

УДК 541.64:539

**СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТЬ И КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

В. П. Лебедев, Д. Я. Цванкин, Ю. В. Глазковский

Небольшое число модификаций поливинилхлорида * (ПВХ) получено путем вариации условий проведения свободно-радикальной полимеризации, основными вариантами которой являются: 1) полимеризация ВХ при повышенных температурах ($30-90^\circ$); в этих условиях получаются практически все промышленные марки ПВХ [1]; 2) полимеризация при низких температурах ($30-78^\circ$) [2, 3]. Здесь принята дальнейшая дифференциация условий синтеза: а) окислительно-восстановительная или редокс-полимеризация ($30-30^\circ$); б) полимеризация на металлоорганических катализаторах ($30-78^\circ$); в) радиационная полимеризация с помощью УФ-рентгеновых, γ - и других видов излучения ($30-78^\circ$). Сюда же, по-видимому, можно отнести радиационную полимеризацию ВХ в соединениях включения мочевины [4, 5]; 3) полимеризация в растворах органических соединений [6-10]. Этим способом были получены одни из наиболее кристаллических и одновременно наиболее низкомолекулярных модификаций ПВХ [9, 11].

Полимеризация ВХ по ионному механизму увенчалась успехом лишь при использовании Li- и Mg-органических соединений [12, 13]. Попытки проведения ионно-координационной полимеризации ВХ делались на основе использования модифицированных катализаторов Циглера — Натта [14, 15]. Более подробный обзор работ, посвященных синтезу новых модификаций ПВХ, дан в сборнике [16].

Несмотря на большой интерес к молекулярной и надмолекулярной структуре ПВХ, в этом вопросе имеется много противоречивых результатов и мнений. Так, например, отсутствует единство во взглядах на причину повышенной кристалличности теломеров ВХ, получаемых в среде ряда органических растворителей [6-10], на характер микротактичности этих теломеров [10, 17-19], и ряда других модификаций ПВХ [12-15], на морфологию надмолекулярных образований [20, 21], кристаллическую структуру различных модификаций ПВХ [22-24] и т. д.

Для решения этих противоречий нами было проведено исследование молекулярной и кристаллической структуры десяти наиболее характерных модификаций ПВХ при использовании комплекса физических методов: рентгенографии, электронографии и ИК-спектроскопии. Результаты кристаллографических исследований были опубликованы в работах [25, 26]. Одним из выводов этих работ, важных для обсуждения данного исследования, является единство кристаллической структуры всех модификаций ПВХ, характеризующихся преимущественным содержанием синдиотактической конфигурации звеньев. Кристаллиты ПВХ образуются из синдиотактических участков полимерных цепей, имеющих плоскую зигзагообразную конформацию.

* Под модификациями ПВХ здесь и ниже подразумеваются гомополимеры винилхлорида (ВХ), отличающиеся условиями синтеза — способом полимеризации, типом инициирующей или катализитической системы, температурой и средой полимеризации, а следовательно, и структурными характеристиками.

В данном исследовании приводятся и обсуждаются результаты измерений микротактичности и кристалличности десяти наиболее характерных модификаций ПВХ.

Экспериментальная часть

Исходя из существующих способов синтеза ПВХ, было выбрано 10 наиболее характерных модификаций ПВХ. В табл. 1 приведены основные параметры процесса полимеризации и молекулярный вес M полученных образцов ПВХ. Более подробные сведения об условиях синтеза исследованных образцов ПВХ можно найти в работах, ссылки на которые также приведены в табл. 1.

Все исследования проводили как на нефракционированных образцах, так и на отдельных фракциях. Фракционирование образцов с $M > 10000$ осуществляли методом дробного осаждения с использованием систем циклогексанон — этиленгликоль и тетрагидрофуран — вода.

Теломеры ВХ разделялись на отдельные фракции методом экстракции различными растворителями — бензол, хлороформ, ацетон, тетрагидрофуран, циклогексанон.

Молекулярный вес высокомолекулярных образцов ПВХ ($M > 10000$) определяли из вискозиметрических измерений (циклогексанон, 25°) по формуле [27]

$$[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{-0,78}$$

Для определения M теломеров использовали криоскопию, эбулиоскопию, а также метод измерения тепловых эффектов конденсации («газовая» осмометрия [28]). В качестве растворителей применяли нитробензол (криоскопия), ацетон (эбулиоскопия), тетрагидрофуран, дихлорэтан и циклогексанон (газовая осмометрия). Выбор метода для конкретного образца определялся растворимостью теломера в рабочем растворителе.

Рентгенографический метод использовали для определения степени кристаллизации ПВХ различного происхождения. Измерения проводили на дифрактометре УРС-50ИМ в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Детали эксперимента и способ расчета описаны в работе [11].

Для определения конфигурационного и конформационного состава молекул ПВХ использовали метод ИК-спектроскопии. За основу была выбрана методика Поля —

Таблица 1
Условия синтеза и молекулярный вес различных модификаций ПВХ

Модификация, % ПВХ	Обозначение модификации	Способ полимеризации	Инициатор (катализатор)	Среда полимеризации	Температура полимериза- ции, °C	$[\eta]$, g/dl	$M \cdot 10^{-3}$
1	Промышленный ПВХ	Свободно-радикальная полимеризация	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOCC}_{11}\text{H}_{23}$	Водная суспензия	50	1,15	1060*
2	Низкотемпературный ПВХ	То же	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Fe}$	Вода + метанол	-15	1,48	1500*
3	То же	»	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al} + \text{Cl}_2$ [15]	Бензин	-30	0,96	841**
4	»	»	$\text{CN}(\text{CH}_3)_2\text{CN} = \text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ ДАК**** + γ -облучение [2]	В массе	-40	0,27	161*
5	ПВХ-включения	»	»	В массе	-75	0,23	135*
6	Теломер ВХ с масляным альдегидом	Свободно-радикальная теломеризация	ДАК [7]	Соединение включений мочевины масляный альдегид	-75	—	—
7	Теломер ВХ с CCl_4	То же	$\text{FeCl}_2 + \text{CCl}_4$ [9]	50	<0,01	8-20**	
8	Анионный теломер ВХ	Анионная теломеризация	$(\text{CH}_3)_2\text{CMgCl}$ [13]	Изопропиловый спирт	90	—	8-40**
9	Анионный ПВХ	Анионная полимеризация	$n-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Li}$ [12]	Тетрагидрофуран Гептан	20	—	9-20**
10	Ионно-координационный ПВХ	Ионно-координационная полимеризация	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al} + \text{TiCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ [15]	Бензин	25	0,78	645*
					0	3,53	4500*
					45	0,01	25***

* M_{η} . ** M_n различных фракций. *** $M'_{\eta} ([\eta] = 2,4 \cdot 10^{-4} M^{-0,78})$ [6]. **** ДАК — динитрил азоизомасляной кислоты.

Таблица 2
Отнесение полос (C—Cl) валентных колебаний ПВХ

$\nu, \text{см}^{-1}$	Вид колебаний	Конформация углеродной цепи	Конфигурация	Примечание	Литература
603±2	$S_{\text{пп}}$	$TTTT$	Синдио	Кристаллическая	[29, 30]
613±2	$S_{\text{пп}}$	TT	Синдио	Аморфная	[29, 30]
623±2	$S_{\text{пп}}$	(TG)(TT)(TG)	Изо	»	[29, 30]
635±3	$S_{\text{пп}}$	Нестабильная	Изо	»	[29, 30]
640±2	$S_{\text{пп}}$	$TTTT$	Синдио	Кристаллическая	[29, 30]
647±2	$S_{\text{пп}}$	Нестабильная	Синдио	Аморфная	[29]
677±3	$S_{\text{пп}}$	$TGGT$	Синдио	»	[29]
695±3	$S_{\text{вс}}$	$TGTG$	Изо	»	[29]

Гуммеля по разделению сложного комплекса полос $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ колебаний ПВХ на отдельные составляющие [29]. Мерой содержания различных конформаций в образцах служили относительные интенсивности соответствующих полос спектра. В табл. 2 приведено отнесение частот $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ колебаний ПВХ.

Суммарная относительная интенсивность $A\nu$ всех синдиотактических полос определяла величину степени синдиотактичности α

$$\alpha = \frac{A603 + A613 + A640 + A647 + A677}{\sum_{\nu=550}^{750} A\nu}$$

За меру спектроскопической степени кристалличности ($x_{\text{ик}}$) принимали содержание длинных синдиотактических сегментов с плоской конформацией, определяемое по формуле

$$x_{\text{ик}} = \frac{A603 + A640}{\Sigma A\nu} = \frac{1,5 A603}{\Sigma A\nu}$$

Спектры снимали на спектрометрах UR-10 и UR-20.

Основную массу измерений проводили на таблетках с КВг. Контрольные измерения проводили на образцах промышленного ПВХ с препаратов в виде пленок из раствора, суспензии в вазелиновом масле, ориентированных волокон, а также на таблетках с КВг при 120 и 160°. Опыты показали, что определяемая из измерений величина степени синдиотактичности не зависит от физического состояния и предыстории образца, как это и следует из определения характеристики полимера. В это же время величина ИК-кристалличности менялась в определенных пределах (14—22%) в соответствии с характером изменения рентгеновской кристалличности аналогичных образцов.

Для каждого исследуемого образца ПВХ снимали два спектра — с исходной нетермообработанной таблетки и с этой же таблетки после термообработки при 100—130° в течение 1—2 час. а находили как среднее из обоих измерений, а из двух значений $x_{\text{ик}}$ для сравнения с другими модификациями ПВХ брали наибольшее, всегда соответствовавшее отожженному препарату.

Результаты и их обсуждение

В табл. 3 приведены найденные значения α , $x_{\text{ик}}$ и рентгеновской кристалличности $x_{\text{рг}}$ для исследованных модификаций ПВХ. Из приведенных данных следует, во-первых, что все изученные типы ПВХ, независимо от механизма полимеризации, типа инициирующих и катализитических систем, температуры и среды полимеризации, молекулярного веса, характеризуются преимущественным содержанием звеньев в синдиотактической конфигурации.

Этот вывод без опасения может быть перенесен также на многие другие модификации ПВХ, конкретные условия синтеза которых в чем-либо отличаются от приведенных в табл. 1, если они характеризуются качественно такой же рентгенограммой и ИК-спектром в области 600—700 см^{-1} .

Таблица 3

Синдиотактичность и кристалличность различных модификаций ПВХ

Модификация ПВХ *, №	Температура полимеризации, °С	Тип образца	$M \cdot 10^{-2}$	α	$x_{\text{ик}}$	$x_{\text{рг}}$
1	70	Фракция	365	0,57	20	8
	50	Нефракционированный	1060	0,58	21	9
	30	Фракция	2860	0,59	21	10
2	-15	Нефракционированный	1500	0,59	23	12
	-30	»	810	0,61	24	11
3	-40	»	161	0,60	27	12
4	-75	»	131	0,63	30	15
5	-75	»	—	0,75	55	36
6	50	Нерастворимая фракция	—	0,80	60	42
	50	Фракция	17,5	0,56	23	15
	»	»	13,9	0,63	32	22
7	90	Нефракционированный **	11,5	0,70	46	26
	90	Фракция	39	0,57	15	0
	»	»	16,6	0,58	28	19
8	20	»	8,6	0,70	46	35
9	25	Нефракционированный	645	0,59	21	8
9	0	»	4500	0,59	20	7
10	45	Нефракционированный **	25	0,6***	--	12

* Номера модификаций соответствуют номерам в табл. 1.

** Твердая составляющая полимеризата.

*** Рассчитана из зависимости $D_{\text{ex}}/D_{\text{eq}} = f(\alpha)$.

Другим выводом, который можно сделать из анализа данных табл. 3, является увеличение α высокомолекулярных модификаций ПВХ ($M > 10000$), возникающих при понижении температуры полимеризации. Характер этой зависимости достаточно хорошо изучен и сравнение полученных здесь результатов с литературными данными может послужить дополнительной проверкой использованного метода определения стереорегулярности ПВХ. На рис. 1 представлена зависимость степени синдиотактичности ПВХ от температуры полимеризации, построенная по данным метода ЯМР высокого разрешения, взятым из работ разных авторов [18, 31—34]. На этом же графике нанесены наши результаты для свободно-радикальных (модификаций 1—4) и анионных (модификация 9) образ-

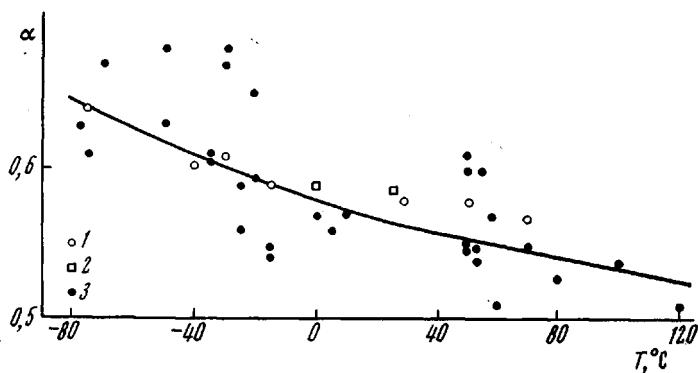


Рис. 1. Зависимость степени синдиотактичности ПВХ от температуры полимеризации при свободно-радикальной (1, 3) и анионной полимеризации (2). 1, 2 — метод ИК-спектроскопии, 3 — метод ЯМР [18, 31—34]

цов ПВХ. Как видно из рисунка, полученные нами значения α как по абсолютной величине, так и по характеру зависимости от температуры полимеризации находятся в соответствии с литературными данными. Из рис. 1 также следует, что общий прирост синдиотактичности молекул ПВХ при понижении температуры полимеризации от -50 до -78° не так велик ($0,57-0,65$), как это считалось в ранних работах по низкотемпературной полимеризации ВХ ($0,55-0,85$) [35, 36].

Наивысшей стереорегулярностью обладает ПВХ-включение ($\alpha=0,80$). Это может быть связано с резким ограничением теплового движения мономерных звеньев ВХ, находящихся в каналах кристаллической решетки мочевины, что, в свою очередь, еще больше усиливает «низкотемпературный эффект» [2] свободно-радикальной полимеризации.

Данные табл. 3 указывают также, что увеличение α всегда приводит к росту как x_{pr} , так и x_{ik} . Разница в абсолютных значениях x_{pr} и x_{ik} может быть обусловлена неодинаковой чувствительностью обоих методов ввиду разной природы проявления кристалличности в рентгенографии и ИК-спектроскопии.

Данные табл. 3 указывают также, что увеличение α всегда приводит к росту как x_{pr} , так и x_{ik} . Разница в абсолютных значениях x_{pr} и x_{ik} может быть обусловлена неодинаковой чувствительностью обоих методов ввиду разной природы проявления кристалличности в рентгенографии и ИК-спектроскопии.

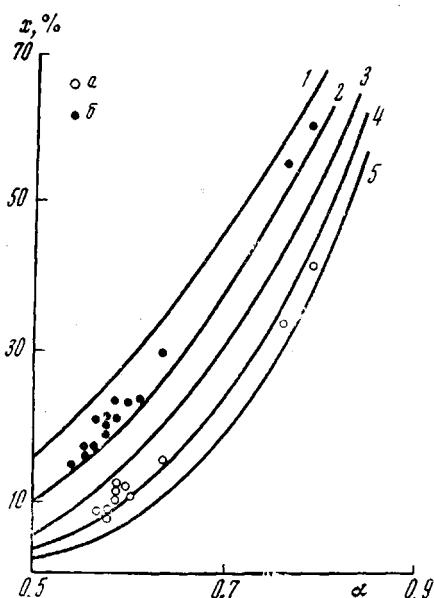
За меру чувствительности методов может быть принята так называемая минимальная длина кристаллизующегося сегмента. Этот термин, введенный Флори для описания кристаллизации сополимеров, характеризует ту наименьшую длину сегмента N_{min} кристаллизующегося компонента сополимера, окруженного в цепи звеньями некристаллизующейся составляющей, при которой этот сегмент еще может участвовать в образовании кристаллической решетки.

В случае ПВХ кристаллизующимся компонентом являются звенья ВХ в синдиотактической конфигурации, статистически распределенные между не принимающими участия в кристаллизации звеньями в изотактической конфигурации. Сравнивая экспериментальные зависимости рентгеновской и ИК-кристалличности от степени синдиотактичности с теоретическими для различных значений N_{min} (рассчитанными для статистического распределения длин сегментов по размерам [2]), можно найти значения N_{min} , обнаруживаемые рентгеновским и спектроскопическим методами.

Рис. 2. Зависимость степени кристалличности ПВХ от степени синдиотактичности для $N_{min}=3$ (1); 4 (2); 5 (3); 6 (4); 7 (5) по рентгеновским (а) и ИК-данным (б)

Анализ полученных результатов (рис. 2) показывает, что возникновение кристаллических дифракционных максимумов на рентгенограммах ПВХ имеет место при длине синдиотактических сегментов в шесть и более звеньев, а кристаллическое расщепление S_{nn} -полосы в ИК-спектре (из-за резонансного взаимодействия С—Cl-валентных колебаний вдоль цепи) наступает уже при наличии 3—4 звеньев в плоской синдиотактической конформации.

Подобного рода оценки применительно к ПВХ уже делались Коккотом [37], который в случае рентгеновского метода для N_{min} нашел значение 12 звеньев, а Таламини с соавторами [34] — 4—5 звеньев. В два раза большее значение N_{min} у Коккота по сравнению с данными Таламини и нашими в основном обусловлено, по-видимому, пониженнной оценкой им степени кристалличности ПВХ. Это наиболее ярко выражилось на приме-



ре промышленного ПВХ, кристалличность которого многими авторами [11, 38, 39] оценивается в настоящее время в $10 \pm 3\%$, а по данным Коккота она равна нулю.

Возвращаясь к данным табл. 3, можно отметить, что все теломеры ВХ ($M < 5000$), обладающие повышенной кристалличностью, одновременно характеризуются и более высокой стереорегулярностью. При этом a и x тем выше, чем ниже M .

Этот результат согласуется с данными недавно опубликованной работы Гоффа с сотр. [19], но противоречит данным Бовея [17, 31], Тингера [18] и Бёкмана [10], не обнаруживших увеличения a у кристаллических теломеров ВХ. Такое противоречие не может быть вызвано ошибочностью метода ЯМР, использованного в работах Бовея, Тингера и Бёкмана, на что указывалось в работе Гоффа. Об этом свидетельствует хотя бы тот факт, что в случае высокомолекулярных образцов ПВХ результаты обоих методов (ЯМР и ИК) практически совпадают [29, 31–35] (рис. 1).

Для выяснения причин этих эффектов необходимо более тщательное изучение зависимости характеристик молекулярной и кристаллической структуры ПВХ от молекулярного веса.

Выводы

1. Методами ИК-спектроскопии и рентгенографии исследовали стереорегулярность и кристалличность 10 наиболее характерных модификаций поливинилхлорида (ПВХ). Условия их синтеза охватывают все виды способов полимеризации (свободно-радикальный, ионный и ионно-координационный); широкий интервал температур полимеризации ($90 - -75^\circ$); основные типы инициирующих систем (перекиси, окислительно-восстановительные системы, металлоорганические соединения и ионизирующие излучения), а также наиболее характерные среды (в массе, в водной суспензии, в растворе и в канальных комплексах мочевины).

2. Установлено, что независимо от условий синтеза все модификации ПВХ обладают преимущественным содержанием звеньев синдиотактической конфигурации.

Наибольшая степень синдиотактичности (0,80) наблюдается для ПВХ-включения. Для высокомолекулярных модификаций характерным является увеличение степени синдиотактичности (от 0,57 до 0,65) при понижении температуры полимеризации (от $+70$ до -75°).

3. Найденные высокие значения степени синдиотактичности (до 0,70) для кристаллических теломеров ВХ тем выше, чем ниже молекулярный вес теломера.

4. Двумя методами — рентгеновским и ИК-спектроскопическим — измерена степень кристалличности исследованных модификаций ПВХ. Разница в $\sim 15\%$ между абсолютными значениями ИК- и рентгеновской кристалличности объясняется разной величиной минимальной длины сегмента цепи, необходимого для проявления кристалличности в ИК-спектре и рентгенограмме. Для ИК-спектроскопии — это 3—4 звена, для рентгеновского метода — более 6 звеньев.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов и акрилатов
им. В. А. Каргина
Всесоюзный научно-исследовательский
Институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
7 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. Barr, Manufacture of Plastics, v. I, N. Y., 1964.
2. J. W. L. Fordham, J. Polymer Sci., 39, 321, 1959.

3. J. W. L. Fordham, P. H. Burleigh, C. L. Sturm, *J. Polymer Sci.*, **41**, 73, 1959.
4. I. Sakurada, K. Nambu, *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 307, 1959.
5. D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5678, 1960.
6. I. Posen, P. H. Burleigh, I. F. Gillespie, *J. Polymer Sci.*, **54**, 31, 1961.
7. К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Е. Ф. Теплов, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, *Высокомолек. соед.*, **4**, 384, 1962.
8. M. Sumi, M. Imoto, *Makromolek. Chem.*, **50**, 161, 1961.
9. В. И. Зегельман, М. Н. Шлыкова, С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 114, 1968.
10. О. С. Востоков, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3399, 1965.
11. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 495, 1967.
12. В. Г. Гасан-Заде, В. В. Мазурек, В. П. Слизкова, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 479, 1968.
13. A. Guyot, P. Q. Tho, *Comp. rend.*, **256**, 165, 1963.
14. В. С. Эглис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, *Высокомолек. соед.*, **1**, 1403, 1959.
15. Ю. А. Сангалиов, *Диссертация*, 1965.
16. Сб. Получение и свойства ПВХ, под ред. Е. Н. Зильбермана, изд-во «Химия», 1968.
17. F. A. Bovey, C. V. D. Tiers, *Chem. Ind.*, 1962, 826.
18. W. C. Tincher, *Makromolek. Chem.*, **85**, 20, 1965.
19. А. Л. Гофф, Н. П. Яковлев, В. М. Жулин, К. Г. Гоникберг, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 1309, 1969.
20. A. Utsuo, R. S. Stein, *J. Polymer Sci.*, **C11**, 49, 1965.
21. Л. И. Видяйкина, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, *Высокомолек. соед.*, **8**, 390, 1966.
22. G. Natta, P. Corradini, *J. Polymer Sci.*, **20**, 251, 1956; *Rend Acad. Naz Lincei*, **31**, 17, 1961.
23. T. Imoto, Y. Nakai, *J. Soc. Text. Cell. Ind., Japan*, **13**, 808, 1957.
24. M. Asahina, K. Ocsuda, *Kobunski Kagaku*, **17**, 607, 1960.
25. В. П. Лебедев, Ж. структ. химии, **8**, 676, 1967; **9**, 854, 1968; **10**, 1070, 1969.
26. В. П. Лебедев, Д. Я. Цванкин, А. И. Китайгородский, *Высокомолек. соед.*, **B13**, 813, 1971.
27. M. Bohdanskii, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 343, 1967.
28. Сб. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, изд-во «Мир», 1968, стр. 55.
29. H. V. Pohl, D. O. Hammel, *Makromolek. Chem.*, **113**, 190, 203, 1968.
30. S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman, A. R. Berens, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2621, 1963.
31. F. Bovey, E. W. Anderson, D. G. Douglas, J. A. Manson, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1199, 1963; *J. Phys. Chem.*, **71**, 312, 1967.
32. S. Satoh, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 5224, 1964; **4**, A-1, 1373, 1966.
33. J. Bagan, K-H. Hellwege, U. Jonsen, *Makromolek. Chem.*, **95**, 187, 1966.
34. G. Talamini, G. Vidotto, *Makromolek. Chem.*, **100**, 48, 1967.
35. H. Germar, K-H. Hellwege, O. Jonsen, *Makromolek. Chem.*, **100**, 106, 1963.
36. M. Takeda, K. Imura, *J. Polymer Sci.*, **57**, 383, 1962.
37. D. Kockott, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **198**, 17, 1964.
38. C. Garbuglio, A. Rodella, G. C. Borsini, E. Galinella, *Materie plast.*, **46**, 166, 1964.
39. R. J. D'Amato, S. Strella, *J. Appl. Polymer Sci.*, *Appl. Polymer Sympos.*, 1969, N 8, 275.

STEREOSPECIFICITY AND CRYSTALLINITY OF POLY(VINYL-CHLORIDE) OF DIFFERENT ORIGIN

V. P. Lebedev, D. Ya. Tsvankin, Yu. V. Glazkovskii

Summary

The stereospecificity and crystallinity of ten most characteristic poly(vinyl chloride) (PVC) modifications have been studied by IR-spectroscopy and x-ray diffraction analysis. An examination of the results obtained has shown the stereospecificity of PVC obtained to be unaffected by the polymerization mechanism, the type of initiating and catalytic systems, and also by the polymerization medium. Increase in the degree of syndiotacticity was observed only when the polymerization temperature decreased below 0° and also for all telomers with molecular weight below ~ 2000. The crystallinity determined by x-ray diffraction and IR-spectroscopic studies has been found to depend on the degree of syndiotacticity.
