

**ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И МЕЗОМОРФНОМ СОСТОЯНИИ**

**В. П. Лебедев, Д. Я. Цванкин, А. И. Китайгородский**

Структура кристаллической части поливинилхлорида (ПВХ) в настоящее время исследована достаточно подробно [1–8]. Из ряда предлагавшихся в разное время структур — моноклинной ( $a = 10,1$ ,  $b = 5,1 \text{ \AA}$  — ось цепи,  $c = 5,6 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 78^\circ$ ) [1]; псевдоромбической ( $a = 10,65$ ,  $b = 5,15 \text{ \AA}$  — ось цепи,  $c = 5,20 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ$ ) [2] и ромбической ( $a = 10,11$  —  $10,60$ ,  $b = 5,27$ — $5,40$  и  $c = 5,1 \text{ \AA}$  — ось цепи) [3–6] по нашим данным [7, 8] (независимо от способа синтеза ПВХ) наиболее правильной является ромбическая структура с пространственной группой  $P_{cam}$ . Эта структура впервые была предложена Натта с сотр. [3, 4]. Имея в распоряжении более совершенные текстуры [7] и полимеры с большей стереорегулярностью и кристалличностью (мы наблюдали на электронограммах до  $50 \text{ h}\bar{k}0$  рефлексов, для 32 из которых была измерена интенсивность, вместо 4 и 18 рефлексов в работах Натта [3, 4] было произведено уточнение структуры ПВХ [8]). На рис. 1 представлена проекция потенциала полученной структуры на плоскость  $ab^*$ . Из проекции видно, что атомы хлора располагаются с обеих сторон плоскости углеродного скелета цепи, что при периоде идентичности вдоль оси цепи, равном  $2 \times 2525 \text{ \AA}$ , соответствует плоской *транс-транс*-(*TT*) конформации синдиотактической цепи. Для длин связей C—C и C—Cl получены значения 1,53 и 1,77  $\text{\AA}$ , а для углов:  $\angle C-C-C$  и  $\angle C-C-Cl = 112$  и  $109,5^\circ$  соответственно. Величины минимальных расстояний между химически несвязанными атомами углерода и хлора различных цепей в кристаллической решетке лежат в пределах  $3,83$ — $4,20 \text{ \AA}$ , что больше суммы их межмолекулярных радиусов:  $2R_C = 3,60$ ,  $2R_{Cl} = 3,56 \text{ \AA}$  и  $R_C + R_{Cl} = 3,58 \text{ \AA}$ .

Приведенные на рис. 1 значения периодов  $a$  и  $b$ , перпендикулярные осям цепи, относятся к высокостереорегулярному образцу ПВХ, но они могут изменяться в определенных пределах в зависимости от происхожде-

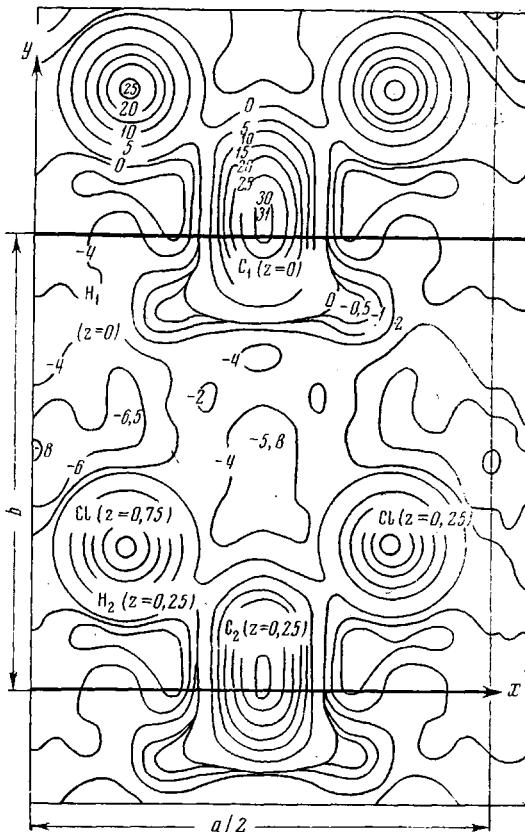


Рис. 1. Проекция потенциала структуры ПВХ на плоскость  $ab$  ( $a = 10,2$ ;  $b = 5,32 \text{ \AA}$ )

\* Авторы выражают благодарность В. П. Головачеву за помощь при выполнении кристаллографических расчетов на ЭВМ М-20.

ния и предыстории образца (рис. 2). Для построения рис. 2 использована та же серия образцов ПВХ, что и в работах [7, 8]. Степень синдиотактичности определяли по ИК-спектроскопической методике Поля — Гуммеля [9]. Из рисунка видно, что, во-первых, периоды, найденные из рентгеновских данных, несколько больше чем из электронографических, и, во-вторых, те и другие уменьшаются с увеличением стереорегулярности макромолекул ПВХ. Первый результат означает, что более плотная упаковка молекул достигается в кристаллитах, выращенных из разбавленных растворов (электронографические препараты), чем в кристаллитах порошков ПВХ (рентгеновские образцы). К такому же результату приводит увеличение регулярности самой полимерной цепи. Экстраполяция электронографических данных до ординаты, соответствующей синдиотактическому образцу ( $\alpha = 1$ ) дает возможность рассчитать максимальное значение плотности кристаллитов синдиотактического ПВХ

$\rho_{\text{кр}}^{\text{макс}} = 1,53 \text{ г/см}^3$ . Плотность, найденная из противоположной экстраполяции рентгеновских данных рис. 2 (т. е. до ординаты, соответствующей атактическому образцу при  $\alpha = 0,5$ ), отвечает наиболее дефектной структуре ПВХ:  $\rho_{\text{кр}}^{\text{мин}} = 1,41 \text{ г/см}^3$ . К вопросу о плотности, а также типе упорядоченности наиболее дефектной структуры ПВХ можно подойти с другой стороны — путем анализа рентгенограмм аморфизованных образцов ПВХ.

Известно [10], что дифракционная картина закаленного расплава ха-

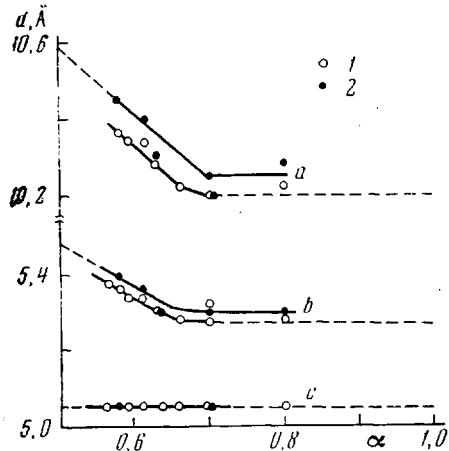


Рис. 2. Зависимость периодов элементарной ячейки  $d$  ПВХ от степени синдиотактичности  $\alpha$ :

1 — электронографические (для планов из разбавленных растворов, отожженных при  $190^\circ$ ), 2 — рентгеновские данные, (для порошков, отожженных при  $120^\circ$ )

рактеризуется четырьмя диффузными максимумами в интервале значений от 0 до  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ : 0,096; 0,135; 0,224; 0,417. Первый и наиболее резкий из них в основном, по-видимому, обусловлен межмолекулярной интерференцией. На это указывает смещение его положения (от 0,096 к  $0,088 \text{ \AA}^{-1}$ ) при введении дополнительных атомов хлора как в  $\alpha$ -положение (при со-полимеризации с винилиденхлоридом), так и в  $\beta$ -положение (при хлорировании ПВХ [11]), в то время как положение остальных максимумов практически не изменяется. При одноосной ориентации таких образцов обнаруживается стягивание первого максимума рассеяния в дугу на экваторе рентгенограммы [12]. Такой характер текстуррентгенограммы эквивалентен рассеянию рентгеновских лучей на системе параллельных цилиндров. Это означает, что аморфизованные образцы ПВХ состоят из областей с параллельной укладкой сегментов макромолекул внутри них. В изотропном материале эти области ориентированы хаотически относительно друг друга, а при растяжении они стремятся выстроиться вдоль направления вытяжки. Наиболее вероятной упаковкой «молекуличилиндов» в каждой из упорядоченных областей является гексагональная упаковка (мезоморфная структура подобного рода была названа газокристаллической структурой [13]). В случае идеальной гексагональной упаковки на экваторе текстуррентгенограммы появляется ряд резких рефлексов, последовательность положения которых будет определяться отношением чисел  $1: \sqrt{3}: 2\dots$ . Если упаковка неидеальная, число обнаруживаемых рефлексов уменьшится до двух в случае полиакрилнитрила [13] и одного, в данном случае для ПВХ. Из положения межмолекуляр-

**Коэффициенты упаковки наблюдаемых пространственных структур ПВХ, ПЭ и ПП**

Полимер	Тип, степень регулярности и конформация макромолекул	Тип пространственной структуры	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Объем мономерного звена, Å <sup>3</sup>	Коэффициент
			опытные данные	рассчитано рентгенографически		
ПВХ	Синдиотактический (промышленный ПВХ), $\alpha = 0,58$ , TTTT	Аморфная [15, 16]	1,385			0,654
	Атактический, $\alpha = 0,50$ (экстраполированный)	Газокристаллическая		1,405		0,663
	Синдиотактический, $\alpha = 0,58$ , TTTT (промышленный ПВХ)	Кристаллическая ромбическая		1,41		0,666
	Синдиотактический, $\alpha = 0,70$ , TTTT (теломеры ВХ)	То же		1,45—1,48	49,0	0,685—0,700
	Синдиотактический, $\alpha = 1,0$ , TTTT (экстраполированный)	»		1,52		0,717
ПЭ	Линейный, TTTT	»		1,53		0,723
		Аморфная [6]	0,85			0,624
Парафин	Изотактический, T6T6	Кристаллическая гексагональная [18]		0,88 *		0,648
		Кристаллическая немоноклинная [6]		0,965	34,2	0,709
		Кристаллическая ромбическая [6]		1,014		0,745
		Кристаллическая триклиниальная [6]		1,013		0,744
ПП	Изотактический, T6T6	Аморфная) [19]	0,850			0,624
		Смектическая [20] (паракристаллическая) [19]	0,889—0,907	0,88	51,3	0,646
		Кристаллическая — I, моноклинная [21]		0,943		0,692
		Кристаллическая — II, ромбоэдрическая [6]		0,939 *		0,690
		Кристаллическая — III, триклиниальная [21]		0,945		0,694

\* Рассчитана нами по приведенным в оригинале параметрам решетки.

ногого рефлекса можно рассчитать межцепное расстояние  $\bar{R}$ , видоизменив для этого случая формулу Вульфа — Брэгга [14]

$$1,8 \bar{R} \sin \theta_{\max} = \lambda$$

Найденное с помощью этой формулы межцепное расстояние  $\bar{R}$  в аморфизованном ПВХ оказалось равным 5,8 Å. Отсюда для расчетной рентгеновской плотности газокристаллической структуры синдиотактического ПВХ было получено значение:  $\rho_{\text{г-к}} = 1,405 \text{ г/см}^3$ . Это значение практически совпадает с найденной выше плотностью наиболее дефектной кристаллической структуры ПВХ, однако несколько выше опытной величины плотности аморфизированного ПВХ [15, 16]:  $\rho_{\text{ам}} = 1,385 \text{ г/см}^3$ .

Более показательны при сравнении не абсолютные значения плотности различных структур, а коэффициенты упаковки, определяемые как отношение собственного объема всех атомов, входящих в единичный элемент структуры, к полному объему этого элемента. Расчет собственного объема атомов и атомных групп легко может быть произведен по способу, изложенному в монографии [17]. Найденные таким образом коэффициенты упаковки различных структур ПВХ сведены в таблицу. Там же для сравнения приведены коэффициенты упаковки нескольких структурных модификаций полиэтилена (ПЭ), выбранного как пример полностью регулярного полимера с плоской, как и у ПВХ, конформацией цепей, и изотактического полипропилена (ПП) — высокорегулярного полимера со спиральной конформацией цепей и наиболее богатым набором пространственных структур.

Недавно было показано [22], что реально наблюдаемой плотности большого числа синтетических полимеров соответствует в среднем один и тот же коэффициент упаковки  $K = 0,68 \pm 0,02$ . Из данных нашей таблицы можно видеть, как складывается это среднее значение. Аморфная структура характеризуется наиболее рыхлой упаковкой с  $K = 0,62$  и для ПЭ, и для ПП. Коэффициенты упаковок различного рода мезоморфных структур с гексагональной упаковкой макромолекул (к ним кроме газокристаллической структуры в ПВХ и смектической в ПП, по-видимому, следует отнести и гексагональную структуру в ПЭ, возникающую при сильном облучении кристаллов ПЭ ромбической сингонии [18]) лежат в пределах 0,65—0,67. Как видно, в этот интервал попадают коэффициенты упаковки, соответствующие плотности «аморфного» ПВХ ( $K = 0,654$ ) и экстраполированному значению плотности кристаллической структуры атактического ПВХ ( $K = 0,666$ ), что указывает на достаточно хорошее соответствие расчетных значений плотности мезоморфного состояния ПВХ с реально наблюдаемой плотностью аморфизированного ПВХ. Коэффициенты упаковки макромолекул в трехмерной кристаллической решетке для всех полимеров лежат в пределах 0,69—0,75. Обращает внимание заметная разница между коэффициентами упаковки кристаллов стереорегулярного ПВХ и ПЭ с одной стороны, и кристаллов трех полиморфных модификаций ПП — с другой (0,71—0,75 и 0,69 соответственно). По-видимому, молекулы с плоской конформацией могут образовывать более плотно упакованные структуры, чем спиральные молекулы.

## Выводы

1. Произведено уточнение кристаллической структуры поливинилхлорида (ПВХ), которая (независимо от способа синтеза) описывается ромбической ячейкой с плоской конформацией синдиотактических отрезков цепей, входящих в кристаллиты.

2. Показано, что периоды ячейки, перпендикулярные оси цепи изменяются в пределах:  $a = 10,20 - 10,60$ ,  $b = 5,25 - 5,50$  Å при переходе

от полностью синдиотактических к атактическим образцам. Период идентичности самой цепи в этих условиях остается неизменным (5,05 Å).

3. Мезоморфный характер структуры аморфизованных образцов отнесен к газокристаллическому типу. По измеренной величине межцепного расстояния (5,8 Å) и периоду идентичности синдиотактической цепи (5,05 Å) рассчитана плотность этой структуры, равная 1,405 г/см<sup>3</sup>.

4. Рассчитаны коэффициенты упаковки молекул ПВХ в мезоморфном и кристаллическом состоянии, равные 0,66 и 0,685—0,725 (в зависимости от степени синдиотактичности ПВХ) соответственно. Сравнение их с аналогичными данными, полученными для полиэтилена и изотактического полипропилена обнаружило количественное соответствие коэффициентов упаковок мезоморфных структур этих полимеров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 V 1970

Институт хлорорганических продуктов  
и акрилатов им. В. А. Карагина

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Imoto, Y. Nakai, J. Soc. Text. Cellulose Ind., Japan, **13**, 808, 1957.
2. M. Asahina, K. Okuda, Kobunshi Kagaku, **17**, 607, 1960.
3. G. Natta, P. Corradini, J. Polymer Sci., **20**, 251, 1956.
4. G. Natta, I. W. Bassi, P. Corradini, Rend. Accad. Naz. Lincei, **31**, 17, 1961.
5. H. Behrens, Wissenschaftliche der Karl-Marx Universität, Leipzig, **15**, 303, 1966.
6. Р. Л. Миллер, Л. Е. Нельсон, Кристаллографические данные различных полимеров, в монографии Ф. Х. Джейла «Полимерные монокристаллы», изд-во «Химия», 1968, стр. 451.
7. В. П. Лебедев, Ж. структ. химии, **8**, 676, 1967; **9**, 854, 1968; **10**, 1070, 1969.
8. В. П. Лебедев, Диссертация, 1969.
9. H. U. Röhl, D. O. Himmel, Makromolek. Chem., **113**, 190, 203, 1968.
10. Сб. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Зильбермана, изд-во «Химия», 1968, стр. 209.
11. H. Kaltwasser, W. Klose, Plaste und Kautschuk, **13**, 515, 583, 1966.
12. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед. **A9**, 495, 1967.
13. А. И. Китайгородский. Докл. АН СССР, **124**, 861, 1959.
14. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед. **1**, 269, 1959.
15. Е. Чунода и др., Kobunshi Kagaku, **16**, 413, 1959.
16. A. Nakajima, H. Namada, S. Hayashi, Makromolek. Chem., **95**, 40, 1966.
17. А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 24; Organic chemistry Crystallography, N. Y., 1961.
18. G. N. Patel, R. D. Patel, J. Polymer Sci., **8**, A-2, 47, 1970.
19. G. U. Schael, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 901, 1966.
20. G. Natta, Makromolek. Chem., **35**, 94, 1960.
21. A. Turleg-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, Makromolek. Chem., **75**, 134, 1964.
22. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., **A12**, 494, 1970.