

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  $\lambda$  ( $\lambda = D_{1434} / D_{1428}$ ) в ИК-спектрах растворов ПВХ в симметричном тетрахлорэтано. 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  $1434 \text{ см}^{-1}$ . Две возможные конформации синдиотактической цепи  $s_1$  и  $s_2$  имеют различную энергию (по оценке Фордхэма, потенциальная энергия конформации  $s_2$  на

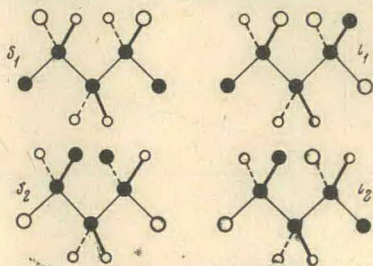


Рис. 3. Часть цепи ПВХ: синдио-присоединение с конформацией  $s_1$  и  $s_2$  и изо-присоединение с конформацией  $i_1$  и  $i_2$

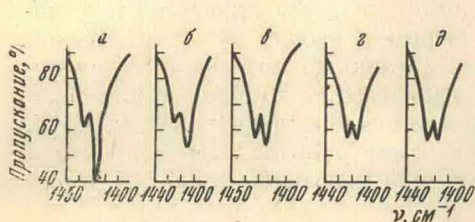


Рис. 4. ИК-спектры растворов ПВХ в области  $1400-1440 \text{ см}^{-1}$  для образцов: 4 (а); 2 (б); 1 (в); 5 (г) и 8 (д)

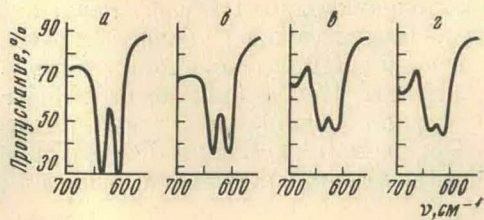


Рис. 5. ИК-спектры пленок ПВХ в области  $600-700 \text{ см}^{-1}$  для образцов 4 (а); 2 (б); 1 (в) и 6 (г)

$1,8-2,8 \text{ ккал/моль}$  больше, чем энергия конформации  $s_1$  [13]). Деформационным колебаниям  $CH_2$ -группы соответствуют разные полосы поглощения в ИК-спектре:  $1434 \text{ см}^{-1}$  для  $s_2$  и  $1428 \text{ см}^{-1}$  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 ( $\alpha$ ) определяется из следующего выражения [12]:

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

где  $\Delta E$  — разница в энергиях между двумя синдио-конформациями, которая может быть вычислена по уравнению (3) из отношения величин  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , 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 СН<sub>2</sub>-звеньев.

Методом Гермара были определены значения  $\alpha$  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<sup>-1</sup> и 600—700 см<sup>-1</sup>. 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  $\alpha$  приведены в табл. 2.

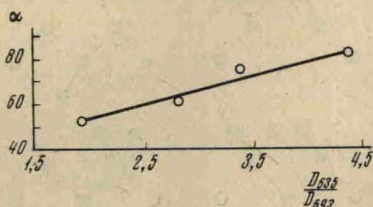


Рис. 6. Зависимость степени синдиотактичности ( $\alpha$ ) от отношения  $D_{635}/D_{693}$

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 <sup>2</sup>	МА/ВХ	$\bar{P}_n$	$\frac{D_{635}}{D_{693}}$	$\lambda_1$ (28°)	$\lambda_2$ (80°)	$\frac{\Delta E_i}{kcal/mol}$	$\alpha$ , %	$s_1$ , %	$s_2$ , %	$i$ , %	
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/см<sup>2</sup> 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.