

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ СИНДИОТАКТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

*Л. Д. Будовская, Е. Н. Ростовский, А. В. Сидорович,
А. И. Кольцов, Е. В. Кувшинский*

В [1] нами сообщалось о получении из поливиниловых эфиров ω -Н-перфторкислот высокомолекулярного поливинилового спирта (ПВС-І) высокой водостойкости с повышенным содержанием синдиотактических последовательностей звеньев. Другими известными способами удается получить синдиотактический ПВС лишь низкой степени полимеризации ($P = 30$) [2, 3].

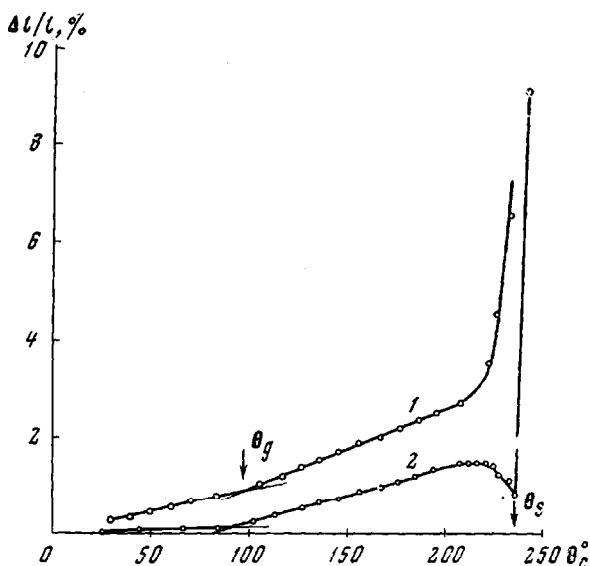


Рис. 1. Термомеханические кривые ПВС-І:
1 — исходный образец; 2 — подвергнутый вытяжке (степень растяжения — $\lambda = 2,55$)

В настоящем сообщении описан синтез ПВС-І, его свойства и строение. Для сравнительного изучения нами также использован ПВС-ІІ, полученный омылением поливинилацетата.

С целью определения микроструктуры обоих спиртов из них были получены поливинилформиаты (ПВФ-І, ІІ), поливинилтрифторацетаты (ПВТФА-І, ІІ), поливинилтрихлорацетаты (ПВТХА-І, ІІ).

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены термомеханические кривые исходной пленки ПВС-І (1) и предварительно вытянутой при 100° 2,55 раза (2). Излом кривой вблизи 100° соответствовал температуре стеклования θ_g . Температура θ_s — 230 — 235° отвечала переходу в полностью расплавленное состояние. Сокращение, возникшее выше 200° (участок кривой 2), было обусловлено исчезновением преимущественной ориентации звеньев макромолекул в области предплавления. Коэффициенты теплового расширения ниже и выше θ_g у пленки, подвергнутой вытяжке, были меньше, чем у исходной и она обладала большей кристалличностью и упорядоченностью. Соответственно, исходная пленка давала бедную дебаеграмму (2—3 колы-

К статье Л. Д. Буровской и др., к ст. 850

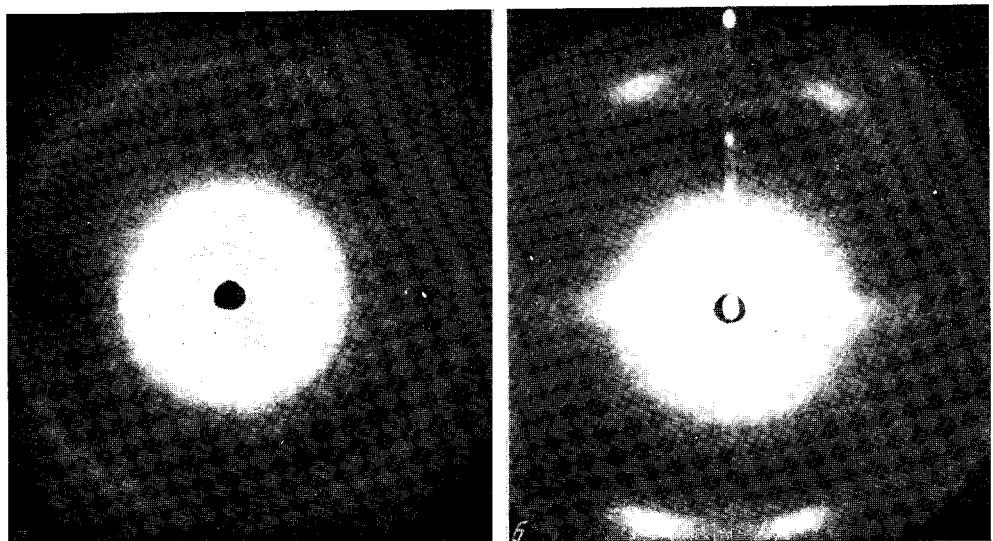


Рис. 2. Дебаеграммы ПВС-І:
а — исходная пленка, б — прогретая и растянутая ($\lambda = 2,55$)

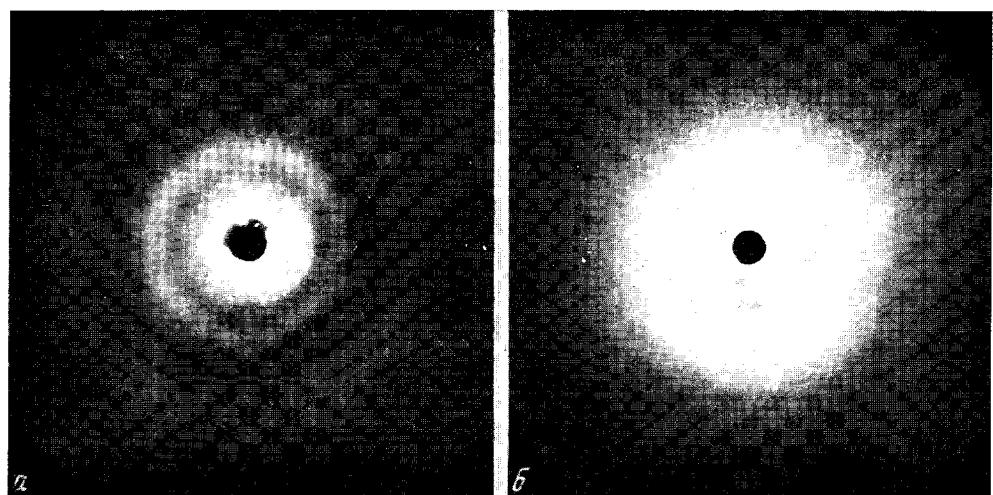


Рис. 3. Дебаеграммы поливинилтрихлорацетата, полученного этерификацией: а —
ПВС-І, б — ПВС-ІІ

ца, рис. 2, а (см. вклейку к стр. 780)), а подвергнутая вытяжке — четкую фазер-диаграмму (рис. 2, б). Текучесть расплава ПВС-I и его полная растворимость в многоатомных спиртах и аминах, диметилсульфоксида (выше 80°) указывали на отсутствие у полимера пространственной структуры. Температуры стеклования и плавления ПВС-I были близки к таковым

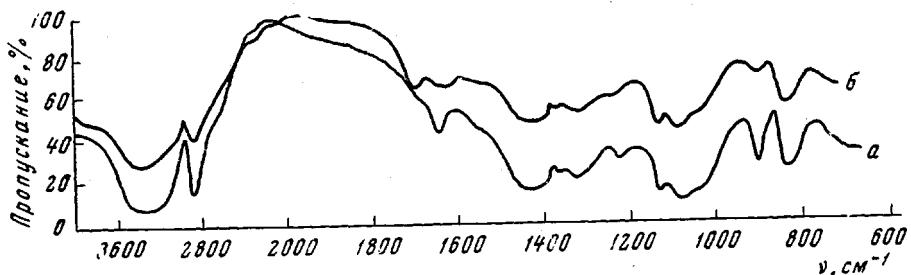


Рис. 4. ИК-спектры ПВС-I (а) и ПВС-II (б)

для обычного атактического ПВС-II [4]. При вытяжке вблизи θ_g ПВС-I легко кристаллизовался. Степень кристалличности ПВС-I, определенная по плотности [5], составляла 65% ($d_{20} = 1,315$), а ПВС-II = 35% ($d_{20} = 1,290$).

Большая (приблизительно в 2 раза) величина степени кристалличности ПВС-I была определена также и по интенсивности полосы поглощения при 1141 см^{-1} в ИК-спектре ПВС *.

Отличие ПВС-I от ПВС-II можно было объяснить большим числом синдиотактических присоединений, «унаследованных» им от исходного эфира. Рентгенографическим методом нельзя было установить структуру ни исходных полиперфторвиниловых эфиров, ни ПВС-I. Первые были аморфными, некристаллизующимися веществами, а синдиотактический ПВС по рентгенограммам не отличался от атактического ПВС [6].

Тактичность ПВС

ПВС	Исходный полимер	Тактичность, %			
		Триады	Диады *		
ПВС-I	Поливинилдодекафтор- энантат	4 36 60	22 78		
ПВС-II	Поливинилацетат [2]	32 46 22	55 45		

* Подсчитано из триад.

В связи с этим о различиях в структуре ПВС-I и ПВС-II мы судили по данным рентгенографического изучения их производных. Полученный из ПВС-I поливинилформиат (ПВФ-I) не растворялся в ацетоне, ацетонитриле и имел плотность $d_{20} = 1,357 \text{ г/см}^3$, в то время как ПВФ-II из ПВС-II был растворим в указанных растворителях и имел пониженную плотность $d_{20} = 1,343 \text{ г/см}^3$. Рентгенографическое изучение показало, что ПВФ-I — кристаллический, а ПВФ-II — аморфный полимеры [3]. Кристаллический ПВФ-I обладал межплоскостными расстояниями 6,50; 4,44; 3,34; 2,60 Å, соответствующими синдиотактической модификации [7].

* Данные получены В. Н. Никитиным.

На большую степень стереорегулярности ПВС-І указывало и то, что ПВТХА, полученный из него, был кристаллическим (рис. 3, а), а из ПВС-ІІ — аморфным полимером (рис. 3, б). У кристаллического ПВТХА межплоскостные расстояния составляли: 2,79, 4,58, 7,35 Å.

В ИК-спектре ПВС-І полоса поглощения при 916 см^{-1} более интенсивна, чем у ПВС-ІІ (рис. 4). Наличие полосы при 916 см^{-1} повышенной интенсивности свидетельствовало об обогащении ПВС-І синдиотактическими последовательностями в структуре цепи [8].

Таким образом, рентгенографические и ИК-спектроскопические данные указывали на преимущественное синдиотактическое стереорегулярное строение ПВС-І.

Для количественной оценки тактичности ПВС-І был снят спектр магнитного резонанса ядер фтора ПВТФА, полученного из ПВС-І. Сигнал ЯМР (рис. 5) расщеплен на три компоненты, интенсивности которых пропорциональны содержанию групп $-\text{CF}_3$ в изо-, гетеро- и синдиотактических триадах. Отнесение линий было сделано на основе [9].

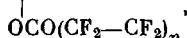
По данным ЯМР оценены среднечисленные длины изо- и синдиотактических последовательностей [10] в ПВС-І, равные 1,2 и 4,3 звеньев соответственно.

Рис. 5. Спектр ЯМР поливинилтрифторметата из ПВС-І

Как видно из таблицы, ПВС-І содержал на 30% больше синдиотактических диад, нежели ПВС-ІІ. Этими структурными различиями, видимо, обусловлена разница в строении и свойствах полученных нами полимеров.

Экспериментальная часть

Получение ПВС-І проводили гидролизом и аминолизом полиперфторвиниловых эфиров, $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_m$ где $n = 2-3$. Для омыления



в гомогенной среде к раствору полифторвиниловых эфиров добавляли 0,5 н. раствор едкого кали. Выпавший осадок ПВС-І отмывали этиловым спиртом от щелочи и сушили. Выход 99,8% от теоретического. Содержание 1,2-гликольных звеньев менее 0,25%. Характеристическая вязкость в пропилендиамине при 25° составляла для ПВС из полиоктафторвалерата ($n = 2$) $[\eta] = 1,2 \text{ д.л./г.}$, у ПВС-І из полидодекафтормэнтата ($n = 3$) $[\eta] = 2,1 \text{ д.л./г.}$ Степень полимеризации ПВС-І = 2100 была вычислена по уравнению из [2]. При расчете значения $[\eta]$ ПВС-І в воде были пересчитаны из значений $[\eta]$ в пропилендиамине.

Формилирование ПВС было осуществлено безводной муравьиной кислотой сmonoхлоруксусной кислотой в качестве катализатора по способу [11]. После двукратного повторения процесса был синтезирован ПВФ с содержанием формиатных групп более 99,9% (по омылению 0,5 н. спиртовым раствором едкого кали).

ПВТФА получали прогревом ПВС-І и трифтормуксусной кислоты в течение 7 час. с обратным холодильником по методике [12]. Полимер растворяли добавлением к реакционной массе ацетона. ПВТФА очищали переосаждением в гексан и сушили в вакууме. Выход 74% от теоретического, содержание трифторметатных групп — 99,8%.

ПВТХА синтезировали реакцией ПВС-І с трихлоруксусной кислотой при 80° в течение 24 часов. Полимер растворяли в ацетоне и трижды переосаждали в гексан, после чего сушили в вакууме. Выход 80% от теоретического.

Определение растворимости ПВС-І проводили ступенчатым нагреванием (10° через 2 часа) в запаянной ампуле с порошком ПВС-І в воде. Регистрировали температуру образования гомогенного раствора.

У синтезированных полимеров исследовали фазово-агрегатное состояние, плотность, кристаллическую структуру и микротактичность. Для этой цели их подвергали термомеханическому, рентгенографическому, ИК- и ЯМР-спектроскопическому изучению.

При термомеханическом исследовании [13] регистрировали кривые удлинение — температура (образцы — полоски пленок $0,1 \times 3 \times 50$ мм; растягивающее напряжение 2—3 кГ/см²).

Дебаеграммы снимали на плоских пленках (установка УРС-50И; СиK_α-излучение, фильтрованное никелем).

Спектры ЯМР высокого разрешения снимали при 42° и частоте 60 Мгц в ацетоне (на спектрометре NMR-3, Н-60).

Плотность при 25° определяли гидростатическим взвешиванием в смеси бензол — четыреххлористый углерод.

Выводы

1. Путем омыления полимерных сложных виниловых эфиров в H-перфорированных слотах впервые синтезирован высокомолекулярный поливиниловый спирт, содержащий около 80% синдиотактических диад. Этерификацией этого поливинилового спирта были получены кристаллические полимеры винилформиата, винилтрифторацетата, винилтрихлорацетата.

2. Синдиотактический поливиниловый спирт отличался от обычного поливинилового спирта (из поливинилацетата) водоустойчивостью, большей степенью кристалличности, малым содержанием 1,2-гликольных звеньев, повышенными показателями прочностных свойств.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Ростовский, Л. Д. Будовская, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **59**, 4, 1967.
2. S. Murahashi, S. Nozakura, M. Sumi, H. Yuki, K. Hafada, Chem. High. Polymers, **23**, 605, 1966.
3. M. Sumi, K. Matsutaga, R. Ohno, I. Nozakura, S. Murahashi, Chem. High. Polymers, **24**, 606, 1967.
4. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Физика твердого тела, **6**, 1333, 1964.
5. И. Сакурода, Химия и технология полимеров 1964, № 10, 80.
6. M. Matsumoto, Chem. Ind. Japan, **13**, 50, 1962.
7. К. Фудзи, Т. Мочизуки, Химия и технология полимеров, 1963, № 1, 72.
8. K. Fujii, I. Ukida, Makromolek. Chem., **65**, 71, 1963.
9. G. G. Pritchard, R. L. Vollmer, W. C. Lawrence, W. B. Black, J. Polymer Sci., A1, 707, 1966.
10. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, стр. 273.
11. K. Fujii, T. Mochizuki, J. High Polymer, Japan, **19**, 124, 1962.
12. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., **73**, 860, 1961.
13. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **2**, 778, 1960.