

УДК 678.01:53:678.743

ПРИЧИНЫ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

А. Л. Гоффт, 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 см^{-1} [1, 2, 4]. Основанием для таких суждений служили следующие данные. Появление полосы 635 см^{-1} обусловлено наличием длинных синдиотактических сегментов в кристаллической области ПВХ [10]. Полоса 693 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-

шение давления (вплоть до 10 000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$) 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 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ при мольном соотношении ВХ : МА = 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

ВХ : МА = 1

(50°, инициатор — динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК) = 0,33 вес. % от ВХ)

| Растворитель | Давление, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ | 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 | — | — | 2,83 | 27 | |
| | | | 1 | 1:2 | 43,8 | 4,34 | 50 | |
| | | | 2 | 1:10 | 18,5 | 2,31 | 24 | |
| | | » » | Нефракционированный | 1:20 | — | — | 2,83 | 27 |
| | | | | 1 | 1:3 | 45,6 | 3,36 | 43 |
| | | | | 2 | 1:10 | 10,8 | 2,29 | — |
| | 4000 | Нефракционированный | 1:20 | — | — | 1,93 | 35 | |
| 1 | | | — | — | — | — | | |
| | | 2 | 1:7 | 18,9 | 1,78 | 35 | | |
| | | | | | | | | |
| 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 | — | — | 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 МА : ВХ, равном 0,1; 0,2 и 0,4 соответственно.

Выпавший полимер отфильтровывали спустя ~ 12 час., промывали метанолом и сушили в вакууме (~ 1 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