

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 7

УДК 541.64:537.531

ДИСКРЕТНОЕ МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ  
ЛУЧЕЙ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

*Б. П. Штаркман, В. П. Лебедев, Т. Л. Яцынина,  
Б. П. Космынин, В. И. Герасимов, Я. В. Генин,  
Д. Я. Цванкин*

Для большинства хорошо кристаллизующихся полимеров характерно наличие больших периодов [1]. Способность поливинилхлорида (ПВХ) к кристаллизации невелика — степень кристалличности  $x$  промышленных образцов порядка 10% [2—4] и не превышает 25% для образцов, полученных низкотемпературной полимеризацией [2—5]. По-видимому, низкой величиной степени кристалличности ПВХ и вызвано отсутствие дискретных максимумов малоуглового рассеяния волокнами и пленками ПВХ [6, 7].

Введение пластификатора в ПВХ, резко изменения физико-механические свойства материала в целом, по-разному воздействует на аморфную и кристаллическую составляющие структуры ПВХ. Этот вывод может быть подтвержден данными таблицы, в которой приведены значения температуры стеклования  $T_c$ , важнейших межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  кристаллической решетки ПВХ, размеров кристаллитов вдоль ( $L_{002}$ ) и поперек ( $L_{110}$ ) оси цепи и степени кристалличности ПВХ в композициях с различным содержанием пластификатора. (Измерение межплоскостных расстояний и размеров кристаллитов проводили для одноосноориентированных пленок, а  $T_c$  и  $x$  — для неориентированных образцов.)

Как видно из приведенных данных, введение пластификатора сильно понижает  $T_c$  и очень мало сказывается на характеристиках кристаллической структуры ПВХ. В малых количествах (до 10—15%) пластифи-

## Влияние пластификатора на характеристики аморфной и кристаллической структуры ПВХ

Структурный параметр, Å	Содержание ДОФ, вес. %										
	0	5	10	15	25	30	40	45	50	60	70
Температура стеклования, °C											
$d_{002+200} \pm 0,05$	5,33		5,36				5,36	5,42		5,33	5,43
$d_{110} \pm 0,03$	4,76		4,75				4,79	4,74		4,74	4,79
$d_{002} \pm 0,02$	2,53		—				2,56	2,56		2,54	2,53
$L_{002} \pm 3$	37					35					
$L_{110} \pm 5$	53					52					
$x, \% \pm 2$	3 *	11 *	9	9 *	8 *	7 *	9 *		4 *	4	

\* Результаты получены для композиций порошкообразного ПВХ, не прошедшего термообработки при температурах выше  $T_c$ , с трикрезилфосфатом в качестве пластификатора.

тор — диоктилфталат (ДОФ) способствует реализации максимальной кристалличности ПВХ (8—10%), допускаемой величиной степени синдиотактичности его цепей. При дальнейшем увеличении содержания пластификатора степень кристалличности ПВХ в композиции несколько снижается, не опускаясь, однако, ниже половинного уровня от исходной кристалличности вплоть до 60% пластификатора. Периоды кристаллической решетки и размеры кристаллитов в пределах погрешности измерений не изменяются до 70% ДОФ в композиции.

Такая избирательность пластификатора в воздействии на различные структурные элементы ПВХ может привести к более четкой их дифференциации, а следовательно, к более легкому обнаружению и идентификации этих структур.

Цель данной работы — изучение надмолекулярной структуры пластифицированного ПВХ методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей.

### Экспериментальная часть

Для получения образцов использовали эмульсионный ПВХ ( $M_n = 150\,000$ ) и пластификатор ДОФ (ч.д.а.). Дисперсии ПВХ с различным количеством ДОФ прогревали при 160—180° с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры (10—15 час.). Пленки помещали между покровными стеклами или листами фольги, чтобы пластификатор не улетучился во время термообработки. Потери пластификатора к концу процесса формирования пленок не превышали 1%. При малом содержании пластификатора (до 20%) пленки получали под давлением до 10 кГ/см<sup>2</sup>.

$T_c$  таких пленок определяли термомеханическим методом.

Для изучения ориентационных явлений пленки подвергали одноосной вытяжке при комнатной температуре.

Исследования малоуглового рассеяния проводили фотографическим методом на камере с точечной коллимацией [8] и ионизационным методом на щелевой камере типа Кратки.

Рентгенограммы в области больших углов дифракции снимали на плоскую касету одновременно с малоугловыми рентгенограммами в камере с точечной коллимацией, а также в камере РКБ-86А. Измерения периодов решетки проводили с использованием кристаллов NaCl в качестве эталона. Расширение рефлексов на рентгенограммах исследовали на дифрактометре УРС-50ИМ. Для учета расширения от инструментальных факторов были получены профили рефлексов от крупнокристаллических порошков хлористого аммония и парафина. Истинную ширину линии  $B_{ист}$  определяли по формуле [9].

$$B_{ист} = \sqrt{B_{изм}^2 - B_{этал}^2}$$

Влияние дефектов второго рода на расширение рефлексов не учитывали из-за отсутствия дальних порядков отражения.

Степень кристалличности поливинилхлоридной составляющей композиции рассчитывали по описанному ранее способу [3], а исключение картины рассеяния пластификатора из суммарной дифракционной картины образца производили по методике [10].

Во всех случаях использовали Си $K\alpha$ -излучение.

### Обсуждение результатов

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния неориентированных образцов пластифицированного ПВХ приведены на рис. 1. Толщину пленок подбирали таким образом, чтобы первичный лучок при прохождении через них ослаблялся в одинаковой степени. В данном случае величина ослабления составила  $2,6 \pm 0,3$  раза. Как видно из рисунка, введение пластификатора в ПВХ приводит к появлению на кривых малоуглового рассеяния четкого максимума. Период, определяемый из положения максимума на кривых рассеяния, увеличивается от 150 до 300 Å при возрастании содержания ДОФ от 10 до 70 вес. % (рис. 2).

Более сложный характер носят малоугловые рентгенограммы ориентированных образцов пластифицированного ПВХ (рис. 3).

*К статье Б. П. Штаркмана и др., к стр. 1629*

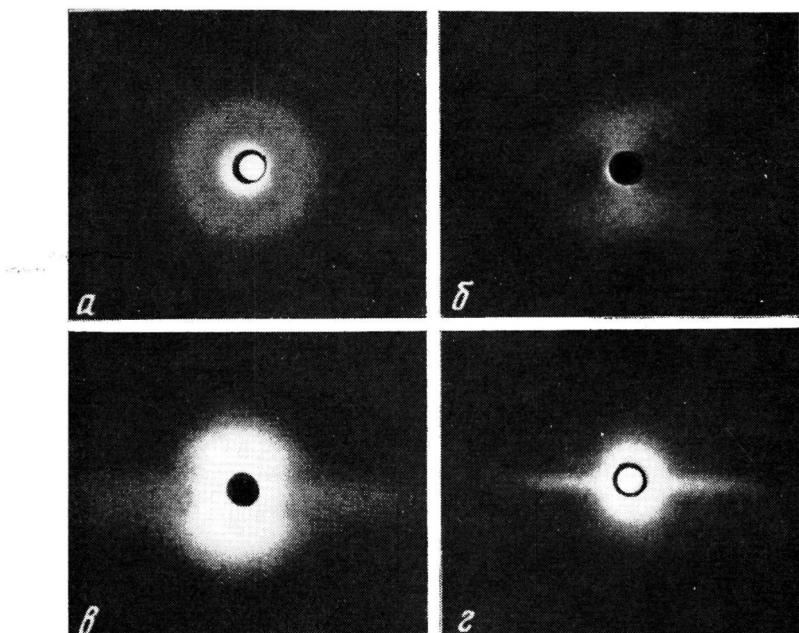


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы пленок пластифицированного ПВХ (40% ДОФ) со степенью вытяжки 0 ( $\alpha$ ); 100 ( $\delta$ ); 150 ( $\beta$ ) и 300 ( $\gamma$ )

Малоугловой рефлекс, имевший вид кольца в случае изотропных пленок, переходит в веер в области меридиана после их одноосной ориентации. Чем больше степень ориентации, тем под меньшим углом наблюдается веер меридионального рассеяния, пока практически полностью не скрывается за ловушкой камеры при четырехкратной вытяжке (рис. 3, г) (см. вклейку к стр. 1525).

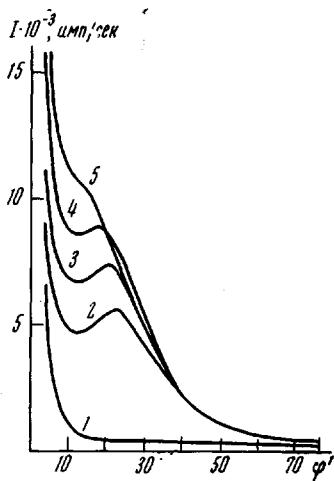


Рис. 1

Рис. 1. Рентгеновское малоугловое рассеяние пленками пластифицированного ПВХ при содержании ДОФ 0 (1); 30 (2); 50 (3); 60 (4) и 70 вес. % (5)

Рис. 2. Влияние содержания ДОФ на величину большого периода пластифицированного ПВХ:

1 — щелевая; 2 — точечная коллимация; 3 — иодированные образцы (1—4% I<sub>2</sub>)

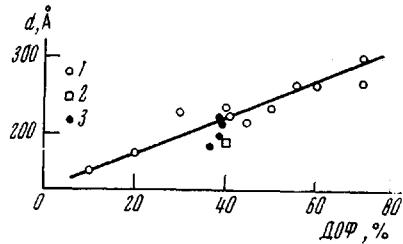


Рис. 2

При степенях вытяжки  $\sim 150\%$  и выше на малоугловых рентгенограммах появляется узкий штрих экваториального рассеяния. Его появление может быть связано с наличием в образце рассеивающих элементов типа стержней, т. е. фибрилл. Размеры прямолинейных участков таких фибрилл, определенные исходя из ширины и длины штриха на рентгенограмме, составляют соответственно  $\sim 2200\text{ \AA}$  в длину и  $\sim 60\text{ \AA}$  в диаметре. Первоначально в распределении интенсивности рассеяния  $I$  вдоль штриха наблюдается слабый максимум. При дальнейшем увеличении степени вытяжки до 300—350% заметно увеличивается интенсивность штриха экваториального рассеяния, а распределение  $I$  вдоль штриха становится монотонным.

Для объяснения малоуглового рассеяния могут быть предложены по крайней мере две модели. Это кристаллиты ПВХ (плотность  $\rho_{\text{кр}} = 1,45\text{ g/cm}^3$ ), закономерно распределенные в матрице из аморфной части полимера и пластификатора ( $\rho_{\text{а}} = 1,0—1,4\text{ g/cm}^3$ ), или капли пластификатора ( $\rho_{\text{доф}} = 0,98\text{ g/cm}^3$ ) в полимерной матрице ( $\rho_{\text{а}} = 1,4\text{ g/cm}^3$ ). В первом случае периодичность в структуре лишь проявляется из-за увеличения разницы плотностей между кристаллитами и матрицей. Во втором периодичность возникает из-за пластификатора. Детализация моделей может оказаться возможной после дальнейшего изучения характера малоуглового рентгеновского рассеяния от образцов, подвергнутых различным физико-механическим воздействиям.

### Выводы

1. Проведено рентгенографическое исследование в области больших и малых углов дифракции пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), содержащего до 70% диоктилфталата (ДОФ).

2. Показано, что введение пластификатора в ПВХ сильно изменяет свойства аморфной структуры ПВХ и мало сказывается на характеристиках кристаллической структуры.

3. При исследовании малоугловой дифракции в пластифицированном ПВХ обнаружен большой период, величина которого увеличивается от 150 Å при 10% ДОФ до 300 Å при 70% ДОФ.

4. Вид малоугловых рентгенограмм одноосноориентированных образцов ПВХ, содержащего 40% ДОФ, свидетельствует о фибрillлярном характере его надмолекулярной структуры. Диаметр фибрилл составляет ~ 60 Å, а длина прямолинейного участка ~ 2200 Å.

5. В качестве возможных причин появления дискретных максимумов на рентгенограммах пластифицированных пленок ПВХ предполагается либо рассеяние на кристаллах чистого ПВХ, закономерно распределенных в среде пластифицированной аморфной части ПВХ, характеризующейся низкой плотностью, либо на каплях пластификатора — в полимерной матрице.

Научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов и акрилатов  
им. В. А. Каргина  
Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 XII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 345.
2. C. Garbuglio, A. Rodella, G. C. Borsini, E. Galinella, Mod. Plast., 46, 166, 1964.
3. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А9, 495, 1967.
4. R. J. D'Amato, S. Strella, J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Symposium, 1969, N 8, 275.
5. K.-H. Hellwege, U. Johnsen, D. Kockott, Kolloid-Z., 194, 5, 1964.
6. О. В. Липатов, М. Б. Константиновская, М. С. Монастырская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1181, 1968.
7. З. П. Высоцкая, В. Д. Фихман, В. М. Алексеева, Ю. В. Глазковский, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Высокомолек. соед., А11, 1523, 1969.
8. В. И. Герасимов, Д. Я. Цваккин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
9. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952, стр. 141.
10. В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 333, 1965.

---

## DISCRETE SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING BY PLASTICIZED POLY(VINYL CHLORIDE)

*B. P. Shtarkman, A. P. Lebedev, T. L. Yatsynina, B. P. Kosmyntin,  
V. I. Gerasimov, Ya. V. Genin, L. Ya. Tsvankin*

### Summary

A discrete maximum of scattering has been detected on the small-angle X-ray diagrams of poly(vinyl chloride) films containing 10-70 wt.% dioctyl phthalate. The corresponding long period increases in the given composition range from 150 to 300 Å. In the case of uniaxial orientation of films, the long period spacing found is not clearly defined. The character of equatorial scattering of oriented films of plasticized poly(vinyl chloride) points to the fibrillar nature of the supermolecular structure of such films.

---