

ле становятся полностью прозрачными. Более того, растворы этих образцов ПВХ в ЦГ при 120° буреют, что связано с пониженной термостабильностью кристаллического полимера.

Первая фракция ПВХ, полученного при 4000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, при растворении в ТГФ образует слегка мутный раствор; в ЦГ при нагревании до 120° раствор этого полимера становится прозрачным. Вторая и третья фракции ПВХ, полученные как при атмосферном давлении, так и при 4000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, хорошо растворяются в указанных растворителях.

Образцы ПВХ, обнаруживающие пониженную растворимость в ТГФ и ЦГ, обладают повышенной кристаллическостью по данным рентгенографии [8]. Пленки полимеров для ИК-спектроскопического исследования готовили, как в работе [8].

Определение абсолютной степени синдиотактичности проводили согласно методу Гермара с соавт. [12] по ИК-спектрам, вычисляя отношение интенсивностей полос поглощения 1434 и 1428 см^{-1} . Образцы ПВХ растворяли в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле в концентрации 25 г/л, помещали в ячейку толщиной 0,5 мм. Ячейку, состоящую из двух дисков NaCl и свинцовой прокладки, помещали в медную оправу, которую вставляли в стеклянную рубашку. Рубашку с торцов уплотняли резиновыми прокладками, в которые были вмонтированы диски NaCl. Требуемую температуру в рубашке поддерживали с помощью водяного термостата. ИК-спектры снимали при двух температурах ($T_1 = 28^\circ$ и $T_2 = 90^\circ$) на спектрометре UR-10.

Результаты и их обсуждение

Для выяснения причин кристалличности низкомолекулярного ПВХ представлялось целесообразным разделить полимер на несколько фракций. Результаты некоторых таких опытов приведены в табл. 1.

Рассмотрение табл. 1 позволяет сделать следующие заключения: 1) по данным ИК-спектров, кристалличности нефракционированных образцов ПВХ растет при уменьшении коэффициента полимеризации, начиная со значения $\bar{P}_n \approx 50$. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы Бекмана [9]; 2) максимальную кристалличность образцов ПВХ, полученных при атмосферном давлении и 4000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, обнаруживают первые фракции; 3) кристалличность первой фракции ПВХ, полученного при атмосферном давлении, гораздо выше, чем ПВХ, полученного при 4000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$. Этот вывод подтверждается также данными рентгенографического анализа; 4) наиболее кристаллические фракции образцов ПВХ, полученного при атмосферном давлении и 4000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, обладают большим молекулярным весом по сравнению с последующими фракциями.

Таким образом, мы приходим к выводу, что низкомолекулярный ПВХ содержит как аморфную, так и кристаллическую фракции. Молекулярный вес кристаллической фракции невозможно точно определить, так как при фракционировании она выпадает в первую очередь вместе с более высокомолекулярной частью полимера. Нами было обнаружено также, что с понижением среднего молекулярного веса полимера доля кристаллической фракции ПВХ значительно увеличивается. Так, например, у полимера с $\bar{P}_n = 30$ она составляет около 50%, а у полимера с $\bar{P}_n = 55$ доля кристаллической фракции ниже 10%. Можно допустить, что при радикальной полимеризации VX образуются полимеры с одинаковым или, во всяком случае, близким содержанием кристаллической фракции независимо от величины молекулярного веса ПВХ. У высокомолекулярного полимера его низкомолекулярная часть, уходящая в раствор при переосаждении, составляет незначительную долю от общего количества выделенного полимера. По мере понижения среднего молекулярного веса, особенно начиная с $\bar{P}_n = 60-50$, доля низкомолекулярной части, уходящей в раствор, возрастает. Аморфная часть полимера более растворима, чем кристаллическая; следовательно, при выделении ПВХ низкого молекулярного веса путем переосаждения фактически происходит фракционирование, приводящее к обогащению выделенного ПВХ кристаллической частью полимера*.

Наблюдаемое повышение кристалличности ПВХ с понижением среднего молекулярного веса создает впечатление, что кристалличность полиме-

* Так, например, для фракции с $\bar{P}_n = 30$ количество полимера, оставшегося в растворе, приблизительно в 3 раза превышает количество нерастворившегося ПВХ.

ра зависит от его среднего молекулярного веса. В действительности, как это следует из вышеизложенного, при низком молекулярном весе ПВХ появляется возможность более полного выделения кристаллической фракции при осаждении полимера. Высказанные выше соображения хорошо объясняют результаты исследования кристалличности ПВХ, полученного в среде ТГФ при различных соотношениях ТГФ : ВХ.

На рис. 1 приведена зависимость величины D_{635} / D_{693} от мольного отношения ТГФ : ВХ для образцов ПВХ, приготовленных при атмосферном

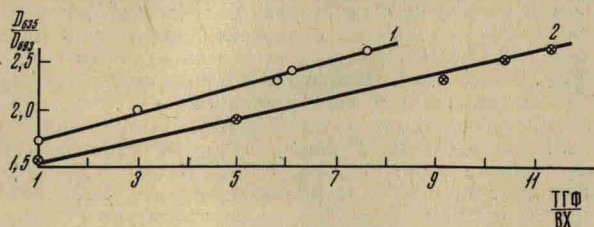


Рис. 1. Зависимость D_{635} / D_{693} от мольного отношения ТГФ : ВХ для ПВХ, полученного при атмосферном давлении (1) и при давлении 4000 кг/см² (2)

давлении и 4000 кг/см² при полимеризации ВХ в ТГФ. Полученные результаты свидетельствуют о линейной зависимости кристалличности ПВХ от величины отношения ТГФ : ВХ и показывают, что под давлением также можно получить кристаллический ПВХ при условии достаточно высокого отношения ТГФ : ВХ. Взаимосвязь между коэффициентом полимеризации и степенью кристалличности ПВХ отображена на рис. 2, откуда следует, что: 1) кристалличность ПВХ возрастает с понижением среднего

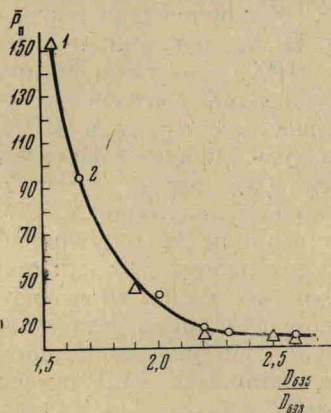


Рис. 2. Зависимость между средним коэффициентом полимеризации (\bar{P}_n) ПВХ и отношением D_{635} / D_{693} для полимера, полученного при давлении 4000 кг/см² (1) и атмосферном давлении (2)

коэффициента полимеризации выделенного ПВХ в согласии с данными Бекмана [9] и Разуваева [11]; 2) существенное увеличение кристалличности происходит при практически одинаковых средних коэффициентах полимеризации ПВХ ($\bar{P}_n = 28-24$). С увеличением отношения ТГФ : ВХ все большая часть низкомолекулярного ПВХ уходит в раствор при переосаждении. Поэтому увеличение кристалличности ПВХ, полученного при высоких значениях ТГФ : ВХ, очевидно, связано главным образом с увеличением доли кристаллической фракции, ответственной за кристалличность полимера в целом. Этот вывод согласуется с результатами, приведенными в табл. 1. Следует отметить, что еще в работе [2], в которой кристалличность также оценивали по значениям D_{635} / D_{693} , была видна подобная зависимость; однако она интерпретировалась с точки зрения гипотезы образования комплексов полимерный радикал — альдегид.

Таким образом, в свете настоящего исследования становятся понятными некоторые ранее не находившие объяснения данные, приведенные в литературе. Так, например, величины D_{635} / D_{693} для ПВХ, полученного в одинаковых условиях (в среде масляного альдегида), существенно различаются (от 2,8 до 4,7 [1—3, 8]). Это, очевидно, связано с тем, что различные авторы при выделении полимера использовали разные количества осадителя. Далее было показано [3], что с увеличением отношения МА : ВХ от 1 до 10 происходит незначительное увеличение кристалличности ПВХ. Последнее об-