

УДК 678.01:53:678.743

ПРИЧИНЫ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

А. Л. Гофр, И. П. Яковлев, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг

К настоящему времени опубликован ряд работ по исследованию радикальной полимеризации винилхлорида (ВХ) в среде альдегидов [1—9]. Рентгенографически показано, что образующийся в этих условиях поливинилхлорид (ПВХ) обнаруживает повышенную кристалличность [1, 2, 5]. В результате изучения ПВХ методом ИК-спектроскопии было показано, что для качественной оценки степени кристалличности ПВХ может служить отношение оптических плотностей полос поглощения при 635 и 693  $\text{см}^{-1}$  [1, 2, 4]. Основанием для таких суждений служили следующие данные. Появление полосы 635  $\text{см}^{-1}$  обусловлено наличием длинных синдиотактических сегментов в кристаллической области ПВХ [10]. Полоса 693  $\text{см}^{-1}$  вызвана присутствием синдиотактических или атактических участков цепей в аморфных областях полимера, а также изотактической спиральной структурой [10]. Рост отношения  $D_{635} / D_{693}$  отражает увеличение кристалличности ПВХ, связанное с увеличением доли синдиотактических звеньев в кристаллических областях полимера. В связи с предположением, что кристалличность ПВХ обусловлена стереорегулярным (синдиотактическим) строением полимера [1—3], были выдвинуты гипотезы относительно стереорегулирующего эффекта альдегидов, объясняющие повышенную степень синдиотактичности полимера влиянием растворителя (альдегида). Бови и Тиерс [7] при изучении структуры ПВХ методом ЯМР пришли к выводу, что полимер, полученный в среде масляного альдегида (МА), не обладает повышенной стереорегулярностью. По их мнению, возможной причиной кристалличности указанного полимера является крайне малая разветвленность его макромолекул.

При исследовании полимеризации ВХ в нескольких растворителях Бекман пришел к убеждению, что кристалличность ПВХ определяется только низким молекулярным весом полимера вне зависимости от растворителя, в котором получен ПВХ [9]. Результаты его работы опровергают существование специфического «альдегидного эффекта». Бекман считает, что кристаллический низкомолекулярный ПВХ не обладает повышенной синдиотактичностью. По его мнению, отношение  $D_{635} / D_{693}$  можно рассматривать как меру кристалличности ПВХ, не связанную с синдиотактическим строением полимера.

Результаты последней работы Разуваева с соавт. [11] согласуются с данными Бекмана, однако авторы высказывают предположение, что с понижением коэффициента полимеризации ПВХ происходит повышение синдиотактичности.

В нашей предыдущей работе [8] было описано исследование влияния высокого давления на степень кристалличности ПВХ, получаемого радикальной полимеризацией в среде МА. В этой работе показано, что повы-



пение давления (вплоть до  $10\,000 \text{ кг/см}^2$ ) приводит к сравнительно небольшому увеличению среднего коэффициента полимеризации и к существенному уменьшению степени кристалличности образующегося ПВХ. Этот вывод сделан на основании рентгенографического исследования, а также расчета величины  $D_{635} / D_{693}$ . Были указаны некоторые возможные причины понижения кристалличности с повышением давления, а именно: 1) увеличение доли изотактических звеньев в полимере вследствие различия объемов активированного комплекса для изо- и синдио-присоединения; 2) увеличение доли присоединения «голова к голове».

В настоящей работе сделана попытка получить дополнительные данные о причинах кристалличности низкомолекулярного ПВХ.

### Экспериментальная часть

Методика проведения опытов приведена в работе [8].

ПВХ, полученный при атмосферном давлении и  $4000 \text{ кг/см}^2$  при мольном соотношении  $VX : MA = 1$ , разделяли на 2–3 фракции. Фракционирование проводили из 5%-ного раствора ПВХ в тетрагидрофуране (ТГФ) и циклогексаноне (ЦГ) добавлением метанола при перемешивании при комнатной температуре. Отношения растворитель : осадитель при выделении каждой фракции ПВХ приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Фракционирование ПВХ, полученного в среде МА при мольном соотношении  $VX : MA = 1$**   
(50°, инициатор — динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК) = 0,33 вес. % от VX)

Растворитель	Давление, $\text{кг/см}^2$	Фракция, №	Растворитель — метанол, объемные доли	Выход фракции, вес. %	$\frac{D_{635}}{D_{693}}$	$\bar{P}_n$		
Циклогексанон	Атмосферное	Нефракционированный	—	—	1,95	132*		
					1,95	77*		
					1,95	55*		
	То же	Нефракционированный	1:20	1:20	—	2,83	27	
			1	1:2	43,8	4,34	50	
			2	1:10	18,5	2,31	24	
		» »	Нефракционированный	1:20	1:20	—	2,83	27
				1	1:3	45,6	3,36	43
				2	1:10	10,8	2,29	—
	4000	Нефракционированный	1:20	1:20	—	1,93	35	
1			—	—	—	—		
2		1:7	18,9	1,78	35			
		2	1:20	—	3,0	31		
Тетрагидрофуран	Атмосферное	Нефракционированный	1:20	—	3,0	31		
		1	1:1	54,1	4,32	36		
		2	1:2,5	26,1	3,0	24		
		3	1:10	11,2	1,99	26		
	4000	Нефракционированный	1:20	1:20	—	2,0	40	
			1	1:2	38,1	3,05	45	
		2	1:3,3	11,6	2,12	41		
			3	1:8	2,3	1,8	33	

\* Образцы ПВХ получены при отношении  $MA : VX$ , равном 0,1; 0,2 и 0,4 соответственно.

Выпавший полимер отфильтровывали спустя  $\sim 12$  час., промывали метанолом и сушили в вакууме ( $\sim 1 \text{ мм}$ ) до постоянного веса. Вязкость 1%-ных растворов ПВХ в ЦГ определяли в вискозиметре Уббелоде с «висящим уровнем» при 25°. Молекулярный вес рассчитывали, как в работе [8]. Нефракционированные образцы ПВХ, полученные при атмосферном давлении, при растворении в ТГФ образуют мутные растворы, в ЦГ они образуют также мутные растворы, которые после нагревания при 120° становятся почти прозрачными.

Первые фракции образцов ПВХ, полученных при атмосферном давлении, образуют в ТГФ очень мутные растворы. Эти же образцы после нагревания при 120° в ЦГ