радиационной полимеризацией в массе при температурах -40 и -78° , представляет собой смесь высокомолекулярного ПВХ и олигомеров винилхлорида различной кристалличности. По растворимости может быть выделена в чистом виде более высокомолекулярная и, следовательно, менее кристаллическая фракция олигомерной составляющей, тогда как наиболее кристаллические олигомеры по растворимости близки к полимерной составляющей и выделяются вместе с ней. На основании полученных нами данных становится понятным, почему с уменьшением температуры полимеризации ниже -30° кристалличность растет, но температура стеклования в пределах температур полимеризации -30 — -78° остается постоянной ($\sim 100^\circ$).

Сравнивая скорости дегидрохлорирования трех образцов ПВХ, синтезированных при температурах -15 , -40 и -78° (рисунок), мы нашли, что термически наиболее стабилен образец, полученный при -15° , а наименее стабилен образец, полученный при -78° . Скорость дегидрохлорирования образцов ПВХ, полученных при -40 и -78° , освобожденных по возможности от низкомолекулярных фракций, снижается, но не достигает значения скорости дегидрохлорирования, которая наблюдается для образца, полученного при -15° .

В то же время термографически и электронографически в образце ПВХ, синтезированном при -15° в суспензии, не обнаружено наличия заметного количества олигомеров. Надо полагать, что полимерная составляющая образцов ПВХ, полученных при -40 и -78° , очень близка по свойствам поливинилхлориду, синтезированному при -15 — -20° .

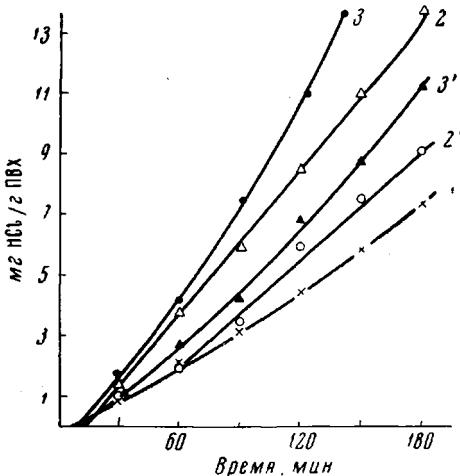
Авторы выражают благодарность В. И. Луховицкому и А. М. Смирнову за помощь в проведении радиационной полимеризации винилхлорида.

Выводы

- Показано, что одной из причин высокой кристалличности образцов поливинилхлорида, полученного радиационной полимеризацией при температурах ниже -30° , является наличие в них кристаллизующихся олигомерных фракций.

- Показано, что высокомолекулярная часть полимера и его олигомерная составляющая ($n = 10-50$) при совместном осаждении организуются в самостоятельные кристаллические образования. Это, вероятно, можно объяснить разницей в конформациях цепей полимеров и высококристаллических олигомеров в кристаллических участках.

Поступила в редакцию
6 1 1969



Термическое дегидрохлорирование образцов ПВХ, полученных при различных температурах полимеризации: 1 — -15 , 2 — -40 , 3 — -78° , 2' и 3' — образцы, полученные при -40 и -78° , освобожденные от низкомолекулярной фракции

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. L. Fordham, P. H. Burleigh, C. L. Sturm, *J. Polymer Sci.*, **41**, 73, 1959.
2. G. Garbyglio, A. Rodella, G. C. Borsini, E. Gallinella, *Mater. Plast.*, **46**, 166, 1964.
3. H. Sobue, H. Kubota, *Makromolek. Chem.*, **90**, 276, 1966.
4. A. Nakajama, H. Hamada, S. Hayashi, *Makromolek. Chem.*, **95**, 40, 1966.
5. F. P. Reding, E. R. Walter, F. I. Welch, *J. Polymer Sci.*, **56**, 225, 1962.
6. J. Bargon, K. H. Hellwege, U. Jonsen, *Makromolek. Chem.*, **95**, 187, 1966.
7. G. Talamini, G. Vidotto, *Makromolek. Chem.*, **100**, 48, 1967.
8. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 495, 1967.
9. K. H. Hellwege, U. Jonsen, D. Kockott, *Kolloid-Z.*, **194**, 5, 1964.
10. F. A. Bovey, F. R. Hood, E. W. Anderson, R. L. Kornegay, *J. Phys. Chem.*, **71**, 342, 1967.
11. S. Satoh, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 5021, 1964.
12. G. Boccato, A. Rogo, G. Talamini, F. Zillo-Grandi, *Makromolek. Chem.*, **108**, 218, 1967.
13. F. A. Bovey, C. V. D. Tiers, *Chem. Ind. (London)*, 1962, 826.
14. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Светозарский, Э. Г. Померанцева, *Докл. АН СССР*, **170**, 1092, 1966.
15. В. И. Зегельман, М. Н. Шлыкова, С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 114, 1968.
16. В. И. Зегельман, Н. А. Окладнов, Е. Н. Зильберман, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 1314, 1968.
17. В. П. Лебедев, *Ж. структ. химии*, **8**, 976, 1967; **9**, 854, 1968.

STUDIES OF POLYVINYLCHLORIDE OBTAINED BY RADICAL POLYMERIZATION AT LOW TEMPERATURES

*N. A. Okladnov, V. I. Zegel'man, V. P. Lebedev,
S. V. Svetozarskii, E. N. Zil'berman*

Summary

Polyvinylchloride obtained by radical polymerization in mass at temperatures -40 and -78°C consists of mixture of polymeric and crystallizable oligomeric fractions. Existence of the crystallizable fractions is confirmed with two types of chain orientation in thin films, two melting and softening temperatures. The high molecular weight and oligomeric fractions are separated into divided crystalline formations probably due to difference in the chain conformations in crystalline regions. High crystallinity of PVC obtained by radiation polymerization in mass below -30°C is probably resulted from crystallizable oligomeric fractions.
