

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

В. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт

Открытие новых способов полимеризации олефинов позволило впервые получить и изучить свойства ряда полимеров, обладающих регулярным строением цепей и способных, в связи с этим, легко кристаллизоваться [1—5].

Недавно [6] стало известно о получении кристаллического поливинилхлорида в среде тетрагидрофурана в присутствии гетерогенной каталитической системы, состоящей из смеси триизобутилалюминия и треххлористого ванадия при 30°. Отмечалось, что поливинилхлорид, имеющий кристаллического типа картину дифракции рентгеновских лучей, можно получить в присутствии триэтилалюминия, эфира и соединений ванадия. Фракция поливинилхлорида, переосажденная из кипящего циклогексана метиловым спиртом, имела удельную вязкость 0,15 (раствор в циклогексаноне при 135°) и по анализу содержала 54,9% хлора.

Нами получен кристаллический поливинилхлорид в присутствии обычной гетерогенной каталитической системы, состоящей из смеси триалкилалюминия и треххлористого титана в среде насыщенных углеводородов с некоторыми комплексообразующими добавками (серный эфир, диоксан, амины), которые, очевидно, способствуют образованию более устойчивых комплексов, содержащих атомы кислорода или азота на каталитической твердой поверхности. Опыты проводили при 45—70° в металлических реакторах емкостью 4 л, снабженных мешалкой (180 об/мин) и терmostатирующей рубашкой [7].

Результаты некоторых типичных опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Полимеризация хлористого винила в присутствии металлоорганических комплексов

Хлористый винил, г	Растворитель, (г)	Комплексообразующая добавка (г)	Количество треххлористого титана, г	Количество триэтилалюминия, г	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, г	Цвет продукта до перекристаллизации
400	н-Гептан(70)	Этиловый эфир (430)	1,7	2,7	45 и 70	6 13	2,5	Черный
452	Бензин (306)	Диэтиловый эфир (194)	45,2	68,0	45 и 70	18 22	268	Серый
452	Бензин (306)	Дифениламин (4)	45,2	68,0	45 и 70	18 22	230	Розовый
452	н-Гептан(306)	Дифениламин (4)	45,2	68,0	45 и 70	18 22	185	Кофейный
452	Бензин (306)	Триэтиламин (2,5)	45,2	68,0	45 и 70	18 22	55	Кофейный
452	Бензин (306)	—	45,2	68,0	45 и 70	18 22	69	Серо-зеленый

Каждый раз полимер был получен в виде мелкодисперсного порошка, содержащего не растворимую в циклогексаноне фракцию; полимер содержал 53—54% хлора. Окраска порошка зависела, очевидно, от характе-

ра комплекса, образующегося при смешении эфира или амина с треххлористым титаном и триэтилалюминием. Первоначальное предположение о возможном протекании реакции дегидрохлорирования параллельно с процессом стереоспецифического синтеза полимеров под действием металлов, катализирующих эту реакцию, не подтвердилось, поскольку в маточном растворе и сдувочных газах HCl обнаружен не был. Ввиду того, что известными методами отмыки не удалось избежать окраски полимера и получить его в достаточной степени очищенным, а также ввиду наличия нерастворимой фракции, экстракцией циклогексаноном и осаждением растворенного полимера добавлением метилового спирта была выделена фракция поливинилхлорида, имеющая постоянную (0,09—0,11) характеристическую вязкость (в циклогексаноне при 20°), независимую от состава катализитической системы и по анализу содержащую 55,58% хлора (теоретически 56,8%).

Полученный поливинилхлорид обладал достаточно высокой температурой разложения (порядка 180—190° по конго красному), на 30—40° выше его температуры плавления (135—150°). Таким образом, полимер в расплавленном состоянии способен определенное время сохранять свою структуру без каких-либо химических превращений. Его термостабиль-

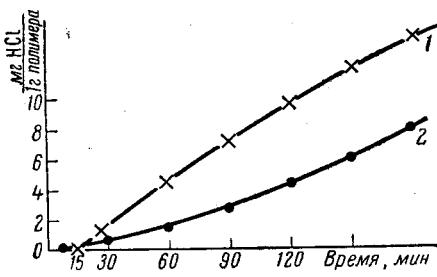


Рис. 1

Рис. 1. Дегидрохлорирование поливинилхлорида:
1 — кристаллический полимер; 2 — производственный образец

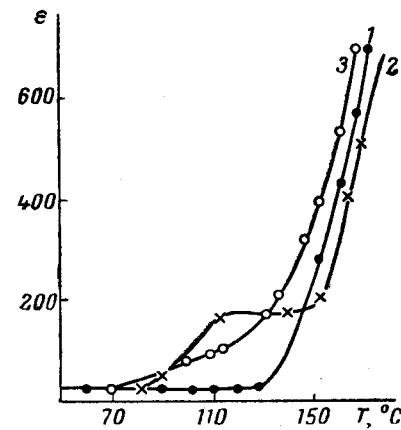


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые:

1 — кристаллический полимер; 2 — аморфизованный полимер; 3 — производственный образец

ность оказалась в два раза выше термостабильности производственного образца (15 мин. против 7), что видно из рис. 1 (кинетику дегидрохлорирования поливинилхлорида снимали при 175° в атмосфере воздуха).

Следует отметить, однако, что скорость дегидрохлорирования этого образца была выше скорости дегидрохлорирования обычного производственного полимера, полученного методом радикальной полимеризации. Это явление могло быть следствием как различия в структуре полимерной цепи, так и наличия в исследованном поливинилхлориде следов соединений металлов, участвующих в стереосинтезе полимера и катализирующих реакцию дегидрохлорирования.

Выделенный поливинилхлорид был подвергнут термомеханическим испытаниям на динамометрических весах Каргина. Образцы готовили в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 5 мм путем прессования на лабораторном прессе.

Результаты термомеханических испытаний представлены на рис. 2. По оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — величины деформаций таблетки под действием постоянной нагрузки. Термомеханическая кривая 1 характерна для кристаллического полимера и отличается

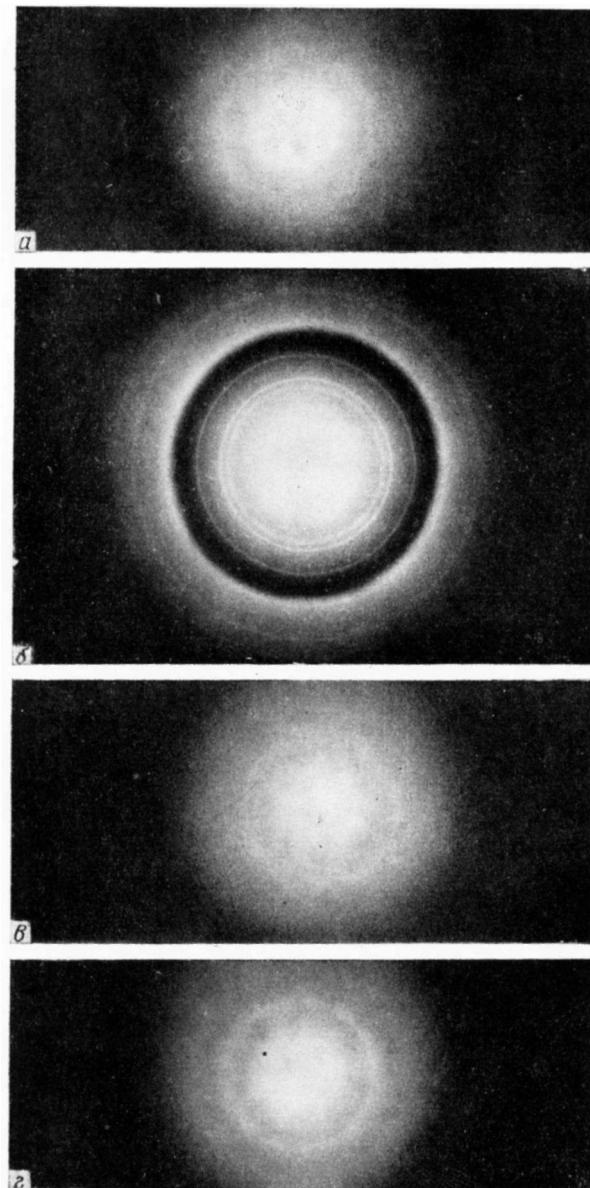


Рис. 3. Электронограммы поливинилхлорида:
а — кристаллический аморфизованный; б — кристаллический, прогретый 2,5 часа при 135° ; в — производственный образец, не прогретый; г — то же, прогретый 2,5 часа при 135°

ется от производственного образца поливинилхлорида (кривая 3), полученного обычным методом радикальной полимеризации. Исследованный образец оставался практически недеформируемым в условиях опыта и лишь в узком интервале температур порядка 135° плавился и переходил в вязко-текучее состояние. При температуре порядка 80° намечался переход в высокоэластическое состояние, резче заметный у аморфизированного образца (кривая 2). Этот образец, подобно аморфному (кривая 3), переходил в высокоэластическое состояние практически при одной и той же температуре стеклования, однако не имел растянутой области размягчения, а плавился в узком интервале температур.

На основании результатов термомеханических испытаний можно сделать вывод, что выделенный поливинилхлорид представляет собой новый пример (наряду с изотактическим полистиролом и полиэтилентерефталатом) кристаллизующегося пластика, область стеклования которого лежит выше комнатных температур.

Способность исследованного поливинилхлорида к кристаллизации при прогреве выше температуры стеклования подтверждена электронографическим исследованием. Электронограммы (рис. 3) получены по методу прохождения электронного пучка через образец. Пленки поливинилхлорида готовили при комнатной температуре на коллоксилиновой подложке из раствора полимера в циклогексаноне путем испарения растворителя с поверхности воды.

Электронограмма аморфизованной пленки (рис. 3, а) имела вид трех размытых колец, максимумы очернения которых соответствовали следующим межплоскостным расстояниям: 1 — $5,27 \text{ \AA}$; 2 — $3,65 \text{ \AA}$; 3 — $2,31 \text{ \AA}$. Эта же пленка, прогретая 2,5 часа при 135° и медленно охлажденная в термостате до комнатной температуры, дала дифракционную картину в виде 10 четких колец с $d = 5,27, 5,08, 4,63, 3,65, 2,85, 2,31, 2,26, 2,06, 1,83$ и $1,69 \text{ \AA}$ (рис. 3, б). Для сравнения степени упорядоченности полученного нами поливинилхлорида с обычным с последнего тоже были получены дифракционные картины, аналогичные получавшимся ранее в работе [9]. На рис. 3, в и г соответственно приведены электронограммы пленки обычного поливинилхлорида, полученной при комнатной температуре, и той же самой пленки, прогретой в течение 2,5 час. при 135° и медленно охлажденной в термостате до комнатной температуры. Как видно из рис. 3, а и в, электронограмма непрогретой аморфной пленки имеет рефлексы, соответствующие тем же межплоскостным расстояниям, что и в случае аморфизированной пленки кристаллического поливинилхлорида, но с менее резкими границами.

На электронограмме обычного поливинилхлорида, прогретого при 135° (рис. 3, г), можно отметить четыре нерезких кольца с $d = 5,27, 4,63, 3,65$ и $2,31 \text{ \AA}$. На электронограмме кристаллического поливинилхлорида эти рефлексы становятся значительно более резкими (рис. 3, б), и, как отмечено выше, появляются новые рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям $5,08, 2,85, 2,26, 2,06, 1,83$ и $1,69 \text{ \AA}$. Это указывает на возникновение в структуре исследуемого полимера новых элементов упорядоченности благодаря кристаллизации, происходящей в образце. Способность полимера к кристаллизации обусловлена, по-видимому, высокой регулярностью его цепей в смысле правильности чередования асимметрических атомов углерода вдоль цепи.

Совпадение четырех рефлексов, появляющихся на электронограмме производственного образца поливинилхлорида, с четырьмя из десяти рефлексов, проявляющимися на исследованном кристаллизованном образце, указывает на то, что структура аморфного полимера, полученного методами радикальной полимеризации, содержит элементы упорядоченности, повторяющиеся в кристаллизованном образце. Подобное наблюдение может быть легко истолковано на основе модели строения кристаллических и аморфных полимеров, предложенной Каргинским, Китайгородским и Сло-

нимским [8]. Согласно этой модели, кристаллический и аморфный полимер построены из пачек параллельно ориентированных цепей. Пачка кристаллического полимера отличается от пачки аморфного тем, что в первой существует азимутальный порядок в расположении боковых групп. Упорядоченность в аморфной пачке может меняться в широких пределах и в ряде случаев приближаться к таковой в кристаллической. Нарушения в структуре цепи радикального поливинилхлорида препятствуют возникновению строгой азимутальной упорядоченности внутри пачки, и, следовательно, препятствуют кристаллизации. Примененные в настоящей работе специальные условия синтеза позволили, очевидно, устранить эти нарушения и получить кристаллический полимер.

Выводы

Полимеризацией хлористого винила в присутствии металлоганического комплекса синтезирован поливинилхлорид, дающий дифракционную картину, характерную для кристаллических полимеров.

Поступила в редакцию
3 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Greil, H. Martin, *Angew. Chem.* **67**, 541, 1955.
2. G. Natta, *Makromolek. Chem.* **16**, 213, 1955; G. Natta, *J. Polymer Sci.*, **16**, 143, 1955; G. Natta, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1708, 1955; G. Natta, *Angew. Chem.* **67**, 430, 1955; G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Chim. Ind.* **37**, 1934, 1955; G. Natta, F. Danusso, *Chim. Ind.* **40**, 445, 1958.
3. А. С. Шевляков, В. С. Этлис, К. С. Минскер, Л. М. Дегтярева, Г. Т. Федосеева, М. М. Кучеренко, Докл. АН СССР, **122**, 1076, 1958; В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., **1**, 94, 1959.
4. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Крапачева, К. В. Нельсон, Докл. АН СССР, **123**, 685, 1958; *Chem. Age*, **79**, 1164, 1958.
5. G. Natta, F. Sianesi, F. Danusso, *Makromolek. Chem.* **27**, 253, 1958.
6. Австрал. пат. № 26889, 4.IX. 1957.
7. В. С. Этлис, К. С. Минскер, А. И. Кириллов, М. М. Кучеренко, Ж. прикл. химии, **32**, 418, 1959.
8. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 31, 1957.
9. Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **1**, 1327, 1959.

CRYSTALLINE POLYVINYLCHLORIDE

V. S. Etlis, K. S. Minsker, E. E. Rylor, D. N. Bort

Summary

Polyvinylchloride of which the fraction possessing crystalline structure has been identified, was prepared by polymerization of vinyl chloride in the presence of titanium trichloride — triethylaluminium complexes and some nucleophilic additions, as, for example, diethyl ether, diphenylamine or triethylamine. The crystalline structure has been confirmed by thermomechanical and electronographical investigations. The polymer has a decomposition temperature of the order of 180—190° and melts at 135—150°.