

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том XI A

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

Vysokomol. Soedin., Ser. A, 11, 1309 (1969)

Goff, A.L.

6

МОСКВА · 1969

УДК 678.01:53:678.743

ПРИЧИНЫ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

А. Л. Гофф, 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

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, кристалличность 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

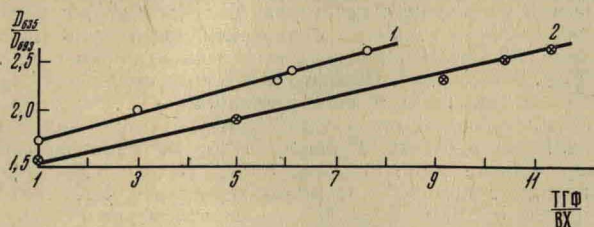


Рис. 1. Зависимость D_{635} / D_{693} от мольного отношения ТГФ : ВХ для ПВХ, полученного при атмосферном давлении (1) и при давлении 4000 кг/см² (2)

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 изображена на рис. 2, откуда следует, что: 1) кристалличность ПВХ возрастает с понижением среднего

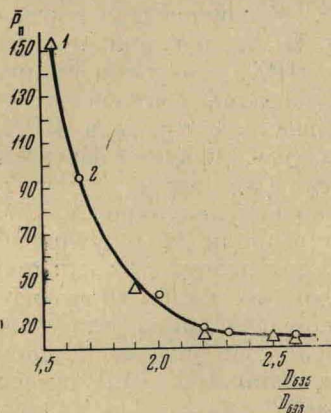


Рис. 2. Зависимость между средним коэффициентом полимеризации (\bar{P}_n) ПВХ и отношением D_{635} / D_{693} для полимера, полученного при давлении 4000 кг/см² (1) и атмосферном давлении (2)

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 пересаживании. 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-

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 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 см^{-1} . Две возможные конформации синдиотактической цепи s_1 и s_2 имеют различную энергию (по оценке Фордхэма, потенциальная энергия конформации s_2 на

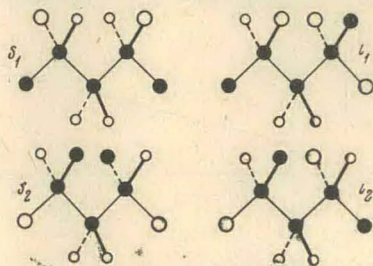


Рис. 3. Часть цепи ПВХ: синдио-присоединение с конформацией s_1 и s_2 и изо-присоединение с конформацией i_1 и i_2

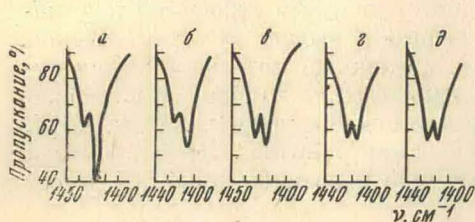


Рис. 4. ИК-спектры растворов ПВХ в области $1400-1440 \text{ см}^{-1}$ для образцов: 4 (а); 2 (б); 1 (в); 5 (г) и 8 (д)

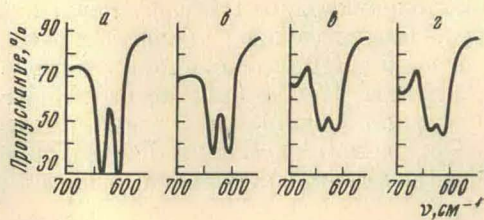


Рис. 5. ИК-спектры пленок ПВХ в области $600-700 \text{ см}^{-1}$ для образцов 4 (а); 2 (б); 1 (в) и 6 (г)

$1,8-2,8 \text{ ккал/моль}$ 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.

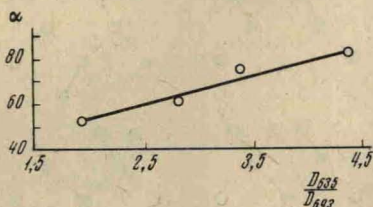


Рис. 6. Зависимость степени синдиотактичности (α) от отношения D_{635}/D_{693}

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 (80°)	$\frac{\Delta E_i}{kcal/mol}$	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.

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 α и D_{635}/D_{693} (рис. 6), которая может служить в качестве нормировочного графика для оценки величины α 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 ²	$\frac{D_{635}}{D_{693}}$	\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/см² 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 α . Отношение $\lambda_1 + 1/\lambda_2 + 1$ для образцов ПВХ, полученных при высоких давлениях, равно единице, что отвечает большому значению ΔE . (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 ΔE для s_1 - и s_2 -конформаций. Можно считать, что атактические низкокристаллические образцы ПВХ, полученные при высоких давлениях и имеющие высокое значение ΔE , 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 ²	\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 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 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 \bar{P}_n , 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 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 синдио-присоединении.

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. Böckman, 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.

12. H. Gernar, K. H. Hellwege, U. Johnsen, Makromolek. Chem., 60, 106, 1963.
13. J. W. L. Fordham, J. Polymer Sci., 39, 321, 1959.
14. W. C. Tincher, Makromolek. Chem., 85, 20, 1965.
15. G. Telamini, G. Vidotto, Makromolek. Chem., 100, 48, 1967.
16. A. Nakajama, H. Hamada, S. Hayashi, Makromolek. Chem., 95, 40, 1966.
17. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, А. Л. Гофф, В. Н. Загорбинина, Высокомолек. соед., A11, 777, 1969.
18. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, А. А. Щетинин, Высокомолек. соед., 2, 1782, 1960.
19. C. Walling, D. D. Tanner, J. Polymer Sci., A1, 2271, 1963.
20. А. А. Жаров, Ю. В. Киссин, О. Н. Пирогов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 6, 962, 1964.
21. А. Л. Гофф, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, Докл. АН СССР, 176, 1302, 1967.

REASONS OF CRYSTALLINITY OF LOW MOLECULAR POLYVINYLCHLORIDE

A. L. Goff, I. P. Yakovlev, V. M. Zhulin, M. G. Gontkberg

Summary

Rising of crystalline low molecular polyvinylchloride (PVC) at radical vinylchloride polymerization in butyraldehyde and tetrahydrofuran at atmospheric and high pressure (50° C) has been studied. Crystallinity is increased for polymers of lower molecular weight. Reprecipitation of low molecular PVC results in fractionation enriching separated PVC with crystalline fraction due to higher solubility of amorphous fraction. On data of infrared spectroscopy crystallinity is due to preponderance of syndiotactic units. Decrease of PVC crystallinity with pressure is related to increase of PVC molecular weight and also probably to bigger volume of transition complex for syndio-addition