

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. А. КАРГИН и Ю. М. МАЛИНСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДОВ
ПОЛИХЛОРВИНИЛА**

Характерным механическим свойством многих высокомолекулярных веществ является высокоэластичность. Как известно, возможность проявления высокоэластичности обусловливается гибкостью макромолекул.

В работе одного из авторов и Т. И. Соголовой ⁽¹⁾ было показано, что гибкость полиизобутилена — типичного каучукоподобного вещества — может быть оценена по зависимости величины температурной области существования высокоэластичности от молекулярного веса полимера.

Представляло интерес установить возможность оценки гибкости молекул жестких пластмасс с помощью изучения деформируемости полимера в широком интервале температур, а также экспериментально проследить картину возникновения и развития высокоэластических свойств при переходе от низкомолекулярного вещества к высокомолекулярному.

В качестве объектов исследования были избраны полихлорвинил (ПХВ) и полистирол, как имеющие большое техническое значение легко доступные термопластичные полимеры, у которых можно было ожидать значительного внутримолекулярного взаимодействия*.

Механическое поведение полимеров изучалось нами с помощью описанных ранее ⁽¹⁾ динамометрических весов. Исследуемый образец, спрессованный в таблетку, деформировался давлением 0,42 кг/см². Измерялась величина деформации, развивавшейся за 10 сек., после чего нагрузка снималась.

Исследовались образцы ПХВ эмульсионной полимеризации, их фракции и фракции продукта жидкофазной каталитической полимеризации хлорвинила в растворе. Молекулярные веса образцов, приведенные в табл. 1, определялись вискозиметрически.

На рис. 1 представлена серия кривых зависимости деформации от температуры для ПХВ различных молекулярных весов.

С ростом степени полимеризации, начиная от низших полимергомологов, растет и температура стеклования t_g . Низшие полимергомологи совершенно не проявляют высокоэластических свойств, переходя при нагревании непосредственно из стеклообразного в вязко-текучее

Таблица 1

Номер образца	Мол. вес <i>M</i>	Номер образца	Мол. вес <i>M</i>
1	71 900	7	12 500
2	55 600	8	4 370
3	50 000	9	3 750
4	40 600	10	2 600
5	28 800	11	1 870
6	19 100	12	1 250

* Результаты исследования полистирола см. в сообщении ⁽²⁾.

состояние. Область ошутимого течения появляется через 6—8° после первых признаков размягчения.

При дальнейшем удлинении молекул полимера рост t_g постепенно замедляется. Начиная от некоторой степени полимеризации, появляются, пока еще в зародышевой форме, высокоэластические свойства. Область течения у этих образцов (№№ 8 и 9) отодвинута от начала размягчения на 15—20° и некоторая часть деформации в промежуточной температурной области обратима. Температурная зависимость деформации в этой промежуточной области ошутима меньше, чем в области течения.

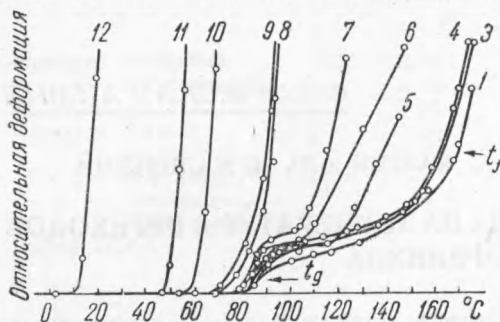


Рис. 1. Зависимость деформации ПВХ от температуры и молекулярного веса (числа у кривых на рис. 1 и 2 указывают номер образца)

Наконец, высшие члены полимергомологического ряда имеют неизменную (в пределах ошибки опыта) температуру стеклования. Температура появления текучести t_f продолжает и в этой области молекулярных весов расти с удлинением молекулы. Рост t_f

при неизменном t_g приводит к появлению и, при увеличении степени полимеризации, к расширению области высокоэластического состояния. На кривых деформация — температура обнаруживается почти горизонтальная или с относительно небольшим наклоном площадка, протяженность которой увеличивается с переходом к более высокомолекулярным продуктам.

На угол наклона площадки высокоэластичности, а также на резкость перехода из высокоэластичного состояния в вязко-текучее большое влияние оказывает степень полидисперсности образца. Это видно из сравнения кривой деформация — температура образца № 2 (см. рис 2), в котором содержалось 23,3% ацетонорастворимой фракции, с кривыми фракционированных образцов №№ 5 и 7.

Таким образом, по мере удлинения молекулы ПВХ наблюдается переход от картины деформации низкомолекулярного стекла к картине деформации полимерного, высокоэластичного тела. Молекулы низших полимергомологов из-за своей небольшой длины являются жесткими, соответственно эти вещества не проявляют высокоэластичности. С удлинением молекулы начинает наблюдаться ее гибкость, соответственно проявляется высокоэластичная деформация, при которой макромолекулы, изгибаясь, уже деформируются, но не текут.

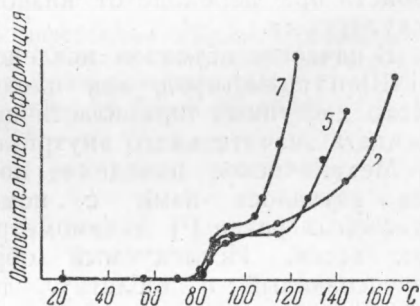


Рис. 2. Влияние полидисперсности образца на характер деформационной кривой

при неизменном t_g приводит к появлению и, при увеличении степени полимеризации, к расширению области высокоэластического состояния. На кривых деформация — температура обнаруживается почти горизонтальная или с относительно небольшим наклоном площадка, протяженность которой увеличивается с переходом к более высокомолекулярным продуктам.

На рис. 3 изображена зависимость t_g и t_f от логарифма средней степени полимеризации n . Наблюдающаяся зависимость t_g от длины молекулы может быть объяснена с помощью представления о молекуле линейного полимера как о совокупности сегментов. При рассмотрении деформационных процессов сегментом мы называем минимальный отрезок молекулы, в котором может наблюдаться ее гибкость. Полимер,

молекулы которого по длине равны сегменту, будет в минимальной степени проявлять высокоэластические свойства. Величина сегмента определяется, главным образом, внутримолекулярным взаимодействием и является мерой гибкости, но зависит и от таких внешних факторов, как температура и условия деформации, в соответствии с известной релаксационной картиной деформации полимеров (3-6).

Следует, однако, указать, что представление о цепной молекуле как о совокупности сегментов является лишь эквивалентным представлением. В действительности, молекула линейного полимера является непрерывной системой связанных между собой звеньев.

Когда молекула меньше сегмента, то деформируемость вещества определяется способностью к перемещению всей молекулы в целом. Ясно, что с удлинением молекулы эта способность постепенно уменьшается, соответственно повышается и t_g — та температура, при которой некоторая деформация вещества может быть впервые получена в данных условиях. При относительно небольших степенях полимеризации молекула не деформируема, t_f отделено от t_g сравнительно небольшой областью перехода, наличие которой обусловлено неупорядоченным строением аморфного вещества; деформация при t_f отличается от деформации при t_g только величиной, но не обратимостью.

Когда молекула полимера, по меньшей мере, в несколько раз больше сегмента, то появляющаяся при нагревании стеклообразного вещества деформируемость определяется уже не перемещением всей молекулы в целом, а перемещением лишь ее сегментов. Соответственно и t_g зависит теперь уже только от подвижности сегментов. Так как энергия активации перемещения сегментов, определяющая в данных условиях его подвижность, практически не зависит от длины молекулы (2), то ясно, что и t_g полимера, растущее вначале с повышением его молекулярного веса, остановится при некоторой степени полимеризации и в дальнейшем практически не будет зависеть от длины молекулы.

Если бы на поведение сегмента абсолютно не влияла длина молекулы, то график зависимости t_g полимера от его степени полимеризации n (в координатах $t_g - n$) состоял бы из двух прямых, сходящихся под некоторым углом в точке, соответствующей величине сегмента. В действительности, однако, переход от прямой в области быстро растущего t_g (где молекула меньше сегмента) к прямой в области практически неизменного t_g (где молекула значительно больше сегмента) происходит постепенно, внутри более или менее широкой полосы степеней полимеризации. Существование этого переходного участка свидетельствует о неприменимости понятия о сегменте при рассмотрении подвижности молекул, близких по величине к сегменту.

Из рис. 1 и 3 можно сделать вывод, что при режиме наших измерений сегмент молекулы полихлорвинила состоит из 60—80 мономерных звеньев. Отсюда следует, что молекулы полихлорвинила в полимере обладают значительной жесткостью, обусловленной, по всей вероятности, взаимодействием полярных атомов Cl, создающим относительно высокие потенциальные барьеры, препятствующие свободному вращению звеньев, и что, в условиях наших опытов, корреляция взаимного расположения и ориентировки звеньев в молекуле полихлорвинила простирается на расстояние порядка сотни звеньев.

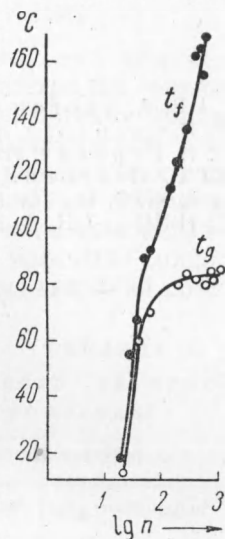


Рис. 3. Зависимость t_g и t_f полихлорвинила от степени полимеризации n

Кривая изменения t_f полихлорвинила с ростом его степени полимеризации (рис. 3) может быть разделена на два участка. В области степеней полимеризации меньше 60 t_f быстро растет вместе с t_g . При n больше 60 t_f растет с удлинением молекулы несколько медленнее.

Из рис. 3 видно, что возрастание t_f ПВХ с увеличением длины молекулы дает возможность оценивать средний молекулярный вес \bar{M} полихлорвинила с помощью определения его t_f .

В заключение авторы выражают благодарность Г. Л. Слонимскому за постоянное участие в обсуждении результатов работы.

Поступило
1 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ЖФХ, **23**, 530 (1949). ² В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ЖФХ, **23**, 551 (1949). ³ П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский и Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., 329 (1937). ⁴ А. П. Александров и Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, **9**, 1249 (1939). ⁵ В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, ЖТФ, **11**, 341 (1941). ⁶ В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, ЖФХ, **15**, 1022 (1941). ⁷ В. А. Каргин и Ю. М. Малинский, ДАН, **72**, № 5 (1950).