

стоятельство можно объяснить тем, что уже при отношении $MA : BX = 1$ выделенный полимер был в значительной степени освобожден от аморфной части ПВХ.

Представляло интерес выяснить, в какой степени стереорегулярна кристаллическая фракция ПВХ, поскольку по этому вопросу в литературе имеются противоречивые мнения. Спектроскопический метод Гермара с соавт. [12] позволяет оценить абсолютную степень синдиотактичности ПВХ; для этого необходимо измерить температурную зависимость величины λ ($\lambda = D_{1434} / D_{1428}$) в ИК-спектрах растворов ПВХ в симметричном тетра-хлорэтано. По мнению Гермара, возможны четыре конформации цепи в ближайшем окружении CH_2 -группы в растворе (рис. 3). Две возможные конформации i_1 и i_2 для изотактической цепи ПВХ энергетически эквивалентны: $i_1 = i_2 = i$. Деформационным колебаниям CH_2 -группы в ИК-спектре соответствует одна полоса 1434 см^{-1} . Две возможные конформации синдиотактической цепи s_1 и s_2 имеют различную энергию (по оценке Фордхэма, потенциальная энергия конформации s_2 на

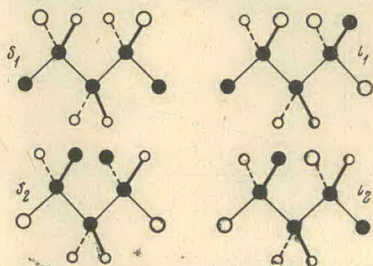


Рис. 3. Часть цепи ПВХ: синдио-присоединение с конформацией s_1 и s_2 и изо-присоединение с конформацией i_1 и i_2

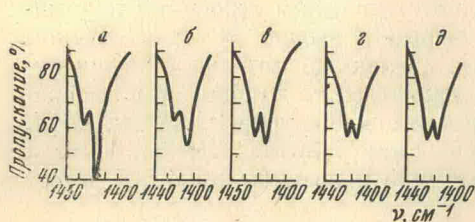


Рис. 4. ИК-спектры растворов ПВХ в области $1400-1440 \text{ см}^{-1}$ для образцов: 4 (а); 2 (б); 1 (в); 5 (г) и 8 (д)

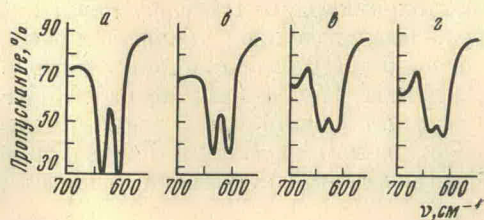


Рис. 5. ИК-спектры пленок ПВХ в области $600-700 \text{ см}^{-1}$ для образцов 4 (а); 2 (б); 1 (в) и 6 (г)

$1,8-2,8 \text{ ккал/моль}$ больше, чем энергия конформации s_1 [13]). Деформационным колебаниям CH_2 -группы соответствуют разные полосы поглощения в ИК-спектре: 1434 см^{-1} для s_2 и 1428 см^{-1} для s_1 . Физический смысл отношения D_{1434} / D_{1428} отражается равенством:

$$\frac{D_{1434}}{D_{1428}} = \frac{N_{s_2} + N_i}{N_{s_1}}, \quad (1)$$

где N_{s_1} , N_{s_2} и N_i — число CH_2 -групп в конформациях s_1 , s_2 и i . Степень синдиотактичности (α) определяется из следующего выражения [12]:

$$\alpha = \frac{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}{1 + \lambda}, \quad (2)$$

где ΔE — разница в энергиях между двумя синдио-конформациями, которая может быть вычислена по уравнению (3) из отношения величин λ_1 и λ_2 , измеренных при T_1 и T_2

$$\frac{\lambda_1 + 1}{\lambda_2 + 1} = \frac{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT_1}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT_2}}} \quad (3)$$

Величины N_{s_1} , N_{s_2} и N_i определяются по формулам.

$$N_{s_1} = \alpha N \frac{e^{\frac{\Delta E}{RT}}}{1 + e^{\frac{\Delta E}{RT}}}; \quad N_{s_2} = \alpha N \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E}{RT}}}; \quad N_i = (1 - \alpha) N,$$

где N — общее число СН₂-звеньев.

Методом Гермара были определены значения α для ПВХ, полученного в среде МА. Прежде чем рассмотреть полученные результаты, обратимся к ИК-спектрам ПВХ. На рис. 4 и 5 приведены спектры ПВХ в областях 1400—1440 см⁻¹ и 600—700 см⁻¹. Как видно из рис. 4 и 5, уменьшению отношения D_{1434}/D_{1428} , которое свидетельствует о повышении синдиотактичности ПВХ, соответствует увеличение соотношения D_{635}/D_{693} , указывающего на возрастание кристалличности ПВХ. Эти иллюстрации наглядно отображают связь кристалличности ПВХ с его синдиотактичностью. Рассчитанные нами величины α приведены в табл. 2.

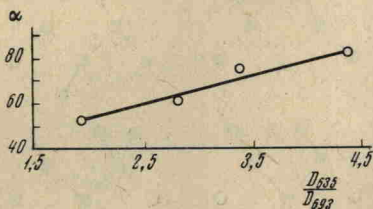


Рис. 6. Зависимость степени синдиотактичности (α) от отношения D_{635}/D_{693}

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что кристалличность низкомолекулярного ПВХ обусловлена синдиотактическим строением полимера. Следовательно, наши данные опровергают вывод об атактическом строении ПВХ, полученного в среде МА, сделанный на основании спектров ЯМР [7, 14]. Это, вероятно, обусловлено тем, что до сих пор в литературе нет единой точки зрения в интерпретации спектров ЯМР для ПВХ. Так, например, Бови и Тиерс [7] на основании данных ЯМР полагают, что полимер, полученный низкотемпературной полимеризацией ВХ, имеет

Таблица 2
Полимеризация ВХ в МА при 50°, ДАК — 0,33% от веса ВХ

| Образец, № | Давление, кг/см ² | МА/ВХ | \bar{P}_n | $\frac{D_{635}}{D_{693}}$ | λ_1 (28°) | λ_2 (90°) | $\frac{\Delta E}{\text{кал/моль}}$ | α , % | s_1 , % | s_2 , % | i , % | |
|------------|------------------------------|-----------|-------------|---------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|-----------|-----------|---------|------|
| 1 | Атмосферное | 0,1 | 132 | 1,95 | 0,90 | 0,94 | 2500 | 53,6 | 52,4 | 1,2 | 46,4 | |
| 2 | | 1,0 | 28 | 2,80 | 0,73 | 0,80 | 1550 | 62,6 | 57,6 | 5,0 | 37,4 | |
| 3 | | 1,0 | 43* | 3,86 | 0,57 | 0,65 | 1000 | 77,0 | 63,8 | 13,2 | 23,0 | |
| 4 | | 1,0 | 50* | 4,34 | 0,52 | 0,61 | 850 | 83,4 | 65,8 | 17,7 | 16,6 | |
| 5 | 2000 | 1,0 | 30 | 2,2 | 0,90 | 0,90 | — | — | — | — | — | |
| 6 | | 4000 | 0,2 | 133 | 1,7 | 1,00 | 1,00 | — | — | — | — | |
| 7 | | 4000 | 1,0 | 45* | 3,0 | 0,74 | 0,76 | 2600 | 58,4 | 57,4 | 1,0 | 41,6 |
| 8 | | 10 000 ** | 1,0 | 53 | 1,7 | 1,00 | 1,00 | — | — | — | — | |

* Первые фракции образцов ПВХ (см. табл. 1). ** Полимеризацию ВХ при 10 000 кг/см² проводили без добавления ДАК.

нерегулярное строение, тогда как в работах [12, 15] с помощью того же метода доказывается, что образующийся в этих условиях ПВХ содержит повышенное количество синдиотактических звеньев. Следует отметить, что результаты последних работ, полученные методом ЯМР [12, 15], согласуются с данными ИК-спектроскопии [12, 16].

Из данных табл. 2 следует также, что степень синдиотактичности и кристалличности возрастает с понижением среднего молекулярного веса для нефракционированных образцов ПВХ.