

УДК 541(64+24):539.107

**КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ
И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ**

***В. П. Лебедев, В. И. Зегельман, Д. Я. Цванкин,
Е. Н. Зильберман***

В работе [1] было показано, что у теломеров винилхлорида (ВХ) с масляным альдегидом (МА), CCl_4 (свободно-радикальная полимеризация) и с трет.бутилмагнийхлоридом (анионная полимеризация) обнаруживается увеличение степени синдиотактичности и степени кристалличности при снижении молекулярного веса M ниже ~ 2000 . Вторая часть этого вывода — зависимость степени кристалличности от M — ранее качественно была обнаружена для теломеров ВХ с МА, тетрагидрофураном, тетралином и хлороформом [2], а количественно изучена в случае теломеров ВХ с CCl_4 [3, 4], МА и триэтиламином [4].

В отношении другой части вывода — зависимости степени синдиотактичности от M — литературные данные более скучны и очень противоречивы. Уже в первых работах по синтезу кристаллических продуктов полимеризации ВХ в среде МА [5—7] был сделан вывод о высокой стереорегулярности полученного низкомолекулярного поливинилхлорида (ПВХ). Основой для такого заключения явились высокие значения для него величины отношения оптических плотностей $D_{635}/D_{690} = 3,7\text{--}4,7$ вместо $1,4\text{--}1,7$ в случае промышленного ПВХ. Недавно Гофф с соавторами [8] подтвердили этот вывод количественными измерениями микротактичности теломера ВХ с МА, исходя из анализа температурной зависимости интенсивности полос $\delta(\text{CH}_2)$ -колебаний в ИК-спектре по методике Гермара [9]. Однако при использовании метода ЯМР высокого разрешения, сначала путем качественного сравнения ЯМР-спектров низкомолекулярного и обычного ПВХ [2, 10], а в дальнейшем и при количественных измерениях [11—13] у теломеров ВХ не было обнаружено повышенной степени синдиотактичности. В табл. 1 сведены все известные нам из литературы результаты измерения степени синдиотактичности низкомолекулярного ПВХ и для сравнения аналогичные данные для обычного (промышленного) ПВХ.

После таких результатов применения метода ЯМР причину высокой кристалличности теломеров стали искать в высокой линейности их молекул [10], однако выполненные измерения разветвленности не подтвердили в полной мере это предположение [20, 21]. В настоящее время многие авторы в качестве причины высокой кристалличности теломеров ВХ видят очень низкий M этих продуктов, не раскрывая характера самого явления [2, 4, 20, 29]. В работе [8] высокая кристалличность теломеров ВХ с МА связывается с повышенной стереорегулярностью, а результаты метода ЯМР признаны ошибочными. Получение высокостереорегулярных продуктов при свободно-радикальной полимеризации ВХ в среде МА авторы объясняют фракционированием исходного полимеризата (в среднем низ-

Таблица 1
Стереорегулярность низкомолекулярного ПВХ

Среда полимеризации (тегоген)	Температура, °C	Молекулярный вес	Степень синдиотактичности колебаний			
			по ЯМР-спектрам		по ИК-спектрам колебаний	
			α-протона	β-протонов	$\nu(C - Cl)$	$\delta(CH_2)$
Циклогексанон	100	1450	—	0,54 [19]	—	—
»	50	3550	—	0,55 [11]	—	—
CCl ₄	70	2500	—	0,55 [12]	—	—
МА	50	—	0,53 [13]	0,56 [13]	—	—
Промыпленный ПВХ	50–60	1000	0,5–0,6 [14–17]	0,54–0,60 [13–15]	0,52–0,57 [16–18]	0,53–0,56 [16–19]
МА	50	8300	—	—	—	0,54 [8]
»	50	1750	—	—	—	0,63 [8]
»	50	2700	—	—	—	0,77 [8]
»	50	3100	—	—	—	0,83 [8]

кореугулярного) по кристалличности из-за различной растворимости аморфной и кристаллической фракций различного M в полимеризационной среде или в системе растворитель — осадитель при переосаждении.

Обнаруженная нами повышенная степень синдиотактичности теломеров [1] хотя и согласуется с данными работы Гоффа с соавторами, однако противоречие с результатами метода ЯМР остается и требует своего разрешения. Кроме того, в работе Гоффа не обнаруживается в явном виде увеличение синдиотактичности с уменьшением M теломера.

С этой целью нами были проведены измерения степени синдиотактичности, ИК- и рентгеновской кристалличности, а также содержания различных конформаций в цепи ПВХ в широком интервале M .

Экспериментальная часть

При выборе образцов для исследования зависимости характеристик молекулярной структуры ПВХ от M необходимо было исключить влияние на них лишь температуры полимеризации, так как в наших экспериментах не было обнаружено проявления роли способа полимеризации, типа катализитической или инициирующей системы и среды полимеризации [1]. Для выполнения этого условия практически оказалось достаточным [1], чтобы температуры полимеризации исследуемых образцов ПВХ были выше 0°.

В табл. 2 дана краткая характеристика условий синтеза и фракционирования исследованных образцов ПВХ.

Методики ИК-спектроскопического анализа стереорегулярности и рентгеновского эксперимента те же, что и в [1]. Электронографические и электронно-микроскопические эксперименты проводили на приборах ЭГ-1 и УМВ-100 соответственно.

Результаты и их обсуждение

Молекулярный вес и стереорегулярность ПВХ. На рис. 1 приведены результаты измерения степени синдиотактичности исследованных образцов ПВХ. Как видно, степень синдиотактичности практически не зависит от M в диапазоне от 2000 до 450 000 и составляет в среднем $0,57 \pm 0,02$. В области значений M ниже 2000 обнаруживается как бы «разрыв» в зависимости, приходящийся на граничную область M между твердым и жидким агрегатными состояниями теломеров.

Твердые фракции теломера вблизи этой границы обогащены молекулами с высокой стереорегулярностью (по сравнению со средним уровнем степени синдиотактичности), а жидкие обеднены ими. Причиной этого явления, по-видимому, является зависимость температуры стеклования T_c ПВХ (а также и температуры плавления кристаллитов) от степени синдиотактичности: чем выше синдиотактичность, тем выше T_c (и T_{pl}) [19, 23, 24]. Такая зависимость должна привести к смещению границы жидкого и твердого агрегатных состояний в область более низких значе-

Условия синтеза, фракционирования и молекулярный вес полимеров BX

Таблица 2

Инициатор, катализатор, промышленная марка	Среда	Температура, °C	Фракционирующая система растворитель — осадитель	Фракционирующий элюент	[η], дL/g	\bar{M}_v	\bar{M}_n			
							осмометрия	газовая осмометрия	эбулиoscкопия	криоскопия
Свободно-радикальная полимеризация										
C-100	Водная суспензия	30	Циклогексапон — этиленгликоль	—	2,49 2,29 2,18 2,14	286 500 256 500 241 500 235 000	156 700 126 000	—	—	—
Vipla	—	—	Тетрагидрофуран — вода ^a	—	1,62 1,53 1,25 1,21 0,975 0,740	166 100 154 500 118 500 113 600 86 200 60 500	—	—	—	—
C-50	Водная суспензия	50	Циклогексапон — этиленгликоль	—	0,815 0,628 0,490 0,389 0,264	68 400 48 600 35 500 26 400 16 100	51 700 —	—	—	—
Перекись лаурила	То же	50	Нефракционирован	Хлороформ	1,15	106 000	—	—	—	—
			—	»	—	—	—	5900	—	—
			—	»	—	—	—	5500	—	—
			—	»	—	—	—	4500	—	—
Динитрил азоизомасляной кислоты	Масляный альдегид (MA : BX = 1 : 1) MA : BX = 1,5 : 1,0	50	—	Хлороформ Ацетон » Циклогексапон	— — — —	— — — —	— — — —	1960 1750 1540 1390	—	1150
FeCl ₂ + CCl ₄	Изопропиловый спирт	90	Нефракционирован	Бензол Ацетон Циклогексанон	— — —	— — —	— — —	3750 1660 860	3900 — —	—
Анионная полимеризация										
<i>n</i> -(C ₄ H ₉)Li	Гептан »	0 25	Нефракционирован Нефракционирован	— —	3,53 0,78	450 000 64 500	— —	— —	— —	—
(CH ₃) ₃ CMgCl	Тетрагидрофуран	20	— — — — —	Ацетон Тетрагидрофуран Циклогексапон Петролейный эфир То же	— — — — —	— — — — —	— — — — —	2000 1200 — 700 530	— — — — —	900

ний M для молекул высокой регулярности и наоборот. В результате этого при выделении твердого компонента из исходного полимеризата будет иметь место частичное фракционирование образца по стереорегулярности. Чем дальше M образца от границы различных агрегатных состояний, тем меньше самоизвольное фракционирование будет сказываться на стереорегулярности жидкого и твердого компонентов теломера. В наших опытах интервал M , в котором проявляется этот эффект для твердых фракций, лежит в пределах от 800 до 1500.

Таким образом, если иметь в

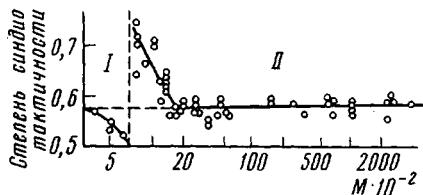


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени синдиотактичности ПВХ от молекулярного веса: I — жидкое; II — твердые продукты

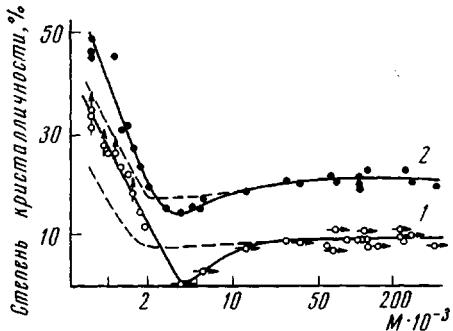


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени кристалличности ПВХ от молекулярного веса:

1 — рентгеновская; 2 — ИК-кристалличность; вертикальные стрелки — оси полимерных цепей в тонких пленках ориентированы нормально к поверхности пленки; горизонтальные — оси цепей ориентированы параллельно плоскости пленки

виду исходный полимеризат теломера, то он должен обладать такой же стереорегулярностью, что и высокомолекулярные образцы ПВХ. Это означает, что степень синдиотактичности ПВХ не зависит от M во всем диапазоне от 500 до 450 000.

Молекулярный вес и кристалличность ПВХ. Зная степень синдиотактичности образцов ПВХ различного M можно рассчитать ожидаемую степень кристалличности этих образцов, используя приведенные в работе [1] зависимости ИК- и рентгеновской кристалличности от степени синдиотактичности. На рис. 2 пунктирными линиями приведены полученные таким способом графики ожидаемой ИК- и рентгеновской кристалличности от M ; сплошными — аналогичные зависимости, найденные на опыте. При сравнении ожидаемых и наблюдаемых зависимостей обнаруживается главным образом два несоответствия: более резкое увеличение наблюдаемой кристалличности с уменьшением M от 2000 до 800, по сравнению с ожидаемой, наличие минимума на экспериментальных кривых кристалличности в области значений $M \approx 4000$.

Для того чтобы понять причины возникновения этих аномалий, было изучено изменение конформационного состава макромолекул ПВХ в зависимости от M . Мерой содержания различных конформаций являлась относительная интенсивность соответствующих полос спектра ν — ($C-Cl$)-колебаний, выделенных методом графического разделения из исходного комплекса полос. Чтобы исключить влияние изменения степени синдиотактичности образца на сравниваемые значения содержания конформаций, интенсивность каждой полосы ИК-спектра относилась к суммарной интенсивности полос только одной конфигурации. Другими словами, интенсивность каждой изотактической полосы делилась на суммарную интенсивность всех изотактических полос, а синдиотактических — на сумму интенсивностей всех синдиотактических полос.

Измерения проводили на образцах, находящихся в двух крайних фазовых состояниях — полностью аморфизованном и максимально закристаллизованном. Для достижения уровня кристалличности, близкого к максимальному, таблетки с KBr отжигали при 100—130° в течение 1 часа.

Сложнее оказалось осуществить аморфизацию образцов. Обычные методы — съемка при температурах выше точки плавления, закалка расплава ($T_{\text{пл}} = 210^\circ$) [25] или съемка раствора — оказались непригодными из-за сильной термодеструкции ПВХ при температурах более 210° и наличия интенсивных полос поглощения растворителей ПВХ в рабочем интервале частот $550-750 \text{ cm}^{-1}$. Выход в случае высокомолекулярных образцов был

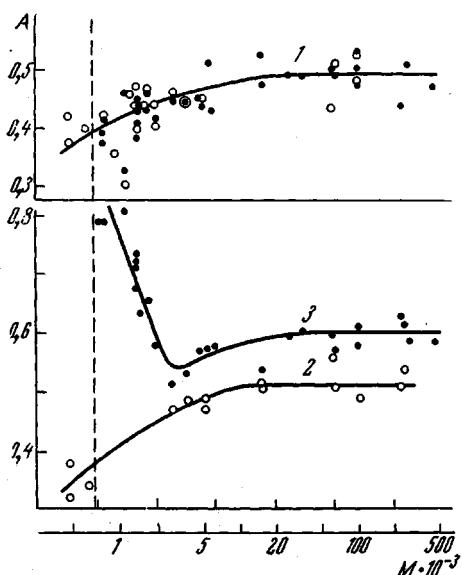


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительного содержания стабильных конформаций в ПВХ (A) от молекулярного веса:

1 — содержание спиральной изотактической $TGTG$ -конформации для аморфизованных (○) и закристаллизованных (●) образцов; 2 — содержание плоской синдиотактической TT -конформации для аморфизованных; 3 — закристаллизованных образцов

Рис. 4. Зависимость относительного содержания нестабильных конформаций ПВХ (A) от молекулярного веса:

1 — изотактическая $S_{\text{иц}}$; 2 — $S_{\text{иц}'}$ конформации; 3 — синдиотактическая $S_{\text{ис}}$ -конформация для аморфизованных; 4 — для закристаллизованных образцов; 5 — вторая нестабильная синдиотактическая конформация для аморфизованных; 6 — для закристаллизованных образцов

найден в использовании нетермообработанных таблеток с КВг. Ранее было показано [26], что холодное прессование или тщательное растирание промышленного ПВХ приводит к его полной аморфизации. Рентгеновская кристалличность при этом равна нулю, а ИК-спектроскопическая — обычно 13—16 %, что соответствует величине разности абсолютных значений кристалличности, измеряемой этими методами [1].

В случае теломеров полная аморфизация достигалась этим методом редко, однако недостающие данные были получены при использовании жидких фракций теломеров.

На рис. 3 и 4 приведена зависимость содержания наблюдаемых стабильных и нестабильных конформаций синдиотактических и изотактических сегментов молекул ПВХ от M . Как видно, в случае аморфизованных препаратов, относительное содержание обеих стабильных конформаций — спиральной изотактической $TGTG$ и плоской синдиотактической TT одинаковым образом зависит от M . Начиная с низких значений M , при его увеличении содержание стабильных конформаций сначала растет, а затем выходит на постоянный уровень. Содержание нестабиль-

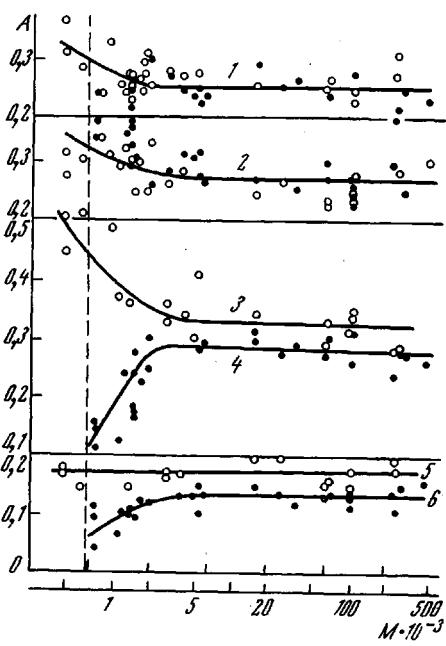


Рис. 4

ых конформаций обнаруживает обратную зависимость от M . Эти результаты означают, что с увеличением длины цепи переходы из одной конформации в другую все более затрудняются, вследствие чего происходит увеличение содержания стабильных конформаций. Уменьшение вероятности конформационных переходов с увеличением длины цепи не может продолжаться беспрепятственно. При достижении некоторой длины, определяемой жесткостью цепи, добавление последующих звеньев уже не будет влиять на вращение вокруг первой связи С—С. Этому моменту в данном случае отвечает выход на постоянный уровень стабильных конформаций (рис. 3 и 4). Кристаллизация образцов не должна заметно сказаться на соотношении между различными изотактическими конформациями, так как в ПВХ кристаллизуется только синдиотактическая составляющая. Данные рис. 3 (кривая 1) и 4 (кривые 1, 2) (темные экспериментальные точки) подтверждают этот вывод. Иначе обстоит дело в случае синдиотактических конформаций, так как стабильная плоская конформация будет замораживаться в кристалле. Чем больше вероятность конформационных переходов, тем чаще наряду с другими будет встречаться и плоская конформация, которая будет фиксироваться кристаллической решеткой. Кривая 3 на рис. 3 и кривые 4, 6 на рис. 4 подтверждают описанную картину явления, а именно: для закристаллизованных образцов характер зависимостей содержания конформаций от M изменился на обратный по сравнению с кривыми для аморфизованных образцов. Более того, плоская синдиотактическая конформация будет фиксироваться только в том случае, если соответствующий участок цепи будет иметь длину в четыре и более звеньев, что видно из рис. 5, на котором представлена зависимость содержания плоской конформации от M отдельно для длинных кристаллизующихся сегментов и коротких сегментов, входящих в некристаллическую составляющую полимера. Характер зависимости для коротких сегментов оказался таким же, как и для аморфизованных образцов (рис. 3, кривая 2), в то время как для длинных сегментов эта зависимость носит обратный характер.

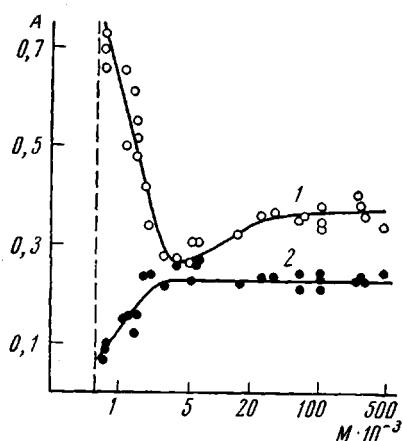


Рис. 5. Зависимость относительного содержания коротких (1) и длинных плоских синдиотактических сегментов ПВХ (2) (A) от молекулярного веса для закристаллизованных образцов

$= 800 - 2000$. Теперь становится понятными причины разногласий в результатах измерений степени степени ЯМР и ИК-спектроскопии.

В методе ЯМР информацию о микротактичности полимеров несут лишь спектры высокого разрешения. Для их получения измерения необходимо проводить в растворах, так как только в этом случае магнитное дипольное взаимодействие соседних ядер, приводящее к расширению линий в спектрах ЯМР, может быть усреднено до нуля. Съемку ЯМР спектров ПВХ методически оказалось удобнее проводить в растворах хлорбензола или *o*-дихлорбензола. Однако наиболее кристаллические, а поэтому и наиболее регулярные фракции теломеров ВХ с $M = 800 - 1000$ с большим трудом растворяются лишь в циклогексаноне или нитробензоле. Поэтому ЯМР исследования обычно проводят с образцами большего

M (1450, 2500, 3550 в табл. 1), которые и по данным ИК-спектроскопии (рис. 1) также не отличаются по стереорегулярности от промышленного ПВХ. Они, тем не менее, могут обладать повышенной кристалличностью из-за воздействия второго фактора — конформационного. Если же делается попытка снять ЯМР спектр теломера, со средним $M = 1200$ и ниже, то получаемый при этом спектр, скорее всего, должен быть отнесен только к растворимой и, следовательно, к наименее регулярной фракции теломера. В формировании же ИК-спектра всегда принимает участие весь образец независимо от вида препарата — таблетки с KBr пленки, суспензии или растворы.

Остается пока невыясненной природа минимума на кривых степени кристалличности от M (рис. 2). Правда, сам факт наличия экстремума на графике физической функции указывает на то, что с обоих сторон минимума должны действовать различные механизмы явления. В данном случае речь идет о кристалличности, и поэтому можно ожидать существенных различий в структурообразовании высокомолекулярных и теломерных (олигомерных) образцов ПВХ.

Структурообразование в образцах ПВХ различного молекулярного веса. Можно предположить, что с обеих сторон минимума на кривых кристалличности ПВХ имеет либо различную кристаллическую структуру, либо различное морфологическое строение кристаллитов. Первая возможность отпадает, так как ранее нами было установлено [27, 28], что все известные модификации ПВХ кристаллографически изоморфны. Что касается морфологии кристаллитов ПВХ, то она хорошо изучена лишь для теломеров ВХ [29—31], т. е. для низкомолекулярной ветви кривых кристалличности рис. 2.

Простейшим элементом надмолекулярных кристаллических образований теломеров ВХ является монокристаллическая пластина. Она построена из полностью вытянутых цепей, ориентированных перпендикулярно поверхности пластин. Толщина пластин равна длине молекул и для $M \sim \sim 800 - 1600$ составляет $\sim 30 - 70 \text{ \AA}$.

Морфология кристаллитов высокомолекулярного ПВХ методом электронной микроскопии не прослеживается. В качестве примера на рис. 6 приведены электронно-микроскопические фотографии текстурированных пленок промышленного ПВХ и теломера ВХ с CCl_4 , сформованных на сколах монокристаллов NaCl . Электронограммы от этих пленок обнаруживают весьма совершенную ориентацию кристаллитов мозаичного типа, причем в теломерной пленке ось цепи перпендикулярна поверхности, а в полимерной расположена в плоскости пленки. На фотографиях кристаллиты видны лишь в теломерной пленке в виде многослойных пластинчатых кристаллов. В полимерной пленке прослеживаются только зерниподобные образования, размеры которых в среднем на порядок больше размеров кристаллитов, оцененных по расширению рефлексов на электронограммах.

Пластинчатые монокристаллы, найденные недавно в высокомолекулярных образцах низкотемпературного ПВХ [32], по-видимому, обусловлены теломерной составляющей полимеризата, которой образуется до 30—40 % при температурах полимеризации $-30 - -75^\circ$ [33].

Дополнительную информацию о морфологическом строении кристаллов может дать анализ текстур, возникающих в тонких пленках (несколько сотен ангстрем) ПВХ. Хорошо известно, что в тонких пленках большинства кристаллизующихся полимеров самоизвольно возникает аксиальная текстура. Ось текстуры при этом совпадает с осью полимерной цепи и перпендикулярна поверхности пленки. Причиной возникновения аксиальной *c*-текстуры, по-видимому, является складчатый механизм роста полимерных кристаллов из растворов, которому соответствует неограниченный рост кристаллов в направлениях, перпендикулярных оси цепи, и ограниченный длиной складки вдоль оси цепи.

В тонких полимерных пленках на рост кристаллов, ориентированных осью цепи в плоскости пленки, накладывается дополнительное ограничение — малая толщина пленки. Поэтому до нормальных размеров, отвечающих конкретным условиям кристаллизации, смогут вырасти лишь кристаллы, ориентированные осью цепи перпендикулярно поверхности пленки. То же самое имеет место в случае кристаллов олигомеров и теломеров, для которых фактором, ограничивающим рост кристаллов вдоль оси цепи, является небольшая длина их молекул.

В случае тонких пленок ПВХ оказывается, что *c*-текстура образуется только в пленках теломеров, а в пленках высокомолекулярных образцов ось цепи всегда ориентирована в плоскости пленки [27]. В пленках, полученных из растворов смесей теломера и полимера различного состава всегда обнаруживается наложение двух текстур: *c*-текстуры теломера и *a + b*-текстуры полимера [33]. Такое специфическое поведение высокомолекулярного ПВХ должно быть вызвано и специфическим строением его кристаллитов, образование которых происходит, по-видимому, без складывания цепей. Можно предположить, что кристаллиты полимерных образцов ПВХ строятся из синдиотактических участков разных молекул, и любая отдельная цепь проходит последовательно через несколько кристаллитов. Если же происходило бы складывание такой низкорегулярной цепи ($\alpha = 0,6$), то в кристалле должно было войти 40% звеньев в изотактической конфигурации, тогда как кристаллическая решетка ПВХ строится из синдиотактических сегментов цепи в плоской конформации.

Таким образом, ориентация оси цепи в тонких пленках ПВХ может служить индикатором морфологического строения кристаллитов ПВХ. На рис. 2 стрелками на экспериментальных точках указана ориентация оси цепи в тонких пленках. Как видно из рисунка, в области минимума кривой кристалличности происходит инверсия ориентации оси цепи: нормально к поверхности пленки для образцов с $M < 4000$ и параллельно для образцов с $M \geq 4000$. Теперь картина структурообразования ПВХ во всем исследованном интервале M представляется такой: теломеры ВХ с $M \sim 800$ кристаллизуются в пластинчатые парафиноподобные кристаллы, построенные из полностью вытянутых цепей. По мере увеличения M содержание полностью регулярных цепей быстро уменьшается ввиду статистического распределения длин стереорегулярных участков цепи по размерам. Это приводит к снижению степени кристалличности, которая достигает 0% при $M \approx 4000$. Последующее возрождение кристалличности вызвано началом работы другого механизма образования кристаллитов, которые в этом случае образуются из стереорегулярных участков различных цепей, а каждая цепь может проходить через несколько кристаллитов.

Выводы

Установлено, что повышенная синдиотактичность теломеров винилхлорида (ВХ) вызвана фракционированием полимеризата по стереорегулярности при разделении твердой и жидкой составляющих продукта. Повышенная степень кристалличности таких фракций лишь частично объясняется увеличением их стереорегулярности. Другим фактором, повышающим кристалличность теломеров ВХ, является большая частота конформационных переходов в коротких молекулах и замораживание стабильной *транс-транс*-конформации при кристаллизации образца. Высказано предположение, что разногласия в оценке стереорегулярности теломеров методами ЯМР и ИК-спектроскопии вызваны плохой растворимостью наиболее стереорегулярных функций теломеров в рабочих растворителях методом ЯМР и существованием конформационного фактора, повышающего кристалличность низкорегулярных фракций теломеров ВХ.

На графике зависимости степени кристалличности ПВХ от молекулярного веса обнаружен минимум в области значения $M \approx 4000$, что

К статье В. П. Лебедева и др.

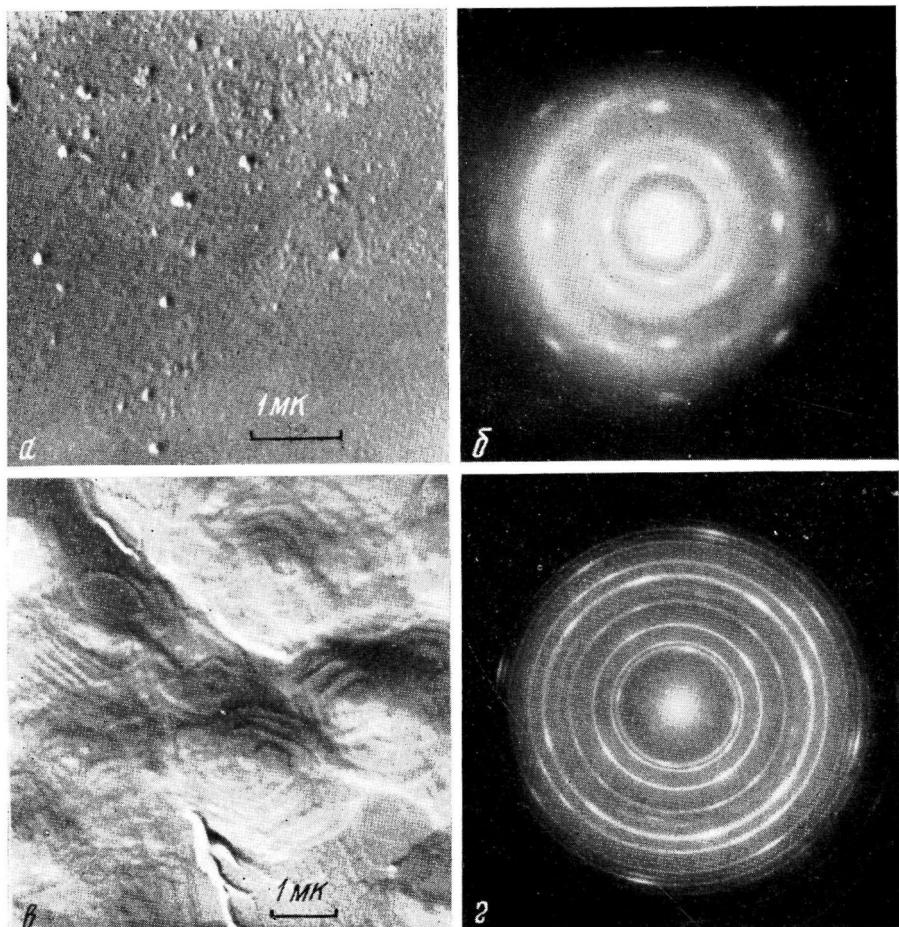


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии и электронограммы эпитетаксиальных пленок ПВХ:
а, б — промышленный ПВХ; в, г — теломер ВХ с CCl_4 .

связывается с изменением морфологического строения кристаллитов ПВХ от пластиинчатых парафиноподобных кристаллов теломеров ВХ к мелким кристаллитам полимера, построенным из коротких синдиотактических участков различных цепей.

Институт элементоорганических

соединений АН СССР

Институт хлорорганических

продуктов и акрилатов

им. В. А. Карагина

Поступила в редакцию

7 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лебедев, Д. Я. Цванкин, Ю. В. Глазковский, Высокомолек. соед., **A14**, 1010, 1972.
2. О. С. Боскман, J. Polymer Sci., **A3**, 3399, 1965.
3. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Светозарский, Э. Г. Померанцева, Докл. АН СССР, **170**, 1092, 1966.
4. В. И. Зегельман, М. Н. Шлыкова, С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, Высокомолек. соед., **A10**, 114, 1968.
5. Р. Н. Burleigh, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 749, 1960.
6. I. Rosen, R. N. Burleigh, J. P. Gillespie, J. Polymer Sci., **54**, 31, 1961.
7. К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., **4**, 384, 1962.
8. А. Л. Гофф, И. П. Яковлев, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, Высокомолек. соед., **A11**, 1309, 1969.
9. H. Germar, K.-H. Hellwege, U. Jonsen, Makromolek. Chem., **60**, 106, 1963.
10. F. A. Bovey, C. V. D. Tiers, Chem. Ind., 1962, 826.
11. F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson, R. L. Korkegau, J. Phys. Chem., **39**, 1199, 1963.
12. T. Yoshino, J. Komijama, J. Polymer Sci., **B3**, 311, 1965.
13. W. C. Tincher, Makromolek. Chem., **85**, 20, 1965.
14. S. Satoh, J. Polymer Sci., **54**, S6, 1961.
15. J. Bagan, K.-H. Hellwege, U. Jonsen, Makromolek. Chem., **95**, 187, 1966.
16. H. U. Pohl, D. O. Hammel, Makromolek. Chem., **113**, 190, 203, 1968.
17. M. Takeda, K. Imura, J. Polymer Sci., **57**, 383, 1962.
18. J. Stork, B. Kolinsky, M. Riska, D. Lim, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 2013, 1967.
19. A. Nakajama, H. Hamada, S. Hayashi, Makromolek. Chem., **95**, 40, 1966.
20. G. M. Burnett, F. L. Ross, J. N. Hay, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 1467, 1967.
21. G. Boccato, A. Rigo, G. Talamini, F. Zillo-Grandi, Makromolek. Chem., **108**, 218, 1967.
22. A. Crugnola, Chimica e Industria, **50**, 880, 1968.
23. C. Garbuglio, A. Rodella, G. C. Borsini, E. Galinella, Materie plast., **46**, 166, 1964.
24. F. P. Reding, E. R. Walter, F. G. Welch, J. Polymer Sci., **56**, 225, 1962.
25. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Пласт. массы, 1968, № 4, 8.
26. Ю. В. Глазковский, А. Н. Завьялов, В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, Высокомолек. соед., **A10**, 2604, 1968.
27. В. П. Лебедев, Ж. структ. химии, **8**, 676, 1967; **9**, 854, 1968; **10**, 1070, 1969.
28. В. П. Лебедев, Д. Я. Цванкин, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., **B13**, 813, 1971.
29. R. W. Smith, C. E. Wilkes, J. Polymer Sci., **B5**, 433, 1967.
30. Д. Н. Борт, Диссертация, 1965.
31. Д. Н. Борт, В. И. Зегельман, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., **A10**, 1292, 1968.
32. A. Nakajama, S. Hayashi, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, **229**, 12, 1969.
33. Н. А. Окладнов, В. П. Лебедев, В. И. Зегельман, Н. Н. Зильберман, С. В. Светозарский, Высокомолек. соед., **A12**, 306, 1969.

CONFORMATIONAL COMPOSITION AND STRUCTURE-FORMATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) IN A WIDE MOLECULAR WEIGHT RANGE

V. P. Lebedev, V. I. Zegel'man, D. Ya. Tsvankin, E.N. Zil'berman

Summary

The results of measurements of the syndiotacticity and X-ray and IR-crystallinity of (poly(vinyl chloride)) (PVC) in the molecular weight range 500—450 000 are given. The reasons of higher stereospecificity and crystallinity of vinyl chloride telomers are elucidated. On the basis of the extremal dependence of the degree of crystallinity of PVC on the molecular weight and the diffraction data on the polymer chain orientation in thin PVC films, a picture is suggested of structure-formation of PVC over the whole molecular weight range studied.