

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1967

УДК 66.095.26.678.743:678.01:53

### ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, ПОЛУЧЕННОГО РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В СРЕДЕ МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА

*В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, А. Л. Гофф*

Свободно-радикальная полимеризация винилхлорида (ВХ) в среде масляного альдегида (МА) (в мольном соотношении 1 : 1) приводит к образованию кристаллических низкомолекулярных полимеров [1—4]. В настоящее время имеются три точки зрения на причины кристалличности этих полимеров. Розен и соавторы [2] предполагают, что происходит образование комплекса между растущим поливинилхлоридным радикалом (акцептором) и молекулой альдегида (донором). Этот комплекс обладает пониженной реакционной способностью по сравнению со свободным радикалом, и присоединение к нему молекул винилхлорида происходит более стереоспецифично с образованием синдиотактического полимера. Разуванев с сотрудниками [4] полагают, что образуется комплекс между молекулами мономера и альдегида. Ссылаясь на работы [5—7], они указывают, что в общем случае стереоспецифичность процесса свободнорадикальной полимеризации, обеспечивающая ориентацию присоединяющихся мономерных звеньев к растущей макромолекуле с образованием чередующихся *d*- и *l*-стереоконфигураций, обязана наличию достаточно большого полярного заместителя при двойной связи. Авторы [4] предлагают изображать строение комплекса в виде шестичленного цикла; при этом мономер можно рассматривать как винильное соединение, содержащее большой заместитель при двойной связи, что приводит к созданию необходимых условий для образования синдиотактического полимера.

Образование комплекса ВХ : МА подтверждается образованием кристаллического поливинилхлорида (ПВХ) только при мольном соотношении МА : ВХ, равном 1 : 1 и выше; уменьшение содержания МА в соотношении до 0,7 : 1 и далее ведет к образованию аморфных полимеров.

Бови и Тиерс [8] исследовали методом ЯМР обычный (аморфный) ПВХ и полимер, полученный в среде МА. По их данным доля синдиотактических звеньев в этих полимерах приблизительно одинакова. Авторы считают, что полимерный радикал образует комплекс с альдегидом, в результате чего уменьшается способность радикала к передаче цепи через самого себя («бэкбайтинг»); следствием этого является образование неразветвленных полимеров, которые легко кристаллизуются. Однако рассмотрение работ по структуре ПВХ приводит к выводу, что пока наиболее надежными являются данные, полученные методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. По этим данным высокая степень кристалличности ПВХ является следствием упорядоченной синдиотактической структуры полимера [1—4, 10].

Остановимся кратко на применении ИК-спектроскопии при изучении полимеров ВХ. Тщательные исследования Крима и других авторов [10–14] показали, что для качественной оценки степени кристалличности ПВХ может служить соотношение оптических плотностей ( $D$ ) полос поглощения при  $635$  и  $693 \text{ см}^{-1}$ . Чем больше соотношение  $D_{635}/D_{693}$ , тем выше кристалличность полимера. В качестве примера на рис. 1 приведены спектрограммы из работы [10]. На них ясно видно отличие спектра высококристалличного ПВХ, полученного радиационной полимеризацией в каналах комплексов мочевины, от спектра аморфного ПВХ, полученного блочной полимеризацией при  $50^\circ$ . Как будет видно из последующего изложения, спектр полимера ВХ, полученного в среде МА при атмосферном давлении (рис. 2,  $\delta$ ), весьма близок к спектру кристаллического ПВХ (рис. 1,  $\delta$ ).

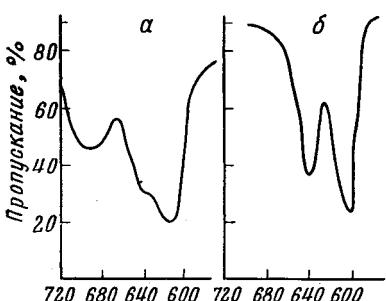


Рис. 1. ИК-спектры ПВХ в области частот колебания связи С—Cl по данным [11]. ПВХ, приготовленный в массе при  $50^\circ$  (а) и в каналах комплекса мочевины при  $-78^\circ$  (б)

ления при полимеризации на стереорегулярность полимеров (см. ниже). Полимеризация ВХ при высоких давлениях не изучалась. В связи с этим представлялось интересным исследовать влияние давления на кристалличность ПВХ, полученного радикальной полимеризацией в среде МА.

### Экспериментальная часть

Опыты проводили в свинцовых ампулах емкостью 5 мл. Ампулы со смесью растворителя и инициатора, охлаждаемые смесью сухого льда с ацетоном, дважды отсасывали, после чего под вакуумом в них загружали предварительно высушенный ВХ. Затем узкую часть ампулы пережимали и запаивали при охлаждении.

МА очищали, как описано в работе [15]. Перед употреблением его перегоняли на колонке в атмосфере азота и отбирали фракцию с т. кип.  $74,2$ – $74,6^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,3794$ .

Тетрагидрофуран (ТГФ) после сушки  $\text{CaCl}_2$  перегоняли в атмосфере азота и отбирали фракцию с т. кип.  $66^\circ/760 \text{ мм}$ , которую хранили в сухом льду. Перед употреблением ТГФ перегоняли из колбы Фаворского в токе азота. Динитрил азоизомасляной кислоты (АДН) очищали и хранили, как описано ранее [16].

Методика проведения опытов, обработки и исследования полимеров. Свинцовые ампулы помещали в реактор высокого давления, находящийся в терmostатированном сосуде с водой при  $50^\circ$ . Для проведения полимеризации при атмосферном давлении в этот же сосуд помещали нужное количество ампул. Схема установки высокого давления дана в работе [16].

После опыта ампулы вскрывали, полимер дважды высаживали метанолом (второй раз из раствора в ТГФ), отфильтровывали и сушили сначала на стеклянном постриом фильтре путем продувки через полимер воздуха, а затем — в вакууме ( $0,1 \text{ мм}$ ) при комнатной температуре в течение 20 час. Состав реакционной смеси следующий: ВХ : растворитель (МА или ТГФ) — мольное отношение  $1:1$ , инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (АДН) —  $0,33$  вес. % от мономера.

При проведении полимеризации в МА выгруженный продукт представлял собой мутную жидкость белого цвета. Таким образом, полимеризация в данном случае не вполне гомогенна. Характеристическую вязкость растворов полимера в циклогексаноне определяли в вискозиметре Уббелоде с висящим уровнем при  $25^\circ$ . Молекулярный вес рассчитывали по формуле [2]

$$[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,77}$$

Полимер, полученный в среде МА при атмосферном давлении, образует мутный раствор при растворении в циклогексаноне. При нагревании до  $120^\circ$  раствор становится прозрачным и не мутнеет при охлаждении. При растворении этого же полимера в ТГФ также образуется мутный раствор, причем раствор не становится прозрачным при нагревании.

ПВХ, полученный в среде МА при  $2000 \text{ кГ/см}^2$ , при растворении в ТГФ образует мутный раствор, не светлеющий при нагревании. В циклогексаноне этот ПВХ образует мутный раствор, светлеющий при нагревании. Полимеры, полученные при давле-

**Радикальная полимеризация винилхлорида при 50°**

Давление, $\text{kГ/см}^2$	Выход *, %	$P_n$	$\frac{D_{635}}{D_{693}}$	Степень кристалличности (по рентгенограммам)
ВХ : МА = 1 : 1; инициатор — АДН, 0,33 в е с. % от ВХ				
Атмосферное	4—15	28±3	$2,8 \pm 0,15$	Высокая
2000	4,6—15	30	$2,34 \pm 0,01$	Средняя
4000	2,5—31	35±5	$2,0 \pm 0,1$	Низкая
6000	12,6—43,6	39±1	$1,95 \pm 0,1$	То же
10000 **	24—37	53±2	$1,65 \pm 0,05$	» »
ВХ : ТГФ = 1 : 1; инициатор — АДН, 0,33 в е с. % от ВХ				
Атмосферное	9,4—15	94±7	$1,67 \pm 0,02$	» »
4000	9,4—18	154±1	$1,55 \pm 0,02$	» »
ВХ в массе; инициатор — АДН, 0,135 в е с. % от ВХ				
Атмосферное	8,8	860	1,5	» »
2000	3,3	1240	1,5	» »

\* Приводятся пределы получавшихся выходов.

\*\* Полимеризацию ВХ при 10 000  $\text{kГ/см}^2$  проводили без добавления АДН с целью снижения скорости полимеризации; полимеризация инициировалась перекисными соединениями МА, образовавшимися при загрузке ампул [3].

ниях 4000, 6000 и 10000  $\text{kГ/см}^2$ , хорошо растворяются в указанных растворителях при комнатной температуре.

Полимерную пленку для получения ИК-спектров готовили напылением на диск КВг раствора ПВХ в ТГФ (0,04 г ПВХ в 0,8 мл ТГФ). Полученную после испарения ТГФ пленку на диске КВг прогревали в сушильном шкафу при 120° в течение 2 час. и затем медленно охлаждали до комнатной температуры в сушильном шкафу. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10.

Рентгенографические исследования проводили методом порошка в камере РКД на Си-излучении с Ni-фильтром и на рентгеновской установке УРС-60.

### Результаты опытов и их обсуждение

Рассмотрение таблицы позволяет сделать следующие заключения.

1. Данные рентгенографического анализа говорят о понижении кристалличности ПВХ, полученного в среде МА, по мере повышения давления.

2. Полимеризация ВХ в массе и в растворе в ТГФ в изученном интервале давлений приводит к образованию аморфных полимеров.

3. С повышением давления уменьшается величина соотношения  $D_{635}/D_{693}$  при полимеризации ВХ в среде МА; как уже отмечалось, величина этого соотношения качественно характеризует степень синдиотактичности (и, тем самым, степень кристалличности) ПВХ.

4. Полимеры, полученные в среде ТГФ, а также блочными полимеризацией и полимеризацией в среде МА при  $P = 10\ 000\ \text{kГ/см}^2$ , характеризуются наиболее низкой величиной соотношения  $D_{635}/D_{693}$ . Последние два заключения иллюстрируются ИК-спектрограммами (рис. 2).

5. По мере повышения давления коэффициент полимеризации ПВХ, полученного в среде МА, несколько возрастает, но все же остается значительно меньшим, чем коэффициент полимеризации блочного ПВХ.

Следует отметить, что все эти выводы сделаны на основании большого количества опытов и не зависят от выхода ПВХ.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов настоящего исследования, рассмотрим имеющиеся в литературе данные о влиянии давления на структуру полимеров, полученных свободнорадикальной полимеризацией виниловых соединений. Зубов и соавторы [17], а также Уоллинг и Таннер [18], сообщили, что повышение давления с 1 до 8000  $\text{kГ/см}^2$  значительно увеличивает долю изотактических звеньев, образующихся при полимеризации метилметакрилата, и уменьшает долю синдиотакти-

ческих звеньев. Авторы приходят к заключению, что объем переходного состояния в случае синдио-присоединения на несколько  $\text{см}^3/\text{моль}$  больше, чем при изо-присоединении.

Жаров с соавторами [19] исследовали влияние давления на свободнорадикальную полимеризацию пропилена. Под давлением 7000  $\text{kГ/см}^2$  был получен полипропилен с повышенным количеством изотактических

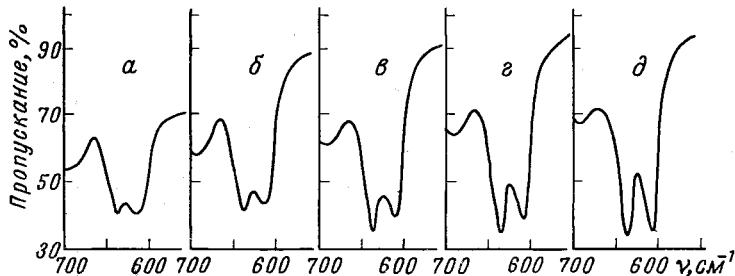


Рис. 2. ИК-спектры ПВХ, полученного при различных давлениях при  $50^\circ$ , в области частот колебания связи С — Cl. ПВХ приготовлен:

*a* — в массе,  $P = 1 \text{ кГ/см}^2$ ; *б* — *д* — в среде МА при  $P$ , равном  $10000 \text{ кГ/см}^2$  (*б*),  $4000 \text{ кГ/см}^2$  (*в*),  $2000 \text{ кГ/см}^2$  (*г*) и  $1 \text{ кГ/см}^2$  (*д*)

звеньев. Авторы объясняют это также различием объемов переходного состояния для изо- и синдио-присоединения.

Как уже отмечалось, кристалличность ПВХ, полученного в среде МА, обусловлена его синдиотактической структурой. Если изо-присоединение характеризуется меньшим объемом переходного состояния также и в случае полимеризации ВХ в среде МА, то можно было бы ожидать и при этой реакции уменьшения синдиотактичности ПВХ по мере повышения давления. Тогда наблюдавшаяся нами аморфизация полимера с повышением давления объяснялась бы ростом числа изотактических звеньев в полимере. Однако не исключена возможность и того, что давление сдвигает влево равновесие реакции образования комплекса ВХ с МА и, таким образом, способствует образованию обычного аморфного ПВХ. Правда, против этого предположения, в известной степени, свидетельствует тот факт, что изменение температуры на  $100^\circ$  ( $-50$  до  $+50^\circ$ ) не оказывает заметного влияния на кристалличность ПВХ, полученного в среде МА [2].

Наконец, отметим, что аморфизация ПВХ могла бы происходить и в результате увеличения доли присоединений «голова к голове», однако в настоящее время данные о влиянии давления на соотношение констант скоростей реакций присоединения «голова к хвосту», и «голова к голове» в литературе отсутствуют.

Изучение причин эффекта давления является предметом нашего дальнейшего исследования.

В заключение выражаем сердечную признательность И. П. Яковлеву за снятие ИК-спектров, а также А. Г. Воронцовой и Д. Н. Анели за рентгенографическое исследование полимеров.

### Выводы

- При радикальной полимеризации винилхлорида в среде масляного альдегида (мольное соотношение 1:1) при атмосферном давлении и  $50^\circ$  образуется, в соответствии с литературными данными, низкомолекулярный полимер высокой степени кристалличности.

- Повышение давления приводит к сравнительно небольшому увеличению среднего коэффициента полимеризации и к уменьшению степени

кристалличности образующегося поливинилхлорида. При давлении 10000 кГ/см<sup>2</sup> кристалличность полимера становится близкой к характерной для поливинилхлорида, образующегося при полимеризации в массе.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского

Поступила в редакцию  
24 I 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Burleigh, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 749, 1960.
2. I. Rosen, P. H. Burleigh, J. F. Gillespie, J. Polymer Sci., **54**, 31, 1961.
3. К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., **4**, 383, 1962.
4. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Ю. А. Сангалов, Д. Н. Борт, Докл. АН СССР, **143**, 1116, 1962.
5. N. Gaylord, H. Marx, Makromolek. Chem., **44—46**, 448, 1961.
6. J. W. L. Fordham, J. Polymer Sci., **39**, 321, 1959.
7. J. W. L. Fordham, G. M. McCain, L. E. Alexander, J. Polymer Sci., **39**, 335, 1959.
8. F. A. Boevey, G. V. D. Tiers, Chem. and Chem. Industry, **1962**, 1826.
9. Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов, Ж. структ. химии, **2**, 615, 1961.
10. S. Krim, SPE Journal, **1959**, 759.
11. S. Mizushima, T. Shimanouchi, K. Nakamura, S. Tsuchia, J. Chem. Phys., **26**, 970, 1957.
12. R. J. Grisentwite, P. F. Hunter, Chem. and Chem. Industry, **1959**, 433.
13. S. Krim, A. R. Berens, V. L. Folt, J. J. Shipman, Chem. and Chem. Industry, **1958**, 1512.
14. T. S. Shimanouchi, S. Tsuchia, S. Mizushima, J. Chem. Phys., **30**, 1365, 1959.
15. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, Б. С. Эльянов, Докл. АН СССР, **132**, 353, 1960.
16. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. Н. Загорбина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 716.
17. В. П. Зубов, И. В. Кабанов, В. А. Каргин, А. А. Щетинин, Высокомолек. соед., **2**, 1722, 1960.
18. C. Walling, D. D. Tanner, J. Polymer Sci., **A1**, 2271, 1963.
19. А. А. Жаров, Ю. В. Киссин, О. Н. Пирогов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **6**, 962, 1964.

---

## THE INFLUENCE OF HIGH PRESSURE EN THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF POLYVINYL CHLORIDE OBTAINED BY RADICAL POLYMERIZATION IN BUTYRALDEHYDE

*V. M. Zhulin, M. G. Gonikberg, A. L. Goff*

### Summary

The radical polymerization of vinyl chloride (VC) at pressures up to 10000 kg/cm<sup>2</sup> and temperature 50°C in the presence of butyraldehyde (BA) has been studied. In accordance with literature data at atmospheric pressure and molar ratio BA : VC = 1 polyvinyl chloride of high degree of crystallinity is formed. The degree of crystallinity diminishes as pressure is increased. This is shown by X-ray powder technique and infrared spectra.

As pressure is increased the  $D_{635} / D_{693}$  ratio, which is considered as a qualitative measure of the crystallinity tends to that for noncrystalline polyvinyl chloride. At 10000 kg/cm<sup>2</sup> this ratio becomes nearly equal to the value calculated for polyvinyl chloride obtained by radical polymerization of vinyl chloride in block at atmospheric pressure and 50°C. The average degree of polymerization in the presence of butyraldehyde is 28 at 1 kg/cm<sup>2</sup> and 53 at 10000 kg/cm<sup>2</sup>. The corresponding value for block polyvinyl chloride at 1 kg/cm<sup>2</sup> is 860.

Possible reasons for the change of the crystallinity with increasing pressure are discussed.