

**О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ГОМОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ВИНИЛХЛОРИДА**

***К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов,  
Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт***

Получение поли- $\alpha$ -олефинов высокой степени кристалличности при стереоспецифической полимеризации вызвало интерес к получению аналогичных полимеров из более полярных мономеров. В работе [1] описан кристаллический поливинилхлорид, полученный в присутствии гетерогенной катализитической системы, состоящей из смеси триэтилалюминия и треххлористого титана, в среде насыщенных углеводородов со специальными комплексообразующими добавками нуклеофильного типа. Электронограмма неориентированного образца этого полимера характеризовалась десятью четкими рефлексами.

Недавно опубликовано краткое сообщение [2] о получении синдиотактического поливинилхлорида при гомогенной полимеризации мономера в среде альдегидов при использовании в качестве инициаторов азосоединений. Для неориентированных образцов этого полимера методом рентгенографии найдено 13 линий.

Мы, работая с поливинилхлоридом, провели широкое исследование влияния различных классов полярных органических растворителей на полимеризацию винилхлорида с целью изучения структуры образующегося полимера. Проверены представители следующих классов органических растворителей: нитросоединения, амины, амиды, нитрилы, эфиры (простые и сложные), кетоны, альдегиды, кислоты, ангидриды, а также некоторые гетероциклические соединения. Опыты проводили в атмосфере чистого азота в интервале температур от 0 до 60° в течение 18 час. в стеклянных ампулах в присутствии инициаторов радикального типа ( $8 \cdot 10^{-4}$  моль инициатора на моль мономера). Применяли очищенные свежеперегнанные растворители в соотношении 0,25—2 моля на моль мономера. Критерием оценки кристалличности полимеров служил электронографический метод. Образцы для электронографической съемки готовили в виде тонких пленок. Последние получали отливом на поверхности воды из 0,1%-ного раствора поливинилхлорида в циклогексаноне с последующим нанесением их на коллоксилиновую подложку и прогревом в термостате при 120° в течение 2,5 час.

Результаты опытов по влиянию исследованных растворителей на радиальную полимеризацию винилхлорида приведены в таблице. Как видно из таблицы, подавляющее большинство органических растворителей не приводит к получению стереорегулярных структур поливинилхлорида. В основном электронограммы пленок, подвергнутых отжигу при 120°, содержат 4 диффузных кольца. Однако в таких растворителях, как некоторые алифатические кислоты, получаются полимеры с несколько повышенной степенью упорядоченности полимерных цепей, что проявляется в появлении еще двух дополнительных диффузных линий. Только в присутствии алифатических альдегидов получались кристаллические полимеры поливинилхлорида, как было уже отмечено в работе [2]. При анализе электронограмм кристаллических полимеров найдено 13 отчетливых ли-

**Полимеризация винилхлорида в присутствии растворителей**  
 (Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты, температура 50°)

Растворитель	Конечный вид продукта полимеризации	Выход полимера, %	Характеристическая вязкость <sup>1</sup> раствора в циклогексаноне при 20°	Результаты анализа электронограмм <sup>2</sup>	Примечание
Без растворителя	Блок	83,9	0,64	Тип I	Аморфный
<b>Н и т р о с о е д и н е н и я</b>					
Нитробензол	Раствор красновато-бурого цвета	Нет	—	—	—
Нитрометан	Гель	4,2	0,11	Тип I	Аморфный
<b>А м и н ы</b>					
Моноэтаноламин	Блок	45,7	0,52	Тип I	Аморфный
Триэтаноламин	Сuspензия	4,5	0,19	Тип I	То же
Гриэтиламин	Раствор с опалесценцией	Следы	—	—	—
<b>А м и д ы</b>					
Ацетамид	Супензия	82	0,9	Тип I	Аморфный
Диметилформамид	Гель	70,1	0,22	Тип I	То же
<b>Н и т р и л ы</b>					
Ацетонитрил	Блок	42,6	0,94	Тип I	Аморфный
Бензонитрил	Раствор	2,5	0,37	Тип I	То же
Адипонитрил	Гель	22,4	0,68	Тип II	Повышенная упорядоченность
<b>П р о с т ы е  э ф и р ы</b>					
Этиловый	Супензия	31,8	0,4	Тип I	Аморфный
Бутиловый	Супензия	35,2	0,3	Тип II	Повышенная упорядоченность
Бензиловый	Раствор с опалесценцией	0,83	—	Тип I	Аморфный
<b>С л о ж ы е  э ф и р ы</b>					
Этилацетат	Мутный раствор	—	0,14	Тип I	Аморфный
Бутилацетат	Супензия	12,5	0,82	Тип II	Повышенная упорядоченность
Бензилацетат	Раствор с опалесценцией	1,1	Ниже 0,1	Тип I	То же
Дибутилфталат	Гель	—	0,45	Тип I	Аморфный То же
<b>К е т о н ы</b>					
Ацетон	Раствор	30,5	0,52	Тип I	Аморфный
Метилэтилкетон	То же	28,9	0,21	Тип I	То же
Бензофенон	То же	2	0,34	Тип I	То же
Циклогексанон	То же	17,4	0,13	Тип I	То же
Диацетоновый спирт	То же	8,5	0,12	Тип I	То же
Камфара	Гель	25,2	35,0	Тип I	То же
<b>А л ь д е г и д ы</b>					
Уксусный	Раствор желтого цвета	12	Ниже 0,1	Тип III	Кристаллический
Масляный	Мутный раствор желтого цвета	11,5	Ниже 0,1	Тип III	То же
Изомасляный	Опалесцирующий раствор	Следы	—	Тип I	Аморфный
Бензальдегид	Мутный раствор	1,3	Ниже 0,1	Тип I	То же

## Продолжение

Растворитель	Конечный вид продукта полимеризации	Выход полимера, %	Характеристическая вязкость <sup>1</sup> раствора в циклогексане при 20°	Результаты анализа электронограмм <sup>2</sup>	Примечание
<b>Кислоты</b>					
Муравьиная	Блок	188,9	0,95	Тип II	Повышенная упорядоченность
Уксусная	Блок	20,5	0,5	Тип II	То же
Пропионовая	Супсепзия	10,9	0,8	Тип II	То же
Масляная	Супсепзия	25	0,41	Тип II	То же
Трихлоруксусная	Супсепзия	21,9	0,18	Тип II	Аморфный
<b>Ангидриды</b>					
Уксусный	Желтый раствор	20	0,68	Тип I	Аморфный
Бензойный	То же	3,4	0,24	Тип I	То же
<b>Гетероциклические соединения</b>					
Пиридин	Гель	30	0,46	Тип I	Аморфный
Хинолин	Желтый раствор	Следы	—	Тип I	То же
Диоксан	Гель	36	0,4	Тип II	Повышенная упорядоченность
Тетрагидрофуран	Мутный раствор	61	0,8	Тип I	Аморфный

<sup>1</sup> Приведены средние данные из трех параллельных опытов с максимальным разбросом значений по выходу, не превышающим 10%, и по характеристической вязкости, не превышающим 17%.

<sup>2</sup> Тип I—4 диффузных линии, максимумы почернения которых соответствовали 5,3; 4,7; 3,7; 2,3 Å; тип II—6 диффузных линий с максимумами почернения 5,3; 4,7; 3,7; 2,9; 2,5; 2,3 Å; тип III—13 четких линий.

ний с  $d = 5,27; 5,07; 4,62; 3,65; 2,85; 2,62; 2,52; 2,31; 2,26; 2,06; 1,82; 1,74; 1,69 \text{ \AA}$ .

Сравнение полученных результатов с данными рентгенографических исследований, приведенных в работе [2], показало, что электронографический метод позволил обнаружить несколько новых, еще не описанных в литературе линий с  $d = 5,07; 5,27 \text{ \AA}$  (вместо 5,16); 2,52; 2,62 Å (вместо 2,56 Å); 2,26; 2,31 Å (вместо 2,28 Å), 1,74, и 1,69 Å. Новые рефлексы, обузванные раздвоению обнаруженных рентгенографическим методом линий с  $d = 5,16; 2,56$  и  $2,28 \text{ \AA}$  за счет большей разрешающей способности электронографического метода, следует в дальнейшем учитывать при расшифровке кристаллической структуры поливинилхлорида.

Наличие линии с  $d = 3,44 \text{ \AA}$ , найденной автором работы [2], у нас вызывает сомнение, так как при тщательном анализе электронограмм всех полученных образцов кристаллических полимеров винилхлорида, синтезированных в присутствии уксусного и масляного альдегидов, указанной линии не обнаружено, тогда как, исходя из соотношения интенсивностей всех рефлексов, обсуждаемая линия с  $d = 3,44 \text{ \AA}$ , обладающая средней интенсивностью [2], должна была бы обязательно проявиться на электронограммах.

Следует отметить, что ранее при электронографическом исследовании поливинилхлорида, синтезированного на гетерогенной каталитической системе [1], также не было обнаружено линии с  $d = 3,44 \text{ \AA}$ , в то время как все 10 отмеченных в работе [1] рефлексов удовлетворительно совпадают с соответствующими линиями, найденными в настоящей работе.

При анализе результатов, суммированных в таблице, по получению кристаллического поливинилхлорида в присутствии гомогенной каталитической системы обращают внимание сравнительно небольшой выход полимера (не превышающий 15%) и исключительно низкий молекулярный

вес (характеристическая вязкость ниже 0,1). Это свидетельствует, во-первых, о регулирующем молекулярный вес влиянии альдегидов на процесс радикальной полимеризации винилхлорида по сравнению с радикальной полимеризацией в блоке (выход полимера 12% против 83,9% соответственно), а, во-вторых, как следствие первого — о большом удельном весе в механизме реакции процесса передачи цепи на альдегид.

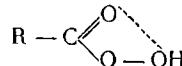
Исходя из предпосылок, что низкий молекулярный вес мог облегчить образование структур более регулярного строения, нами были поставлены специальные опыты в присутствии типичных обрывателей цепи при радикальной полимеризации винилхлорида (хлороформ, иодоформ). При использовании хлороформа, взятого в соотношении моль на моль к мономеру, был получен поливинилхлорид с характеристической вязкостью менее 0,1, т. е. близкой к вязкости кристаллического поливинилхлорида. Синтезированный полимер оказался аморфным.

В дальнейшем представляло интерес применить стереоспецифическую (для хлористого винила) гомогенную каталитическую систему для полимеризации других винильных мономеров. С этой целью были проверены стирол, метилметакрилат, метилакрилат и винилацетат, полимеры которых дали аморфную дифракционную картину. Это позволило судить о том, что каталитическая система, состоящая из альдегида, мономера и инициатора, по всей вероятности, является частным случаем стереоспецифической полимеризации в гомогенной среде и что она стереоспецифична, среди изученных систем, только для винилхлорида. Отсюда следует, что ответственным за стереоспецифический эффект является комплекс, состоящий из компонентов, образующих реакционную систему.

Реакционная система содержит смесь альдегида, инициатора и мономера. В отсутствие альдегида образуется аморфный полимер (см. таблицу). При замене динитрила азоизомасляной кислоты на инициаторы перекисного типа (перекись бензоила, перекись лаурила и некоторые другие) во всех случаях у нас получались полимеры с несколько худшей кристалличностью. В связи с этим несомненный интерес представляла полимеризация винилхлорида без внесения в реакционную смесь посторонних инициаторов. При использовании в качестве инициирующего агента перекисного соединения на основе масляного альдегида получался высококристаллический полимер, дающий богатую рефлексами дифракционную картину.

Электронограмма дважды переосажденного полимера, приведенная на рисунке (см. вклейку), содержит 19 четких линий, межплоскостные расстояния 13 из которых совпадают с приведенными нами выше. Из 6 остальных линий, первые 3 с  $d = 1,59, 1,40, 1,25 \text{ \AA}$  совпадают с найденными в работе [2], а 3 другие — с  $d = 1,89, 1,54, 1,44 \text{ \AA}$ , приведены впервые.

Согласно известным схемам процессы окисления масляного альдегида проходят через стадию образования надкислот [3].



Мы предполагаем, что эти надкислоты ответственны за протекание реакции полимеризации, являясь инициаторами полимеризации. Образующиеся при распаде гидроперокисной группы соответствующие свободные радикалы инициируют стереоспецифическую, в присутствии альдегидов, свободнорадикальную полимеризацию хлористого винила.

Таким образом, представляется возможность получать высококристаллический поливинилхлорид без внесения посторонних инициаторов. Следовательно, вносимые в реакционную смесь инициаторы (например, азосоединения), по-видимому, не участвуют в создании стереоспецифической каталитической системы, ответственной за образование стереорегулярного поливинилхлорида. По всей вероятности, причину образования кристаллического поливинилхлорида в данном случае следует искать

*К статье А. М. Поляковой, В. В. Коршака, И. А. Липатникова*

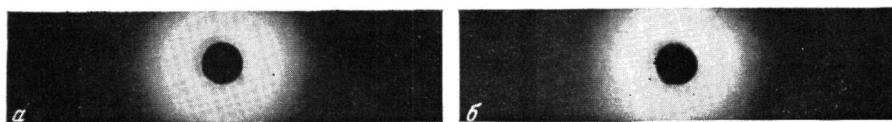
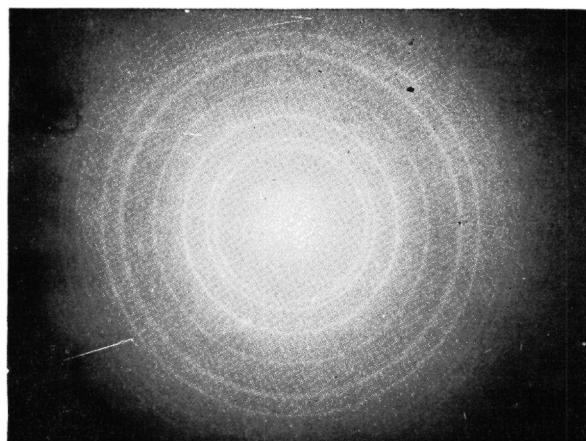


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров 2-изопропенилфурана, полученных в присутствии  $TiCl_4$ :

*a* — фракция нерастворимого полимера; *b* — фракция растворимого полимера

*К статье К. С. Минскер, А. Г. Кронман и др.*



Электронограмма кристаллического поливинилхлорида. (Полимеризация винилхлорида в среде масляного альдегида, содержащего собственные перекисные соединения)

*К статье Г. С. Колесникова, Г. Т. Гургенидзе*

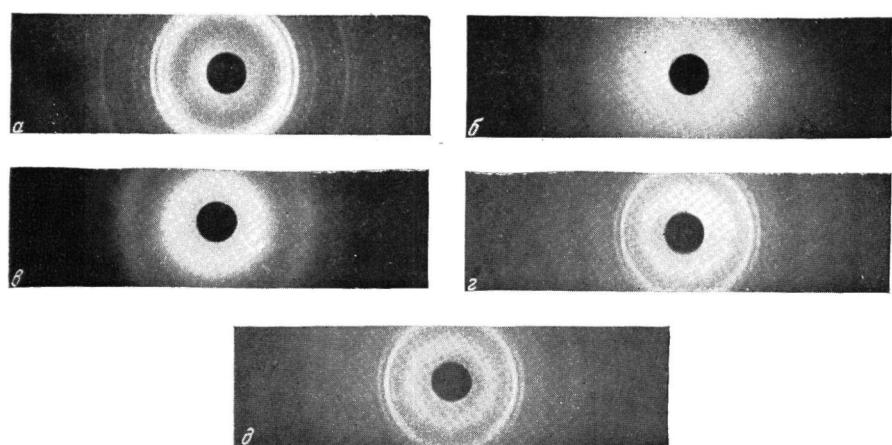


Рис. 2. Рентгенограммы:

*а* — полиэтиленазелайнат; *б* — изотактический ПММА до отжига; *в* — изотактический ПММА после отжига; *г* — привитый сополимер до отжига; *д* — привитый сополимер после отжига

в строении комплексов, состоящих только из альдегида и хлористого винила. Тем не менее в настоящее время тонкий механизм процесса гомогенной стереоспецифической полимеризации хлористого винила объяснить не представляется возможным. Однако, как нам кажется, следует акцентировать внимание на ряде экспериментальных фактов: 1. Индивидуальная карбонильная группа С = О не является ответственной за образование кристаллического поливинилхлорида, поскольку такие растворители как амиды, сложные эфиры, кетоны, кислоты, ангидриды не приводят к образованию кристаллического полимера. 2. Более высокая упорядоченность (но не кристалличность) получается в системах, содержащих карбоксильные группы. 3. Единственно возможными растворителями, способствующими образованию кристаллического полимера, являются алифатические соединения, содержащие альдегидную группу. Заместители в молекулах альдегидов и кислот оказывают значительное влияние на стереоспецифичность каталитической системы (трихлоруксусная кислота, изомасляный альдегид).

На основании изложенного следует отметить, что стереоспецифичность системы при полимеризации винилхлорида в растворе в альдегидах может быть обяжана как предварительной укладке блоков, состоящих из комплексов альдегида с мономером (полимеризация на матрице), так и взаимодействию свободных радикалов растущих полимерных цепей с комплексом того же состава в момент переходного состояния. В последнем случае скорость роста цепи должна быть соизмерима со скоростью ориентации присоединяющихся мономерных звеньев, И в том и в другом случае стереоспецифичность системы вызвана, очевидно, диполь-дипольным взаимодействием молекулы мономера с молекулами растворителя.

Выражаем благодарность А. С. Шевлякову за ценные советы в ходе работы и обсуждение полученных результатов.

### Выводы

1. Изучена полимеризация винилхлорида в органических растворителях различных классов.
2. Показано, что полимеризация в присутствии алифатических альдегидов является частным случаем стереоспецифической полимеризации в гомогенной среде и стереоспецифична только для винилхлорида.
3. Синтезирован высококристаллический поливинилхлорид при полимеризации мономера в присутствии предварительно окисленных альдегидов. Электронограмма, снятая с неориентированного образца поливинилхлорида, характеризуется 19-ю четкими рефлексами. Межплоскостные расстояния 11 линий приведены впервые.
4. Стереоспецифичность гомогенной каталитической системы обусловлена образованием комплекса за счет диполь-дипольного взаимодействия молекулы мономера с молекулой растворителя.

Поступила в редакцию  
23 II 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 1, 1403, 1959.
2. Р. Н. Burliegh, J. Amer. Chem. Soc., 82, 749, 1960; Химия и технол. полимеров, № 1, 143, 1961.
3. Н. М. Эмануэль, Сб.: Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, 1950, стр. 227.

## STEREOSPECIFIC HOMOGENEOUS POLYMERIZATION OF VINYLCHLORIDE

**K. S. Minsker, A. G. Kronman, B. F. Teplov, E. E. Rylov, D. N. Bort**

## S u m m a r y

With the objective of obtaining crystalline polyvinylchloride, polymerization of the monomer was investigated in various classes of organic solvents such as nitrocompounds, amines, amides, nitriles, ethers, esters, ketones, aldehydes, acids and anhydrides, as well as some heterocyclic compounds. Crystalline polyvinylchloride was produced in aliphatic aldehyde media at temperatures ranging from 0 to 60° in the presence of azobisisobutyronitrile, the peroxides of the aldehydes themselves and some other radical type initiators. Highly crystalline polyvinylchloride was synthesized in the presence of preliminarily oxidized butyric aldehyde. The electron diffraction picture of the non-oriented specimen of the polymer exhibited 19 distinct reflexes, 11 of which with interplanar distances equal to 5.07, 5.27, 2.52, 2.60, 2.26, 2.31, 1.89, 1.74, 1.69, 1.54, 1.44 Å, are presented for the first time. The stereospecificity of the system is due to complex formation as the result of monomer—solvent dipole—dipole interaction.