

УДК 539.407:620.183:541.64

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ  
И ДИПОЛЬНО-СЕГМЕНТАЛЬНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*Л. В. Краснер, А. В. Сидорович*

В большинстве работ, посвященных изучению структуры и свойств поливинилхлорида (ПВХ), показано, что плотность [1—4], температуры стеклования  $T_c$  и плавления [5—7], ИК-спектры [5, 8, 9] и другие физические характеристики зависят от способов полимеризации и обработки образцов. В некоторых из этих работ установлено, что ПВХ способен кристаллизоваться, и это объясняет зависимость свойств от условий получения образцов. Большой интерес представляет изучение свойств ПВХ, полученного при низких температурах полимеризации  $T_p$ . Разность энергий между изотактическим и синдиотактическим присоединением звеньев в растущей молекуле ПВХ составляет 1,5—2 ккал/моль даже при температурах выше 0° [10]. Поэтому предполагается, что при низких температурах более благоприятен рост синдиотактической цепи. Кроме того, понижается степень разветвленности и образуются линейные стереорегулярные макромолекулы. Полимеры, имеющие такое строение, должны обладать свойствами, отличными от свойств полимеров с атактическими разветвленными молекулами.

В настоящей работе проведены рентгенографические и термомеханические измерения и изучена дипольно-сегментальная релаксация ПВХ, полученного полимеризацией при различных температурах.

**Приготовление образцов и методика измерений**

Получение исследованных образцов ПВХ описано в работах [11, 12].  $T_p$  были следующими: 50° — ПВХ (50), 25° — ПВХ (25), 0° — ПВХ (0), -30° — ПВХ (-30), -40° — ПВХ (-40), -60° — ПВХ (-60), -78° — ПВХ (-78). Молекулярный вес образцов ПВХ (50) — ПВХ (-30) порядка 40 000—60 000.

Все растворимые образцы переосаждали из растворов диоксана или тетрагидрофурана метиловым спиртом и высушивали в вакууме при 100° до постоянного веса. Нерастворимые образцы многократно промывали и сушили так же, как и переосажденные. Было установлено, что растворимость образцов ПВХ ухудшается с понижением  $T_p$ . Так, ПВХ (50) растворяется в этилацетате, диоксане и тетрагидрофуране при комнатной температуре, ПВХ (25) — в диоксане и тетрагидрофуране, ПВХ (0) — в диоксане и тетрагидрофуране при нагревании и ПВХ (-30) — в тетрагидрофуране при кипячении. ПВХ (-40), ПВХ (-60) и ПВХ (-78) при кипячении в тетрагидрофуране только набухали. Образцы приготавляли в виде пленок толщиной 80—100  $\mu\text{m}$  (отлитых из растворов или спрессованных из набухшего полимера), которые затем высушивали в вакууме при 100°, что соответствовало их отжигу. Образцы после сушки представляли собой прозрачные неокрашенные пленки.

Аморфизованные образцы ПВХ (0) и ПВХ (-30) приготавливали отливкой пленок на охлажденные до 0° металлические пластинки подобно тому, как это сделано в работе [13]. Для всех полученных образцов были определены значения плотности  $\rho$ , которую определяли для высушившихся отожженных пленок методом гидростати-

ческого взвешивания. Значения  $\rho$ , степени кристалличности  $\chi$  и  $T_c$  приведены ниже

Полимер	ПВХ (50)	ПВХ (25)	ПВХ (0)	ПВХ (-30)	ПВХ (-40)	ПВХ (-60)	ПВХ (-78)
$\rho$ , %	1,399	1,406	1,416	1,419	1,421	1,424	1,424
$T_c$ (термодинамический метод)	7	13	28	32	35	38	38
$T_c$ (диэлектрический метод)	60	—	75	85	—	—	—
	67	74	86	94	96	100	—

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  проводили на частотах 0,4–50 кГц в интервале температур 20–130°. Во избежание влияния деструкции ПВХ при нагревании все измерения проводили в вакууме.

Рентгенографические исследования были сделаны на тех же образцах. Снимали дифрактограммы на плоскую пленку, использовали излучение  $\text{Cu} K\alpha$ , фильтрованное никелем.

### Результаты и их обсуждение

Рентгенографические исследования полученных образцов ПВХ свидетельствуют об их кристалличности. На рис. 1 показаны дифрактограммы образцов для ПВХ, полученные при разной  $T_n$ . Наибольшее число дифракционных колец с резкими рефлексами обнаружено у ПВХ (-30) и ПВХ (-60).

У ПВХ (0) и ПВХ (50) видны только три дифракционных кольца. Размытость рефлексов ПВХ (50) очень велика.

В таблице помещены вычисленные межплоскостные расстояния для ПВХ (-30) и те же величины, полученные для синдиотактического ПВХ [14, 15]. Из таблицы видно, что определенные нами межплоскостные расстояния практически совпадают с полученными другими авторами.

Как было показано,  $\rho$  увеличивается с понижением  $T_n$ . Изменение плотности может быть связано как с изменением стереорегулярности, так и с изменением степени кристалличности. Можно предположить, что изменение плотности в зависимости от степени регулярности невелико, так как малы различия для  $\rho$  даже для изотактических и синдиотактических аморфных полимеров. Следовательно, основное увеличение  $\rho$  должно быть связано с ростом кристалличности. Была сделана попытка определить  $\chi$  на основании измеренных величин  $\rho$ .

Рис. 2. Зависимость  $D$  от температуры для ПВХ(50) (1); ПВХ(0) (2) и ПВХ(-30) (3)

для изотактических и синдиотактических фаз. Была сделана попытка определить  $\chi$  на основании измеренных величин  $\rho$ .

Для расчета степени кристалличности плотность кристаллической фазы принимали равной 1,48 [16]. Плотность аморфного ПВХ, полученная для закаленного ПВХ (50), нагретого до 120°, — 1,395.

### Рассчитанные межплоскостные расстояния для ПВХ(-30)

Полимер	Межплоскостные расстояния, Å								
	7	4,67	3,57	2,85	—	2,27	—	—	—
ПВХ (-30)	7	4,67	3,57	2,85	—	2,27	—	—	—
Литературные данные [14]	5,25	4,65	3,55	2,94	—	2,25	2,1	1,8	1,6
[15]	5,18	4,73	3,67	2,91	2,54	2,28	2,09	—	—

*К статье Л. В. Краснер и А. В. Сидорович*

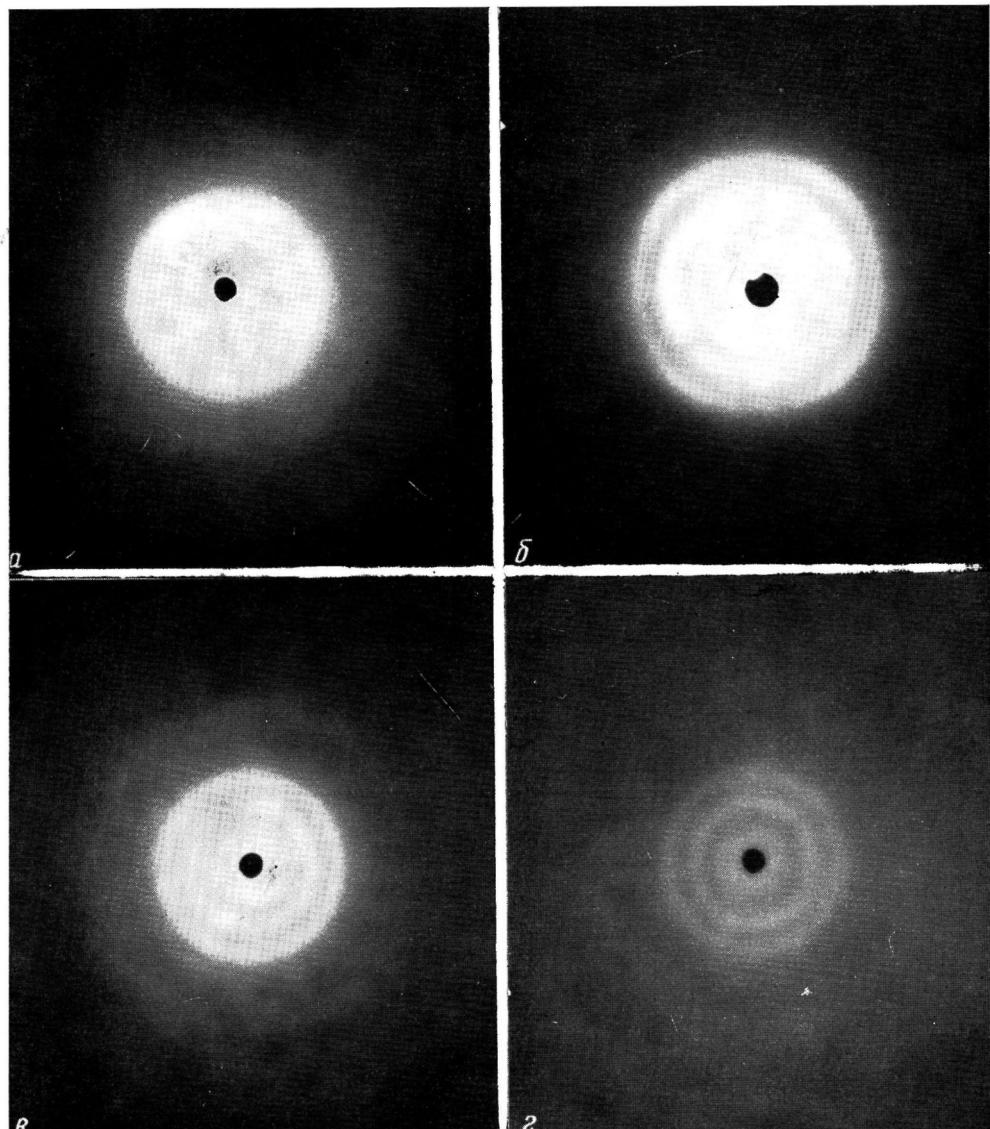


Рис. 1. Дебаеграммы ПВХ(50) (а); ПВХ(-30) (б); ПВХ(-60) (в) и ПВХ(-78) (г)

Расчет  $\chi$  проводили по формуле

$$\chi = \frac{\rho_k(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_k - \rho_a)}$$

где  $\chi$  — степень кристалличности, %;  $\rho_k$  — плотность кристаллической фазы;  $\rho_a$  — плотность аморфного образца;  $\rho$  — плотность исследуемого образца.

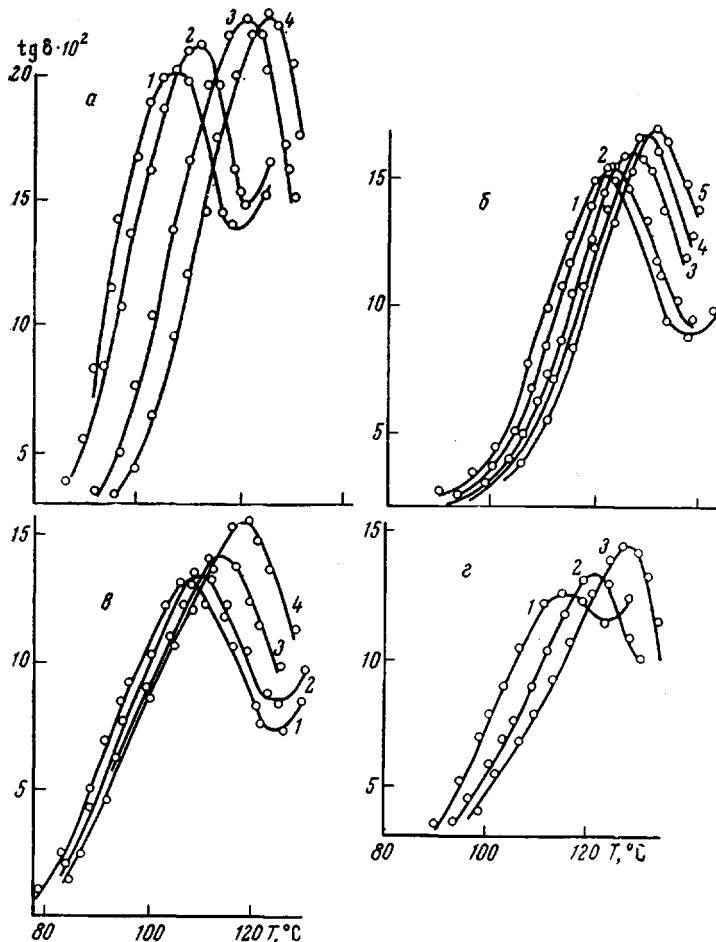


Рис. 3. Зависимость  $\text{tg } \delta_{\max}$  от температуры для ПВХ(50) (а); ПВХ(0) (б); ПВХ(-30) (в) и ПВХ(-60) (г) при 0,4 (1); 1 (2); 5 (3); 10 (4) и 50 кг/с (5)

Полученные значения  $\chi$  близки к литературным данным для ПВХ высокой и низкой  $T_g$ . При изменении  $T_g$  от 60 до  $-78^\circ$   $\chi$  увеличивается в  $\sim 5$  раз.

На рис. 2 показаны результаты термомеханических измерений — температурные зависимости податливости ( $D$ ) для трех образцов ПВХ. Как видно из рисунка, у образца, полученного при наиболее высокой температуре, величина  $D$  больше, чем у образца, полученного при более низкой температуре. Она в 2,5 раза больше у ПВХ(50), чем у ПВХ(-30), а для ПВХ(0) податливость имеет промежуточное значение. Начало резкого увеличения  $D$  соответствует температуре перехода ( $T_c$ ) в высокоэластическое состояние. Из представленного рисунка видно, что  $T_c$  возрастает от 60 до  $85^\circ$  при изменении  $T_g$  от 50 до  $-30^\circ$ . Такие же данные были получены линейно-дилатометрическим методом.

На рис. 3 представлены температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  дипольно-сегментальных потерь для четырех из изученных полимеров при различных частотах. Из рисунка видно, что с понижением  $T_n$  область максимума  $\operatorname{tg} \delta$  в ПВХ сдвигается к высоким температурам, а величина максимума уменьшается. Изменение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , температуры максимума  $T_{\max}$  и  $\chi$  в зависимости от  $T_n$  приведено на рис. 4. Изменение  $\chi$ . При низких  $T_n$ , когда рост кристалличности замедляется,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  и  $T_{\max}$  меняются слабо.

На основании термомеханических измерений и зависимости логарифма частоты максимума  $\operatorname{tg} \delta$  ( $\lg f_{\max}$ ) от обратной абсолютной температуры были определены  $T_c$ .

Наблюдаемый сдвиг области дипольно-сегментальной релаксации к высоким температурам означает увеличение времени релаксации этого

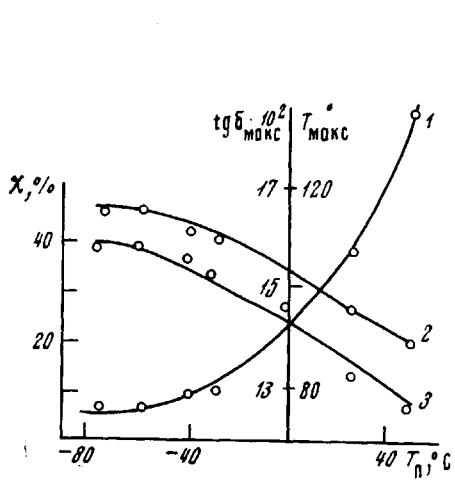


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  (1);  $T_{\max}$  (2) и  $\chi$  (3) от  $T_n$  при  $0,4 \text{ кг}\cdot\text{с}$

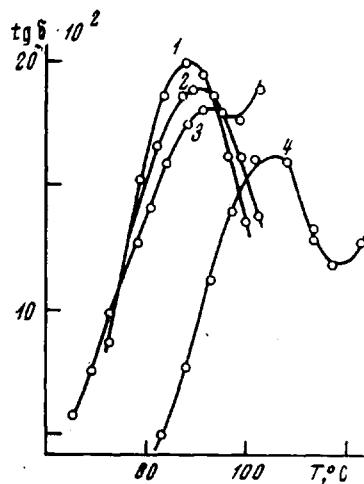


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  от температуры для аморфизованных образцов ПВХ: ПВХ (50) исходный (1); ПВХ (0) (2); ПВХ (-30), аморфизованный (3); ПВХ (-30), аморфизованный после отжига (4);  $f = 0,4 \text{ кг}\cdot\text{с}$

процесса с понижением  $T_n$ . Уменьшение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  связано с переходом части диполей из аморфной части в кристаллическую.

Рентгенографические данные, результаты определения  $\rho$  и расчет  $\chi$  приводят к заключению, что в изученных образцах ПВХ с понижением  $T_n$  увеличивается способность к кристаллизации, которая может быть связана с ростом синдиотактичности и с уменьшением разветвленности молекул ПВХ. Вероятно, первый фактор играет главную роль, так как разветвленность молекул ПВХ очень мала уже при  $T_n = 0^\circ$  и для более низких  $T_n$  меняется незначительно [5]. В то же время величины  $\rho$  и  $\chi$  заметно увеличиваются и при дальнейшем снижении  $T_n$ .

Уменьшение  $D$  и  $T_c$  с изменением  $T_n$  можно объяснить увеличением и усовершенствованием доли кристаллической фазы ПВХ с понижением  $T_n$ . Очевидно, что изменение дипольно-сегментальной релаксации тоже можно связать с ростом кристалличности. Известно, что в слабокристаллических полимерах за этот процесс в основном ответственна релаксация сегментов в аморфной части. Исследования дипольно-сегментальной релаксации показывают, что изменения в кристаллической части приводят к таким изменениям аморфной части, которые увеличивают заторможенность сегментального движения. Рост заторможенности может быть вы-

зван: 1) уменьшением кинетической гибкости макроцепи, вследствие увеличения степени синдиотактичности, как это имеет место в полимерах метакрилового ряда [17, 18]; 2) изменением подвижности сегментов макромолекул в аморфной фазе с ростом объема кристаллической фазы.

Чтобы установить влияние первого фактора, были исследованы аморфизованные образцы ПВХ (0) и ПВХ (-30), которые имели значения  $\rho = 1,403$  и  $1,405$  соответственно. На рис. 5 приведены температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для этих полимеров при частоте  $0,4 \text{ гц}$ . Положение максимума  $\operatorname{tg} \delta$  аморфизованных образцов очень близко к  $T_{\max}$  ПВХ (50). На рис. 5 приведена также температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  аморфизованного ПВХ (-30), отожженного при  $100^\circ$  и имеющего после отжига  $\rho = 1,414$ . Повышение плотности аморфизованных образцов указывает на кристаллизацию во время отжига. Положение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  этого образца сдвигается к высоким температурам и ближе к  $T_{\max}$  исходного ПВХ (-30). Подобное поведение наблюдается для стереорегулярных полистирола и полипропилена, где кристаллизация приводит к повышению  $T_c$  по сравнению с аморфными полимерами [19].

Изложенные выше результаты показывают, что изменения характеристик дипольно-сегментальной релаксации в образцах ПВХ, полученных при разной температуре полимеризации, связаны с увеличением  $\chi$ , которая в свою очередь вызывает изменения в аморфной фазе. Объяснением влияния кристалличности могут служить данные работы [20], где установлен рентгенографически рост объема кристаллов в ПВХ с понижением  $T_n$ . При этом температура плавления увеличивается от  $155$  до  $300^\circ$  при изменении  $T_n$  от  $125$  до  $-80^\circ$ . Вероятно, кристаллы большого объема ведут к усилию заторможенности дипольно-сегментального движения в аморфной части.

Авторы выражают благодарность В. В. Мазуреку, Е. Б. Миловской и Е. Л. Копи за любезное предоставление образцов поливинилхлорида.

## Выводы

1. Рентгенографические данные и результаты измерения плотности показали, что поливинилхлорид (ПВХ), полученный полимеризацией с инициирующими системами на основе алюминийорганических соединений, является кристаллизующимся полимером, у которого степень кристалличности увеличивается с понижением температуры полимеризации  $T_n$ .

2. Установлено снижение величины податливости и повышение температуры стеклования, определенное из термомеханических измерений, которые связываются с ростом кристаллической доли в ПВХ низкой  $T_n$ .

3. Показано, что с понижением  $T_n$  увеличиваются времена релаксации дипольно-сегментального процесса в ПВХ. Увеличение заторможенности движения сегментов связано с возрастанием степени кристалличности.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26 X 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, P. Coggradini, J. Polymer Sci., **20**, 251, 1956.
2. J. Ishida, Kolloid-Z., **B171**, 71, 1960.
3. В. П. Лебедев, Ж. структ. химии, **9**, 854, 1968.
4. А. Н. Костюченко, Н. А. Окладнов, В. П. Лебедев, Высокомолек. соед., **A10**, 11, 1968.
5. A. Nakajama, H. Hamada, S. Hayashi, Makromolek. Chem., **95**, 40, 1966.
6. K. H. Hellweg, U. Johsen, D. Kockott, Kolloid-Z., **194**, 5, 1964.
7. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, И. М. Шлыкова, Высокомолек. соед., **A9**, 495, 1967.
8. H. Geiger, K. H. Hellweg, U. Johsen, Makromolek. Chem., **60**, 106, 1963.
9. S. Tshehija, S. Mizushirina, J. Chem. Phys., **30**, 1365, 1959.
10. J. Fordham, J. Polymer Sci., **39**, 321, 1959.
11. В. В. Мазурек, Г. Т. Нестерчук, А. В. Меркурьев, Высокомолек. соед., **A11**, 611, 1969.

12. Е. Л. Копп, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., А11, 750, 1969.
  13. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, К. С. Минскер, В. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 655, 1965.
  14. J. Fordham, R. Burleigh, G. L. Sturm, J. Polymer Sci., 41, 73, 1959.
  15. Е. Н. Зильberman, Получение и свойства поливинилхлорида, изд-во «Химия». 1968, стр. 201.
  16. G. Hatta, J. Bassi, P. Corradini, Rend. Accad. Linzei, 31, 17, 1961.
  17. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
  18. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., А9, 1346, 1967.
  19. S. Newman, N. P. Cox, J. Polymer Sci., 46, 29, 1960.
  20. F. P. Reding, E. Walter, F. Welch, J. Polymer Sci., 56, 225, 1962.
- 

## EFFECT OF THE POLYMERIZATION TEMPERATURE ON THE STRUCTURE AND DIPOLE-SEGMENTAL RELAXATION OF POLY (VINYL CHLORIDE)

*L. V. Krasner, A. V. Sidorovich*

### Summary

The poly(vinyl chloride) (PVC) samples prepared by polymerization at different temperatures ( $t_p$ ) have been studied by x-ray diffraction analysis and density measurements. The temperature dependences of the pliability ( $D$ ) and the tangent of the dielectric loss angle ( $\text{tg } \delta$ ) have been obtained. The crystallinity has been found to increase with decreasing  $t_p$ , which results in greater retardation of the dipole-segmental motion.

---