

УДК 541.64:536.7:539.2

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ И КОНФОРМАЦИОННЫХ  
ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — МЕТИЛЭТИЛКЕТОН**

Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Булгакова Р. А.,  
Соколова Н. П.

Методами исследования оптической плотности в видимой области спектра и оптической плотности полос поглощения в ИК-области изучены фазовые и структурно-конформационные состояния системы ПВХ — МЭК в широком диапазоне концентраций. Эта система характеризуется кристаллическим равновесием с образованием молекулярных комплексов в растворе; обнаружены два типа гелей, образующихся в условиях смешения химических равновесий при испарении растворителя. При растворении ПВХ происходит разрушение надмолекулярной структуры одного типа и образование новой структуры вследствие стабилизации неравновесных конформаций ПВХ при сольватации МЭК.

ПВХ является хорошо изученным крупнотоннажным промышленным полимером [1]. Тем не менее многие его свойства, проявляющиеся в смесях с растворителями, пластификаторами или другими полимерами, остаются неясными. Например, при охлаждении некоторых концентрированных растворов ПВХ, образующихся только при высоких температурах, не происходит фазового распада ни по аморфному, ни по кристаллическому типу, а в определенных условиях наблюдается лишь обратимое гелеобразование (хотя само гелеобразование связывают непосредственно с кристаллизацией регулярных синдиотактических последовательностей цепи полимера [2]). В других случаях именно нагревание приводит к расслаиванию системы [3], несмотря на то что система характеризуется ВКТР [4]. Подобные противоречия требуют, на наш взгляд, объяснения совокупности явлений, наблюдавшихся в смесях ПВХ, с единой позиции фазовых и структурных равновесий. В связи с этим целесообразно провести исследования, направленные на определение фазовых и конформационных состояний в ряде бинарных и тройных систем с участием ПВХ в качестве компонента.

Настоящая работа посвящена исследованию системы ПВХ — МЭК. МЭК используют для получения гомогенных полимерных смесей и изучения совместимости их компонентов [3, 5, 6], поэтому правильное понимание механизма взаимодействия между ПВХ и МЭК имеет принципиальное значение не только для рассматриваемой системы полимер — растворитель, но также и для дальнейшей оценки фазовых равновесий полимер-полимерных систем, получаемых через раствор.

Исследования проводили на порошкообразном промышленном ПВХ С-70 с  $M=1,4 \cdot 10^5$ . Растворителями служили очищенные, высушенные и перегнанные МЭК ( $T_{кип}=79,3^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,3788$ ) и ТГФ ( $T_{кип}=65^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4050$ ). ТГФ использовали в качестве хорошего растворителя для сравнения.

Фазовую структуру раствора исследовали методом точек помутнения-просветления. Изменение оптической плотности в видимой области спектра ( $\lambda=413$  нм) фиксировали с помощью микрофотометра G-III, Карл Цейс. Для определения кривой растворимости смеси порошкообразного ПВХ и МЭК определенного состава помещали в герметически закрытую кювету, устанавливали на микрофотометре в терmostатируемой ячейке и нагревали ступенчато до температуры  $T_{пп}$ , соответствующей превращению мутной системы в прозрачную. Температурно-концентрационную зависимость гелеобразования ( $T_g - \omega'$ ) определяли аналогично, но в изотермических условиях в режиме ступенчатого испарения растворителя. Скорость удаления

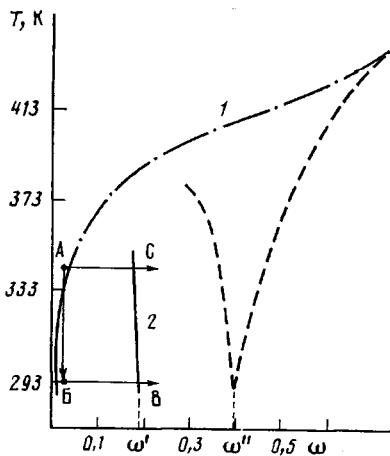


Рис. 1

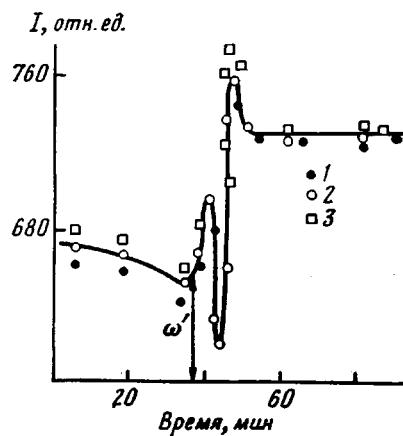


Рис. 2

Рис. 1. Температурно-концентрационные кривые растворимости  $T_{\text{пл}-\omega}$  (1) и гелеобразования  $T_{\text{г}-\omega'}$  (2). Пояснения в тексте

Рис. 2. Типичная кривая изменения светопропускания растворов ПВХ в МЭК при удалении растворителя во времени в изотермических условиях при 293 (1), 333 (2), 343 К (3)

Рис. 3. Температурная зависимость параметра взаимодействия ПВХ и МЭК, рассчитанная из экспериментального участка кривой (по сплошной линии на рис. 1)

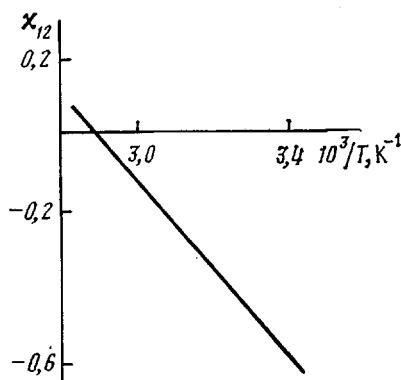


Рис. 3

растворителя регулировали величиной отверстия на крышке кюветы, и она не зависела от температуры. В момент скачкообразного изменения прозрачности раствора (которая возрастала) кювету закрывали и взвешивали. При этом относительная ошибка определения кривой растворимости и порога гелеобразования одна и та же. Определенная по разбросу экспериментальных точек, она составляет 5–7 %. Измерения проводили от комнатной температуры до  $T_{\text{кип}}$  растворителя.

ИК-спектры поглощения ПВХ снимали на спектрометре Перкин – Эльмер 983Г в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Наибольшее внимание уделено области 500–700  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям С–Cl-групп ПВХ, чувствительным к конформациям макромолекул [7, 8].

Исследования проводили при комнатной температуре в широкой области концентраций ПВХ–МЭК: от исходного порошкообразного ПВХ, через раствор, до стеклообразной пленки. Поскольку известно, что конформации ПВХ изменяются при внешних воздействиях [7, 9], порошкообразный ПВХ исследовали без какой-либо предварительной обработки методом диффузного отражения. Разрешение спектрометра в области 500–700  $\text{cm}^{-1}$  составляло 3  $\text{cm}^{-1}$ .

Существует представление о том, что МЭК, подобно другим нециклическим кетонам, является плохим растворителем для ПВХ [10] несмотря на данные  $\chi \ll \chi_c$  [11]. Действительно, нами было замечено, что МЭК не растворяет порошкообразный ПВХ в течение многих суток. Однако при нагревании до соответствующей температуры  $T_{\text{пл}}$  набухшая система скачкообразно переходит в раствор, что наблюдается по резкому изменению ее прозрачности. Хотя степень кристалличности промышленного ПВХ С-70 обычно не превышает 15 % [1], очевидно, имеет место плавление сформировавшейся при синтезе кристаллической структуры. Характерная зависимость температуры перехода от концентрации ( $T_{\text{пл}}-\omega$ ), полученная при измерении оптической плотности растворов, приведена на рис. 1 (кривая 1, сплошная линия). Если теперь полученный при нагревании раствор охлаждать до комнатной температуры (переход

$A \rightarrow B$  на диаграмме), оказывается, что ПВХ не переосаждается в виде супензии частиц или кристаллов, как это имеет место для обычных аморфных и кристаллизующихся полимеров. Однако существенно, что концентрирование таких растворов (переход  $A \rightarrow C$  или  $B \rightarrow C$ ) приводит к гелеобразованию.

Как было отмечено, начало гелеобразования совпадает со скачкообразным возрастанием прозрачности раствора (рис. 2), имеющим место в точке определенного состава  $\omega'$ . Концентрация ПВХ в точке  $\omega'$ , определенная взвешиванием кюветы с раствором, соответствует порогу гелеобразования. При этом  $\omega' \gg \omega^*(c^*)$  ( $c^*$  — концентрация перекрывания молекулярных клубков ПВХ, определяемая согласно де Жену). Специально проведенные измерения  $\omega' - T_r$  при различных температурах показали, что положение порога гелеобразования на концентрационной шкале не зависит от температуры (рис. 1, линия 2). Сопоставляя зависимости 1 и 2 (рис. 1), можно видеть, что полученные одним и тем же экспериментальным методом кривые растворения и гелеобразования существенно различаются между собой. Первая зависимость описывается уравнением

$$1/T_{пл} - 1/T_{пл,0} = RV_u/\Delta H_u V_1 [\varphi_1 - \chi_{12}\varphi_1^2 - \ln \varphi_2/x], \quad (1)$$

где  $T_{пл,0}$  — температура плавления чистого ПВХ;  $T_{пл}$  — температура плавления ПВХ, когда его объемное содержание составляет  $\varphi_2$ ;  $V_1$  — мольный объем повторяющейся единицы;  $\Delta H_u$  — теплота плавления повторяющейся единицы в полимерной молекуле, равная для ПВХ 11 кДж/моль. По уравнению (1) с учетом экспериментально определенных значений  $\varphi_1$  и  $T_{пл}$  были вычислены параметры взаимодействия  $\chi_{12}$  ПВХ и МЭК. Их температурная зависимость приведена на рис. 3. Значения  $\chi_{12}$  несколько меньше нуля, а с повышением температуры они резко возрастают. Величина энталпии растворения, вычисленная из температурной зависимости  $\chi_{12}$ , составляет 9,6 кДж/моль. Отрицательный ход температурной зависимости  $\chi_{12}$ , а также их низкие значения указывают на возможность специфических взаимодействий в системе. С использованием значений  $\chi_{12}$ , вычисленных при экстраполяции зависимости  $\chi_{12} - 1/T$  в область высоких температур, по уравнению (1) была рассчитана полная кривая плавления. На рис. 1 она показана штрих-пунктирной линией.

Кривая гелеобразования не адекватна кривой плавления. Как следует из наклона прямой 2 (рис. 1) в соответствии с теорией Элдриджа — Ферри ( $\ln c = \Delta H_r/RT + \text{const}$ ), энергия образования сетки в геле  $\Delta H_r$  близка к нулю. Следовательно, возникновение геля вызвано слабым дисперсионным взаимодействием, а не кристаллизацией ПВХ. Об этом также свидетельствует и то, что в точке гелеобразования резко возрастает прозрачность системы (а не наоборот). Кроме того, прямое ИК-спектроскопическое исследование системы ПВХ — МЭК показало, что спектры ПВХ в 3%-ном растворе и 25%-ном геле (вблизи  $\omega'$ ) совершенно идентичны (рис. 4, б, кривые 1, 2) и не содержат полос 605 и 640 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к кристаллическому состоянию [12]. Необходимо отметить, что в литературе известны факты образования термообратимых разбавленных гелей ПВХ за счет дисперсионного или другого слабого взаимодействия, а также несоответствия экспериментальных и вычислительных теоретически по уравнению (1) температур гель-золь переходов [11, 13]. Однако хорошо известно, что молекулы ПВХ ассоциированы в растворах [4, 10]. Можно полагать, что наблюдаемое скачкообразное возрастание прозрачности и одновременно гелеобразование вызвано формированием ассоциатов конечного размера в единый бесконечный кластер.

Таким образом, представленные экспериментальные данные показывают, что при переходе достаточно разбавленного раствора через кривую плавления ( $A \rightarrow B$ ) не происходит фазового распада, а гелеобразование имеет место вдали от кривой плавления и не вызвано кристаллизацией ПВХ. В этом случае для интерпретации свойств системы не годятся общепринятые представления о кинетической заторможенности процессов фазового распада вследствие образования микрокристаллической сетки

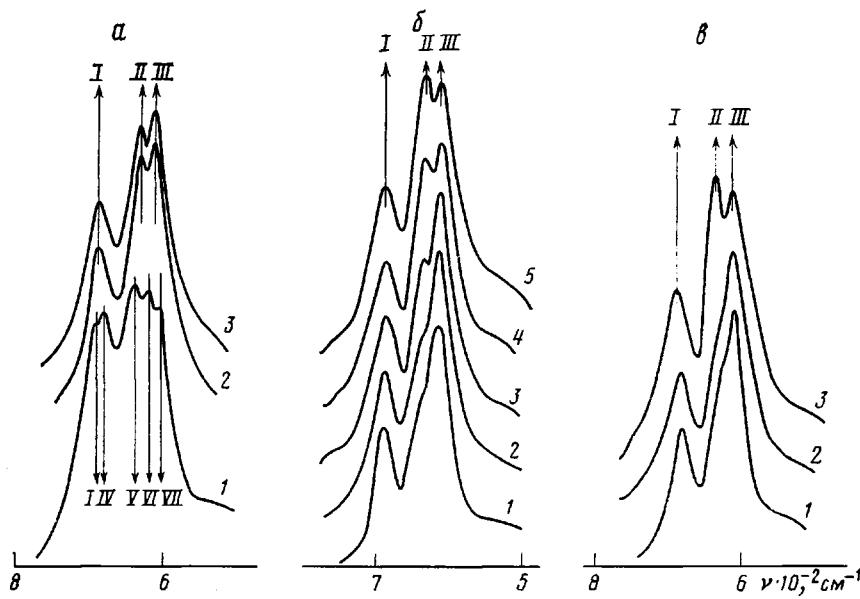


Рис. 4. ИК-спектры ПВХ (в шкале оптической плотности): *а* – порошкообразный ПВХ (1), полученный из растворов в МЭК (2) и ТГФ (3); *б* – в системе ПВХ–МЭК при содержании ПВХ 3 (1), 25 (2), 40 (3), 75 (4) и 93% (5); *в* – в системе ПВХ–ТГФ при содержании ПВХ 3 (1), 30 (2), 75% (3). Полосы поглощения: I – 693, II – 637, III – 616, IV – 685, V – 640, VI – 620, VII – 605  $\text{cm}^{-1}$

геля [2, 14]. Очевидно, что при растворении ПВХ в МЭК происходит взаимодействие между полимером и растворителем, приводящее к глубокому изменению структуры и фазовых равновесий в системе.

Рассмотрим более подробно данные ИК-спектров, приведенных на рис. 4. Спектр порошкообразного ПВХ (рис. 4, *а*, кривая 1) характеризуется двумя группами полос, каждая из которых состоит из нескольких компонентов. Первая группа ( $600\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ ) содержит полосы  $605$ ,  $620$  и  $640 \text{ см}^{-1}$ ; вторая ( $670\text{--}700$ ) –  $685$  и  $693 \text{ см}^{-1}$ . Как было упомянуто, полосы поглощения  $605$  и  $640 \text{ см}^{-1}$  присутствуют в ИК-спектрах высококристаллических образцов складчатого строения [12], сформированных длинными плоскими (в конформации *TTTT*) последовательностями синдиотактической структуры. Полосу  $620 \text{ см}^{-1}$  относят к вытянутым (*TG*) (*TT*) (*GT*), а  $685 \text{ см}^{-1}$  спиральным (*TG*) (*TG*) (*TG*) конформациям изотактической последовательности цепи. Полоса  $693 \text{ см}^{-1}$  соответствует свернутой *TTG<sup>\*</sup>G<sup>\*</sup>* конформации синдиотактической структуры [8].

Как видно (рис. 4, *а*, кривые 2, 3), ИК-спектры пленок, полученных из растворов, принципиально иные. Они характеризуются полосами  $616$  и  $637 \text{ см}^{-1}$  в первой группе и  $693 \text{ см}^{-1}$  – во второй, а также значительным перераспределением интенсивностей полос групп I и II ( $D_1/D_{11} \approx 1$  в исходном ПВХ и  $\sim 1,7$  в пленках). Следует заметить, что сам факт отличия спектров пленок, полученных через раствор, от спектров прессованных пленок или таблеток порошкообразного ПВХ известен давно [7, 9], однако до сих пор нет удовлетворительного описания этих различий, что крайне затрудняет интерпретацию ИК-спектров. Особенно это касается полосы  $637 \text{ см}^{-1}$ , а также соотношений  $D_{637}/D_{693}$  [1, 7, 12].

При рассмотрении перехода системы ПВХ – МЭК (а также ПВХ – ТГФ) от раствора к пленке (рис. 4, *б*, *в*) было обнаружено, что полоса  $637 \text{ см}^{-1}$  присутствует в ИК-спектрах ПВХ, находящегося в растворенном состоянии, только в виде плеча. Хорошо различимая, эта полоса появляется лишь при определенной концентрации  $\omega''$  (рис. 4, *б*, кривая 3), когда, по нашим наблюдениям, гель (возникающий в системе ПВХ – МЭК при  $\omega'$ ) теряет свои лио- и тиксотропные свойства и становится упругоэластическим. Из этого следует, что именно полоса  $637 \text{ см}^{-1}$  (а не  $616 \text{ см}^{-1}$  [15]) характеризует межмолекулярные взаимодействия в конденсирован-

ном теле. Совершенно очевидно (рис. 4, а, кривые 1–3), что тип межмолекулярной упаковки в пленке после удаления растворителя отличен от того, который формирует ПВХ в условиях синтеза. ПВХ, полученный при синтезе, обозначили ПВХ<sub>1</sub>, а после переработки через раствор — ПВХ<sub>2</sub>.

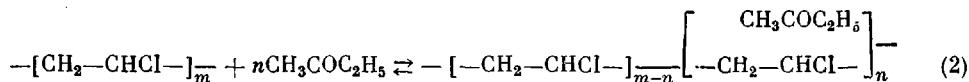
Рассмотрим, что происходит со структурой ПВХ<sub>1</sub> при растворении и почему при переходе через кривую плавления не реализуется фазовый распад с образованием исходной фазовой структуры вплоть до застекловывания системы.

Анализ ИК-спектров показывает, что при растворении не только разрушается кристаллическая и спиральная структуры ПВХ<sub>1</sub>, о чем свидетельствует отсутствие полос 605, 640 и 685 см<sup>-1</sup> (рис. 4, б, в), но и существенно изменяются конформации макромолекул: стабильные вытянутые TTTT конформации синдиотактических последовательностей трансформируются в короткие TT и нестабильные TTTG, а стабильные спиральные конформации изотактических последовательностей — в нестабильные TGTG'TG. Короткие TT конформации (612 см<sup>-1</sup>) вместе со смещением полосы 620 см<sup>-1</sup> проявляются в спектрах растворов в виде полосы 616 см<sup>-1</sup> [16], а нестабильные конформации изо- и синдиоструктур в виде плеча 637 см<sup>-1</sup> [7, 8, 16] и др.

Кроме того, наличие плеча 637 см<sup>-1</sup> в спектрах растворов и гелей вблизи  $\omega'$  вместо хорошо разрешенной полосы, характерной для пленок (рис. 4, а, кривые 2, 3), указывают на то, что в растворе молекулы ПВХ сольватированы. Заметим, что на комплексообразование в системах ПВХ — растворитель, ПВХ — пластификатор указано в ряде работ [10, 15]. Специфические взаимодействия между ПВХ и МЭК обнаружены нами не только при изучении ИК-спектров в области C — Cl валентных колебаний, но и по изменению полуширины, а также смещению максимума полосы поглощения карбонильной группы как функции концентрации МЭК при исследовании пленок с остаточным содержанием растворителя, подобно тому, как это было показано в работе [10]. Однако исследования в конформационно-чувствительной области позволили обнаружить, что молекулярные комплексы возникают именно на нестабильных вытянутых конформациях ПВХ (полоса 637 см<sup>-1</sup>).

Таким образом, при растворении в МЭК макромолекулы ПВХ<sub>1</sub> переходят в возмущенное состояние, которое стабилизируется специфическим взаимодействием с растворителем и сохраняется вплоть до образования твердой пленки ПВХ<sub>2</sub>. При этом оказывается, что конформационное состояние макромолекул в растворах МЭК совершенно идентично тому, которое имеет место в системе с хорошим растворителем ТГФ (рис. 4, б, в, кривые 1, 2). Этот результат, сам по себе достаточно неожиданный, тем не менее подтверждает тот факт, что переход А → Б (рис. 1) без фазового распада не носит аномального характера и может быть рассмотрен с позиций фазовых равновесий в исследуемой системе.

Исходя из совокупности экспериментальных данных, картина равновесий представляется следующим образом. Плавление и растворение порошкообразного ПВХ<sub>1</sub>, сопровождающееся разрушением стабильных конформаций и стабилизацией их трансформированных форм при сольватации, приводит к установлению химических равновесий



Как видно из рис. 1, лигнтропный гель возникает в области диаграммы, где имеется избыток растворителя и равновесие (2) смещено вправо в сторону образования сольватов. Следовательно, порог гелеобразования  $\omega'$  характеризуется концентрацией сольватированных дифильных макромолекул, что, вероятно, и определяет его смещение в сторону  $\omega' \gg \omega^*$ . Концентрирование раствора приводит к смещению равновесия (2) в сторону образования свободных звеньев и точка гелеобразования  $\omega''$  (рис. 4, б, кривая 3), по-видимому, соответствует перераспределению связей в узлах непрерывной сетки молекулярных комплексов. Исходя из изложенного,

в первом приближении фазовое равновесие системы ПВХ – МЭК может быть описано диаграммой, характерной для системы, компоненты которой образуют между собой химические соединения. Кривая плавления в этом случае будет иметь вид, показанный на рис. 1 штиховой линией. Однако ясно, что совокупность одновременно нескольких явлений, наблюдавшихся в температурно-концентрационном поле диаграммы, требует в будущем более сложного пространственного построения с учетом структурно-конформационных превращений типа  $\text{PVB}_1 \rightarrow \text{PVB}_2$ .

Установленный в настоящей работе факт существования гелей двух типов, различающихся слабым и сильным межмолекулярным взаимодействием в пределах одного физического состояния, отличается от двух типов гелей, найденных в работе [17]. По идентичному конформационному состоянию макромолекул в растворе МЭК и ТГФ можно сделать заключение об одинаковой степени удаленности систем  $\text{PVB}_2 - \text{МЭК}$  и  $\text{PVB}_2 - \text{ТГФ}$  от критических температур при рассмотрении в совокупности аморфно-кристаллических равновесий. Из анализа ИК-спектров следует, что в условиях суспензионной полимеризации ПВХ происходит отбор наиболее стабильных конформаций, подобно тому, как это имеет место при синтезе природных соединений [18]. В этой связи следует напомнить, что еще в работе [19] методом рентгеноструктурного анализа было показано, что максимальной упорядоченностью обладают непереработанные латексные частицы ПВХ<sub>1</sub>. Рассмотренные закономерности фазовых и конформационных переходов в системе ПВХ – растворитель могут иметь общее значение как для синтетических, так и некоторых природных кристаллизующихся полимеров, перерабатываемых через раствор.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Получение и свойства поливинилхлорида/Под ред. Зильбермана Е. Н., М., 1968. 431 с.
2. Guerrero S. J., Keller A., Soni P. L., Geil P. H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 7. P. 1533.
3. Jager H., Vorekamp E. I., Chala G. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 10. P. 290.
4. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 5. С. 144.
5. Walsch D. I., McKlown L. G. // Polymer. 1980. V. 21. № 16. P. 1330.
6. Ielenic J. // Macromol. Chem. 1979. V. 180. № 12. P. 2057.
7. Krimm S., Enomoto S. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 2. P. 669.
8. Пейнгер П., Коулмен М., Кюниг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Применение к полимерным материалам. М., 1986. С. 426.
9. Глазковский Ю. В., Згаевский В. Э., Ручинский С. П., Бонарджиев Н. Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 432.
10. Monteiro E. C., Mano E. B. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 533.
11. Harrison M. D., Morgan P. H., Park G. S. // Europ. Polymer J. 1972. V. 8. № 6. P. 1361.
12. Baker C., Madams W. F., Preedy I. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. № 6. P. 1041.
13. Takahashi A., Nakamura T., Kagava I. // Polymer J. 1972. V. 3. № 2. P. 207.
14. Манделькерн Л. М. Кристаллизация полимеров. М., 1966. 335 с.
15. Глазковский Ю. В., Малышев И. П. // III Симп. по хим. волокнам. Т. I. Калинин, 1981. С. 100.
16. Krimm S., Folt V. L., Shipman J. J. // J. Polymer Sci. B. 1964. V. 2. № 11. P. 1009.
17. Ginsburg B., Siromyatnikova T., Frenkel S. // Polymer Bull. 1985. V. 13. № 3. P. 139.
18. Нельсон К. В., Березкина А. П., Курлянд С. К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1475.
19. Борт Д. Н., Овчинников Ю. В., Рылов Е. Е. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 6. С. 935.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22.IV.1986

**REGULARITIES OF PHASE AND CONFORMATIONAL TRANSITIONS  
IN POLYVINYL CHLORIDE—METHYL-ETHYL KETONE SYSTEM**

**Chalykh A. Ye., Sapozhnikova I. N., Bulgakova R. A., Sokolova N. P.**

**S u m m a r y**

The phase and structure-conformational states of the PVC—MEK system have been studied in the wide concentrations range by methods of study of optical density in the visible region of the spectrum and of optical density of absorption bands in the IR-region. The system is characterized by the crystalline equilibrium with formation of molecular complexes in solution. Two types of gels formed in conditions of displacement of chemical equilibria after solvent evaporation have been discovered. Dissolution of PVC is accompanied by the fracture of the supermolecular structure of one type and by formation of the new structure as a result of stabilization of nonequilibrium conformations of PVC at MEK solvatation.