

В исследованном нами интервале значений  $D_{635}/D_{693}$  от 1,95 до 4,34 для ПВХ, полученного в МА при атмосферном давлении, обнаружена линейная зависимость между  $\alpha$  и  $D_{635}/D_{693}$  (рис. 6), которая может служить в качестве нормировочного графика для оценки величины  $\alpha$  по  $D_{635}/D_{693}$ .

Особый интерес представляет вопрос о влиянии давления на кристалличность и стереорегулярность ПВХ. В табл. 3 приведены данные о влиянии давления на кристалличность ПВХ.

Таблица 3

Полимеризация ВХ в МА при МА : ВХ = 1 при 50°,  
ДАК — 0,33 вес. % от ВХ

Давление, кг/см <sup>2</sup>	$\frac{D_{635}}{D_{693}}$	$\bar{P}_{II}$		Константа передачи цепи ( $C_{II}$ ) через МА при полимеризации ВХ [17]
		экспериментальное	вычисленное по $C_{II}$	
Атмосферное	2,8±0,1	28±3	17	5800
2000	2,2±0,1	30±1	24	4200
4000	2,0±0,1	35±5	29	3500

Из данных табл. 3 видно, что повышение давления от атмосферного до 4000 кг/см<sup>2</sup> приводит к существенному понижению кристалличности полимера. Причина столь сильного понижения степени кристалличности полимера заключается главным образом в том, что по мере повышения давления доля аморфной части ПВХ, уходящей в раствор при осаждении полимера, значительно понижается за счет увеличения его среднего молекулярного веса. Этот вывод основывается на сравнении экспериментально определенных  $\bar{P}_{II}$  (по величине вязкости) полимера с вычисленными по найденным нами значениям константы передачи цепи ( $C_{II}$ ) через МА.

Помимо указанной причины, понижение кристалличности ПВХ с повышением давления может быть также связано с увеличением доли изотактических звеньев в полимере вследствие различия объемов активированного комплекса для изо- и синдио-присоединений, как и в случае полимеризации метилметакрилата и пропилена [18—20]. Можно было полагать, что применение метода Гермара даст возможность количественно определить степень синдиотактичности для полимеров, полученных при высоких давлениях. Однако в этом случае нельзя рассчитать величину  $\alpha$ . Отношение  $\lambda_1 + 1/\lambda_2 + 1$  для образцов ПВХ, полученных при высоких давлениях, равно единице, что отвечает большому значению  $\Delta E$ . (Так, например, при  $E = 5$  ккал/моль правая часть уравнения (3) отличается от единицы всего на  $7 \cdot 10^{-4}$ ). В этом случае  $N_{s_2} + N_i = N_{s_1}$ , т. е. 50% всех звеньев ПВХ имеют синдиотактическое строение с конформацией  $s_1$ . Другие 50% звеньев распределяются между  $s_2$ - и  $i$ -конформациями. Атактические низкокристаллические образцы ПВХ, полученные при атмосферном давлении, содержат конформацию  $s_2$  в количестве  $\sim 1\%$ , вследствие высокой разницы в  $\Delta E$  для  $s_1$ - и  $s_2$ -конформаций. Можно считать, что атактические низкокристаллические образцы ПВХ, полученные при высоких давлениях и имеющие высокое значение  $\Delta E$ , также содержат конформацию  $s_2$  в количестве, не превышающем  $\sim 1\%$ . Следовательно, в ПВХ, полученном при высоких давлениях, содержится повышенное количество изо-звеньев. Дейст-

Таблица 4

Влияние давления на кристалличность ПВХ

Давление, кг/см <sup>2</sup>	$\bar{P}_{II}$	$\frac{D_{635}}{D_{693}}$
Атмосферное	55	1,95
10 000	55	1,7
Атмосферное	132	1,95
4000	133	1,7

вительно, как видно из табл. 2, кристаллическая фракция ПВХ, полученного при  $4000 \text{ кг/см}^2$  (образец 7), содержит 1%  $s_2$ -конформации. Более того, сравнение этой фракции с полимером повышенной кристалличности, полученным при атмосферном давлении (образец 2), свидетельствует, что при одинаковом количестве конформации  $s_1$  полимер, полученный при  $4000 \text{ кг/см}^2$ , содержит на 4% больше изотактических звеньев.

Для оценки влияния давления на кристалличность ПВХ необходимо сравнить образцы полимера с одинаковыми и достаточно большими значениями  $P_{11}$ , чтобы исключить эффект фракционирования при выделении полимера (табл. 4).

Как видно из приведенных данных, повышение давления при радикальной полимеризации ВХ приводит к небольшому понижению кристалличности ПВХ, что связано, очевидно, с некоторым уменьшением доли синдиотактических звеньев.

Наконец, следует отметить, что определенную роль в понижении кристалличности ПВХ, полученного при высоких давлениях, может играть увеличение доли присоединения «голова к голове». Так, например, при полимеризации винилацетата нами было показано, что повышение давления до  $6000 \text{ кг/см}^2$  приводит к увеличению доли присоединения «голова к голове» на 22 отн. % [21].

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. А. Жарову за ценные советы при обсуждении работы.

### Выводы

1. Изучено образование кристаллического низкомолекулярного поливинилхлорида при радикальной полимеризации в масляном альдегиде и тетрагидрофуране при атмосферном и высоком давлениях. Найдено, что в указанных условиях происходит увеличение доли кристаллической фракции по мере уменьшения молекулярного веса полимера. Показано, что при выделении низкомолекулярного ПВХ путем переосаждения, в результате большей растворимости аморфной части полимера по сравнению с кристаллической, происходит фракционирование, приводящее к обогащению выделенного полимера кристаллической частью.

2. По данным ИК-спектроскопии, кристалличность низкомолекулярного ПВХ обусловлена преобладанием синдиотактических звеньев в полимере.

3. Уменьшение кристалличности (и синдиотактичности) ПВХ с повышением давления связано не только с увеличением молекулярного веса, приводящим к понижению доли кристаллической части выделяемого полимера, но, по-видимому, также с большим объемом переходного состояния при синдиоприсоединении.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского

Поступила в редакцию  
12 IV 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Burleigh, J. Amer. Chem. Soc., 82, 749, 1960.
2. I. Rosen, P. H. Burleigh, I. F. Gillespie, J. Polymer Sci., 54, 31, 1961.
3. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Ю. А. Сангалов, Д. Н. Борт, Докл. АН СССР, 143, 1116, 1962.
4. M. Imoto, K. Takemoto, Y. Nakai, Makromolekul. Chem., 48, 80, 1961.
5. Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов, Ж. структ. химии, 2, 615, 1961.
6. К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 4, 383, 1962.
7. F. A. Vevey, G. V. D. Tiers, Chem. and Chem. Industry, 1962, 1826.
8. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, А. Л. Гофф, Высокомолек. соед., А9, 803, 1967.
9. O. C. Vöckman, J. Polymer Sci., A3, 3399, 1965.
10. S. Krimm, SPE Journal, 1959, 759.
11. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Светозарский, Э. Г. Померанцева, Докл. АН СССР, 170, 1092, 1966.