

УДК 678.743:678.01:53

## О «КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ»

*В. И. Зегельман, М. Н. Шлыкова, С. В. Светозарский,  
Е. Н. Зильберман*

В нашей предыдущей работе [1] было показано, что при полимеризации винилхлорида (ВХ) в среде спиртов в присутствии четыреххлористого углерода и хлористого железа наряду с жидкими образуются также твердые теломеры ВХ с четыреххлористым углеродом, обладающие высокой степенью стереорегулярности и кристалличности. Было установлено, что с увеличением молекулярного веса теломеров их степень кристалличности понижается. При этом теломеры с молекулярным весом  $> 2500$  по своей кристалличности не отличаются от обычного поливинилхлорида (ПВХ). Бекман [2] показал, что получение так называемого «кристаллического ПВХ» при полимеризации ВХ в среде альдегидов обусловлено вовсе не стереоспецифическим действием растворителя [3], а лишь тем, что образующиеся полимеры очень низкомолекуляры.

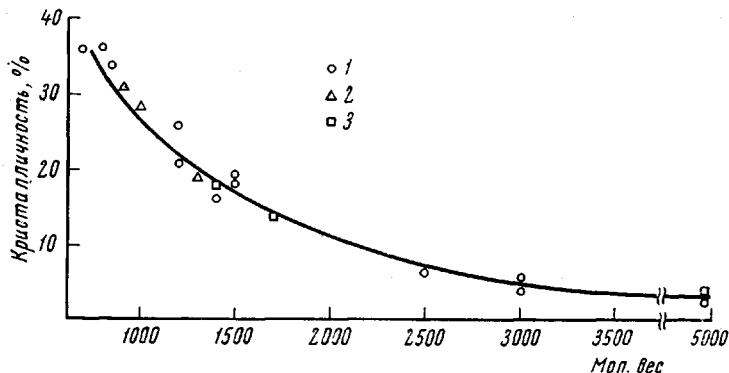
Из сравнения свойств синтезированных нами [1] теломеров и «кристаллического ПВХ», получаемого в среде альдегидов [2, 4], можно сделать вывод, что «кристаллический ПВХ» также является теломером.

Представляло интерес проверить это предположение и выяснить, зависят ли свойства теломеров ВХ одного и того же строения от условий их синтеза (природы растворителя, каталитических систем), а также, наблюдается ли зависимость кристалличности от природы телогенов для разных теломеров с одинаковым коэффициентом полимеризации. В данной работе также подробнее исследована теломеризация ВХ с  $\text{CCl}_4$ .

В использованной ранее [1] прописи теломеризации мы заменили отдельные исходные продукты. Например, вместо хлористого железа применяли хлорное железо; вместо спиртов использовали альдегиды, кетоны, эфиры, кислоты, амины и нитрилы. Кроме того, осуществлена теломеризация ВХ с *n*-масляным альдегидом и триэтиламином в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (табл. 1). На кривой зависимости степень кристалличности теломеров от молекулярного веса экспериментальные точки, полученные для всех исследованных нами теломеров, в пределах ошибки измерения хорошо укладываются на одной и той же кривой (см. рисунок). Следовательно, кристалличность теломеров практически не зависит от условий синтеза, а определяется молекулярным весом теломеров. Природа концевых групп также не оказывает существенного влияния на кристалличность теломеров с коэффициентом полимеризации 10 и больше.

При замене в исходной смеси, содержащей мономер,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{FeCl}_2$ , спирта бутилацетатом, тетрагидрофураном или ацетоном, в которых хлористое железо растворяется, теломеризация ВХ шла нормально и были получены теломеры с молекулярным весом  $\sim 700$ —1500 и кристалличностью 34—15% (табл. 1, опыты 1—3). Если в указанной системе спирты заменили растворителями, в которых хлористое железо не растворялось

(пропионовой кислотой, циклогексаноном, *n*-гептаном), получали ПВХ с молекулярным весом  $\sim 3000$  и с кристалличностью 3—6% (табл. 1, опыты 4—6). Осуществление полимеризации ВХ в этих же растворителях, но с предварительной их выдержкой вместе с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{FeCl}_2$  на воздухе при-



Зависимость кристалличности теломеров ВХ с  $\text{CCl}_4$  (1), *n*-масляным альдегидом (2) и триэтиламином (3) от молекулярного веса

водило к гомогенезации исходной смеси (в связи с переходом  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ ) и получению низкомолекулярных высококристаллических теломеров, аналогичных полученным в опытах 1—3 (табл. 1). Замена хлористого железа на хлорное при проведении полимеризации в среде пропионовой кислоты,

Таблица 1

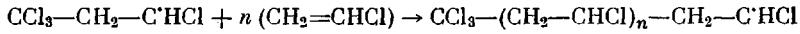
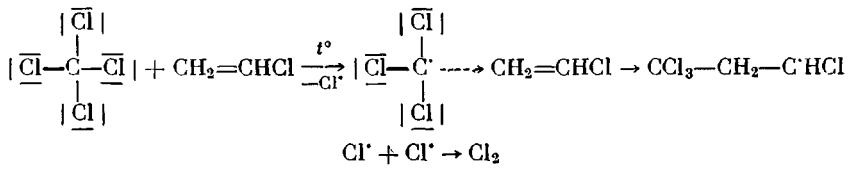
Полимеризация ВХ в среде органических растворителей  
(Время полимеризации — 18 час.)

Опыт	Растворитель	Мольное соотношение ВХ/растворитель	Гомогенность исходной смеси *	Выход теломера, %	Мол. вес	Степень кристалличности (после отжига), %
FeCl <sub>2</sub> — 0,0007 моль/моль ВХ, CCl <sub>4</sub> — 0,04 моль/моль ВХ, температура полимеризации 90°						
1	Бутилацетат	1:1	+	1,0	~700	34
2	Тетрагидрофуран	1:1	+	2,6	~1000	30
3	Ацетон	1:1	+	10	~1500	18
4	Пропионовая кислота	1:1	—	3,0	~3000	4
5	Циклогексанон	1:1	—	2,5	~3000	6
6	<i>n</i> -Гептан	1:1	—	3,6	~5000	3
FeCl <sub>3</sub> — 0,0007 моль/моль ВХ, CCl <sub>4</sub> — 0,04 моль/моль ВХ, температура полимеризации 90°						
7	Ацетон	1:1	+	2,6	~1200	26
8	Пропионовая кислота	1:1	+	0,2	~1200	25
9	Циклогексанон	1:1	+	1,5	~1200	23
10	<i>n</i> -Гептан	1:1	—	3,2	~5000	3
Динитрил азоизомасляной кислоты — 1% от ВХ, температура полимеризации 60°						
11	<i>n</i> -Масляный альдегид	1:1	+	7,5	~1300	19
12	То же	1:1,5	+	4,7	~1000	26
13	То же	1:2	+	4,1	~900	31
14	Триэтиламин	1:2	+	1,5	~1350	18
15	То же	1:1	+	10	~1700	14
16	То же	2:1	+	15	~5000	5
Температура полимеризации 70°						
17	CCl <sub>4</sub>	1 : 0,04	+	5	~4000	4

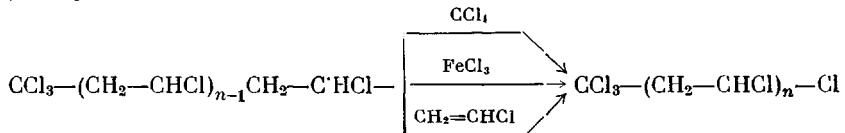
\* + — да, — нет.

циклогексанона и ацетона приводит к получению гомогенных растворов и образованию теломеров с молекулярным весом  $\sim 1200$  и степенью кристалличности  $\sim 23\%$  (табл. 1, опыты 7—9).

Полученные данные о толимеризации BX с  $\text{CCl}_4$  не исключают возможности инициирования полимеризации BX свободными радикалами, образующимися в результате окислительно-восстановительной реакции между  $\text{CCl}_4$  и хлористым железом, как описано в работах [5, 6]. Но поскольку теломеры образуются при замене хлористого железа хлорным, мы предположили, что указанные схемы не являются единственными. По-видимому, инициирование осуществляется не только за счет реакции  $\text{CCl}_4$  с восстановителем, но также в результате воздействия на мономер одного только  $\text{CCl}_4$  [7] и протекает по следующей схеме:



Полученный макрорадикал взаимодействует затем, как обычно, с  $\text{CCl}_4$  или обрывается путем передачи цепи через мономер. Присутствие в реакционной среде  $\text{FeCl}_3$  обусловливает третий путь обрыва цепи, чем и объясняется понижение молекулярного веса полимера при добавлении этой соли в реакционную смесь



При передаче цепи через мономер отрывом от него атома хлора, кроме вышеуказанных теломеров должны образоваться теломеры с концевой винильной группой.

Для подтверждения предложенной схемы инициирования был проведен ряд опытов по изучению взаимодействия тщательно очищенных от кислорода и других примесей BX, изопропилового спирта и  $\text{CCl}_4$  в отсутствие хлоридов железа. При нагревании до  $70^{\circ}$  в течение 12 час. ампулы со смесью BX с  $\text{CCl}_4$  в присутствии или в отсутствие изопропилового спирта наблюдалось изменение pH среды с 7 до 1,8 и после помещения реакционной смеси в воду появлялись ионы хлора. При этом был также получен теломер (табл. 1, опыт 17). Без BX в тех же условиях значение pH среды не изменялось и ионы хлора не появлялись. При нагревании смеси BX с изопропиловым спиртом образование полимера не имело места. Следовательно, в условиях наших опытов  $\text{CCl}_4$  действительно инициирует полимеризацию BX [7].

Обрыв растущей полимерной цепи хлорным железом подтверждается тем, что его содержание в системе в ходе полимеризации уменьшается, о чем свидетельствует изменение цвета раствора от слабо-коричневого до светло-зеленого, отвечающего цвету раствора хлористого железа. В реакционной смеси качественно определяли как трех-, так и двухвалентное железо и, кроме того, pH реакционной среды уменьшается с 2,8 до 1,1.

Фракционирование твердого теломера BX с  $\text{CCl}_4$ , синтезированного в присутствии системы  $\text{FeCl}_2 - \text{CCl}_4$ , показало, что теломер неоднороден по молекулярному весу и структуре макромолекулярных цепей. Наряду с соединениями состава  $\text{CCl}_3(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n\text{Cl}$  выделены также небольшие количества фракций, молекулы которых имеют винильные концевые группы. О наличии концевых групп  $-\text{CCl}_3$ ,  $-\text{CHCl}_2$  и  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  указывали полосы поглощения ИК-спектра при 780, 665 и  $1650 \text{ cm}^{-1}$  соответственно.

Эти данные подтверждают, что обрыв цепи при полимеризации в присутствии  $\text{CCl}_4$  частично осуществляется путем передачи цепи через мономер. Фракционирование проводили методом дробного осаждения из 5%-ного раствора теломера в циклогексаноне метанолом и водным метанолом (табл. 2).

Таблица 2

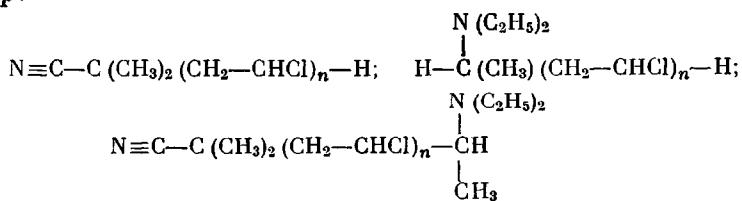
Фракционирование теломера BX с  $\text{CCl}_4$   
(Кристалличность исходного теломера 12%, молекулярный вес 2000)

Фракция, №	Концевые группы	Выход фракции, %	Мол. вес	Содержа- ние хло- ра, %	Полосы поглоще- ния ИК- спектра, $\text{см}^{-1}$	Кристалличность, %	
						не отож- женного	отожжен- ного [8]
1	Винильная, $\text{CCl}_3$	11	~ 700	60,4	1650; 780	32	36
2	Винильная, $\text{CCl}_3$	7	~ 830	60,8	1650; 780	29	34
3	Винильная, $\text{CCl}_3, \text{CCl}_2$	2,5	~1000	60,7	1650; 780 665	22	26
4	$\text{CCl}_3, \text{CCl}_2$	17	~1200	60,5	780; 665	17	21
5	$\text{CCl}_3, \text{CCl}_2$	15	~1400	60,0	780; 665	12	16
6	$\text{CCl}_3, \text{CCl}_2$	40	~2500	57,7	780; 665	3	7

При фракционировании смеси теломеров с повышенной кристалличностью, в первую очередь осаждаются фракции, имеющие меньший молекулярный вес и большую кристалличность, в то время как при фракционировании обычного ПВХ в тех же условиях первоначально осаждаются более высокомолекулярные фракции. Точки, характеризующие зависимость кристалличности от молекулярного веса, для всех фракций теломера в пределах ошибки измерения хорошо укладываются на приведенную выше кривую (см. рисунок).

По данным ИК-спектроскопии и элементарного анализа в описанных выше (табл. 1, опыты 11—13) продуктах полимеризации BX в среде *n*-масляного альдегида, кроме винилхоридных звеньев, имеются карбонильные группы ( $\text{C=O}$  1730  $\text{cm}^{-1}$ ) и в меньшем количестве азотосодержащие группы. Отсюда можно сделать вывод, что эти продукты представляют собой теломеры состава:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-\text{H}$  и, поскольку полимеризация инициировалась динитрилом азоизомасляной кислоты, содержат также молекулы:  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-\text{H}$ .

Аналогичные результаты были получены при полимеризации BX в среде триэтиламина (табл. 4, опыты 14—16). В данном случае реакция, очевидно, протекает по механизму, описанному [9] для полимеризации метилметакрилата в присутствии избытка триэтиламина, и полученный теломер представляет собой смесь макромолекул различного строения, например:



Таким образом, описанные в литературе [2, 3, 10] образцы «кристаллического ПВХ», синтезированные в среде различных растворителей, представляют собой низкомолекулярные теломеры и олигомеры BX.

## Экспериментальная часть

Исходный предварительно перегнанный ВХ содержал не более 0,002% ацетальдегида; ацетилен отсутствовал.

В качестве реакционной среды применяли растворители марки х.ч., которые дополнительно очищали на лабораторной колонке с высотой насадки, эквивалентной 35 теоретическим тарелкам; их константы совпадали с литературными.

Использованы хлористое железо ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и хлорное железо ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) марки «чистое».

Теломеризацию с  $\text{CCl}_4$  проводили при  $90^\circ$  в течение 18 час., как описано в предыдущей работе [1]. Там же описана методика выделения теломеров из реакционной среды.

Теломеризацию в среде  $\eta$ -масляного альдегида осуществляли в автоклаве емкостью 4 л из специальной стали по методике, описанной в сборнике [4]. По аналогичной методике проводили теломеризацию ВХ в среде триэтиламина. Выделенные продукты имели следующий элементарный состав (%):

а) в среде  $\eta$ -масляного альдегида (табл. 1, опыт 12); С 41,64; Н 5,27; N 0,5; Cl 50,95;

б) в среде триэтиламина (табл. 1, опыт 15); С 40,02; Н 5,40; N 0,97; Cl 52,57.

Молекулярный вес фракций теломеров, нерастворимых в ацетоне (молекулярный вес  $\leq 1000$ ), определяли криоскопически в растворе в нитробензоле, прочие — эбулиоскопически в эбулиометре Рэя в растворе в ацетоне.

ИК-спектры снимали на приборе UR-10 в таблетках КВг. Кристалличность определяли рентгенографически [8].

Авторы выражают глубокую благодарность Л. С. Мурох за определение элементарного состава образцов теломера.

## Выводы

1. Показано, что описанные в литературе образцы кристаллического поливинилхлорида представляют собой, главным образом, низкомолекулярные теломеры винилхлорида, кристалличность которых определяется коэффициентом полимеризации мономера. При одинаковом молекулярном весе теломеров природа концевых групп практически не влияет на кристалличность теломеров с коэффициентом полимеризации 10 и больше.

2. Осуществлена теломеризация винилхлорида с четыреххлористым углеродом в присутствии хлорного железа и предложена схема реакции.

Государственный союзный  
научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию  
31 I 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Светозарский. Э. Г. Померанцева. Докл. АН СССР, 170, 1092, 1966.
2. O. Ch. Böckman. J. Polymer Sci., A3, 3399, 1965.
3. J. Rosen, R. H. Burleigh, J. F. Gillespie. J. Polymer Sci., 54, 31, 1961.
4. Макромолекулярные синтезы, изд-во «Мир», вып. 1, 1966, стр. 61.
5. M. Assheg, D. Vovsi. J. Chem. Soc., 1963, 1887.
6. Р. Х. Фрейдлина, Е. П. Чуковская, Б. А. Энглин, Докл. АН СССР, 159, 1346, 1964.
7. W. Strohmeyer, H. Grübe, Z. Naturforsch., 21b, 807, 1966.
8. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., A9, 120, 1967.
9. C. H. Bamford, E. F. T. White. Trans. Faraday Soc., 54, 268, 1958.
10. M. Sumi, M. Imoto. Makromolek. Chem., 50, 161, 1961.
11. D. M. White. J. Amer. Chem. Soc., 82, 56, 1960.

## ABOUT «CRYSTALLINE POLYVINYLCHLORIDE»

*V. I. Zegel'man, M. N. Shlykova, S. V. Svetozarskii,  
E. N. Zil'berman*

### Summary

The described in the literature «crystalline polyvinylchloride» is found to be low molecular weight telomers of polyvinylchloride. The crystallinity of the telomers mainly depends on the degree of polymerization and not on conditions of synthesis and nature of the end groups. The telomers are prepared in presence of  $\text{CCl}_4$  with  $\text{FeCl}_3$  or  $\text{FeCl}_2$  in different solvents. The scheme of the reaction has been proposed.