

УДК 541.64 : 547.322

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА
С ВИНИЛПРОПИОНАТОМ**

**Шлыкова М. Н., Новикова Н. Б., Лебедев В. П.,
Воронин А. П., Яновский Д. М., Окладнов Н. А.**

Методами протонного магнитного резонанса, рентгенографии и термографии изучены микроструктура цепи, кристаллизуемость и температурные переходы сополимера винилиденхлорида с винилпропионатом в широкой области составов. Сопоставлением экспериментально найденной микроструктуры цепи с расчетной показана пригодность марковской модели первого порядка для описания механизма сополимеризации этих мономеров с константами r_1 (винилиденхлорид) = $5,0 \pm 0,3$ и $r_2 = 0,09 \pm 0,1$ (20°). Определена минимальная длина кристаллизующегося участка, состоящая из 8-и звеньев ВДХ. Обнаружен экстремальный характер зависимости температуры стеклования сополимеров от состава.

Сополимеры винилиденхлорида (ВДХ) давно находят широкое применение [1]; известны константы сополимеризации ВДХ с рядом сополимеров [1, 2]. Однако внимание к изучению свойств этих сополимеров не ослабевает [3–8], что обусловлено интересным комплексом свойств большинства сополимеров ВДХ, уникальной особенностью их ПМР-спектров, позволяющей экспериментально устанавливать строение макромолекул сополимеров вплоть до гексад звеньев [3–6].

В настоящем сообщении изложены результаты изучения строения и некоторых структурных характеристик сополимера ВДХ с винилпропионатом (ВП).

Исходные материалы. Винилиденхлорид — ГОСТ 11061-64, винилпропионат — опытная партия; эмульгатор — алкилсульфонат, инициатор сополимеризации — редокс-система на основе персульфата аммония (ГОСТ-3760-64) и метабисульфита натрия (ГОСТ 10575-65).

Синтез осуществляли в стеклянном реакторе, оборудованном мешалкой, пробоотборником, обратным холодильником, терmostатирующим устройством, поддерживавшим температуру с точностью $\pm 0,2^\circ$.

Сополимеризацию ВДХ с ВП проводили при 20° в эмульсии. Мономеры и водную фазу освобождали от кислорода путем продувания аргоном или азотом. Получаемый латекс коагулировали замораживанием, отмывали от эмульгатора, сушили и пересаждали метанолом из раствора в циклогексаноне.

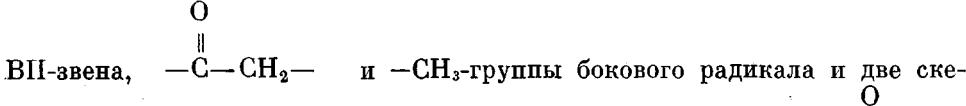
Полученные продукты анализировали на содержание хлора по методу Шенигера. Анализ микроструктуры проводили по спектрам ПМР на ЯМР-спектрометре BS-487C с рабочей частотой 80 Mc . Спектры снимали для 10%-ных растворов сополимера в о-дихлорбензоле при 150° или в тионилхлориде при 70° . Рентгенографические измерения проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный счетчик).

Температурные переходы в сополимерах определяли методом ДТА при скорости нагревания 7 град/мин в температурном интервале от -50 до 250° .

Синтез и микроструктура сополимера ВДХ — ВП. Для определения констант сополимеризации получали образцы при конверсии мономеров 2–7%; изучение степени кристалличности и температуры стеклования так-

же проводили на образцах с конверсией до 90 %. В табл. 1 даны характеристики реакционной смеси и полученных сополимеров.

На рис. 1 приведен типичный ПМР-спектр одного из сополимеров. В сополимере имеется 5 протонсодержащих групп: метиновый протон



группы CH_2 . Положение резонанса протонов групп $-C=\text{CH}_2$ ($\tau=7,5-8,1$ м.д.) и $-\text{CH}_3$ ($8,7-9,1$ м.д.) не зависит от строения сополимера. Резонанс метинового протона винилпропионатного звена (в области $\tau=3,9-5,2$ м.д.) чувствителен к характеру ближайшего окружения, т. е. к строению триад звеньев, содержащих в середине звено винилпропионат-

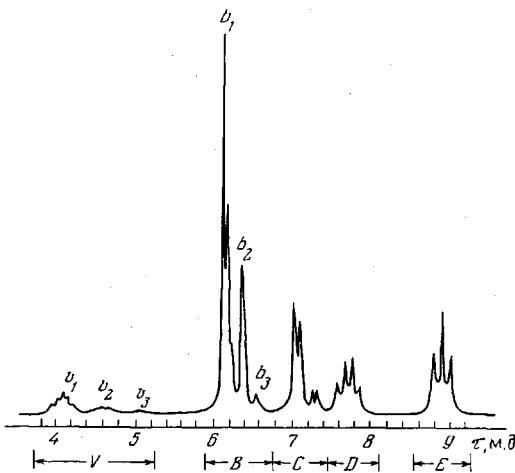


Рис. 1. ПМР-спектр сополимера винилиденхлорид — винилпропионат

та. Отнесение трех наблюдаемых пиков к типу триад сделано нами на основании известного наблюдения: положение резонанса смещается в сторону низких полей тем больше, чем более электроотрицательно ближайшее окружение данного протона [3] (т. е. чем больше рядом атомов хлора в изучаемом нами случае). Резонанс протонов скелетных $-\text{CH}_2$ -групп обоих звеньев, как и в случае всех без исключения других сополимеров ВДХ, чувствителен к строению диад, тетрад и гексад звеньев; выполненное в работах [3, 4] отнесение резонансных полос для пары ВДХ — ВХ можно с уверенностью перенести на другие пары, в том числе и на ВДХ — ВП. Результаты анализа ПМР-спектра исследуемого сополимера приведены в табл. 2.

Содержание различных последовательностей, приведенное в табл. 1, вычисляли как отношение площади соответствующего пика (с учетом числа протонов данной группы) к интегральной площади резонанса протонов скелетных CH_2 -групп ($\tau=6,0-8,1$ м.д.). Ввиду наложения резонанс-

ной полосы протонов групп $-C=\text{CH}_2$ на область резонанса скелетных CH_2 -групп интегральную площадь CH_2 -резонанса определяли как $B+C+(D-2V)$ (рис. 1).

Площади на спектрах измеряли планиметром после ручного графического разделения, если в этом была необходимость.

Таблица 1

Состав и мольные концентрации последовательностей * различной длины и строения для сополимеров ВДХ с ВП

| M ₁ , мол. % | Конвер- сия, % | Содержание ВДХ в сополимере, мол. % | | Содержание последовательностей звеньев в сополимере, мол. % | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|-------------------|---|------------------|---|--------|------|------|------|---------|------|------|------|---------|-------|--------|--------|--|
| | | диады | | | триады | | | | тетрады | | | | гексады | | | | |
| | | по хлору | по данным НМР | AA | AB | BВ | AAA | ABA | ABB | BВВ | AAАA | AAAB | BAAВ | AAАAA | AAАAAB | BAAАAB | |
| 3,11 | 6,4 | 20,0 | 23,7 | 6,2 | 35,0 | 58,8 | 1,7 | 5,8 | 20,4 | 50,0 | 0,8 | 1,7 | 3,7 | — | — | — | |
| 5,18 | 4,3 | 37,2 | 39,6 | 14,8 | 49,7 | 35,5 | 4,6 | 13,0 | 27,2 | 20,2 | 2,5 | 4,3 | 8,0 | — | — | — | |
| 10,39 | 6,0 | 51,7 | 51,5 | 22,7 | 57,7 | 19,6 | 8,6 | 18,4 | 20,4 | 9,6 | 4,5 | 8,3 | 9,9 | 1,6 | 2,0 | 1,6 | |
| 20,53 | — | 69,6 | 69,1 | 41,8 | 54,5 | 3,6 | 23,6 | 20,2 | 11,0 | 0 | 14,5 | 18,3 | 8,3 | 6,3 | 6,0 | 2,8 | |
| 30,70 | 7,0 | 72,1 | 72,5 | 51,0 | 43,0 | 6,0 | 33,6 | 22,8 | 5,3 | 0 | 24,0 | 19,2 | 7,8 | 10,9 | 9,2 | 3,9 | |
| 40,80 | 2,0 | 80,1 | 79,6 | 61,6 | 35,9 | 2,5 | 45,8 | 16,3 | 4,0 | 0 | 36,0 | 19,4 | 6,2 | 18,8 | 12,9 | 4,3 | |
| 50,83 | 6,2 | 86,0 | 85,7 | 72,4 | 26,5 | 1,1 | 59,4 | 12 | 2,5 | 0 | 49,7 | 19,3 | 3,4 | 28,7 | 13,0 | 3,7 | |
| 70,68 | 7,0 | 92,1 | 91,2 | 83,2 | 16,0 | 0,8 | 74,4 | 8,2 | 0,8 | 0 | 67,5 | 13,9 | 1,8 | 46,4 | 16,0 | 5,0 | |
| 90,5 | 3,9 | 99,0 | 97,5 | 95,0 | 5,0 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 40,8 | 90,0 | 60,0 | 58,7 | 31,2 | 54,9 | 13,9 | 18,2 | 16,9 | 18,5 | 4,6 | 12,0 | 12,4 | 6,8 | 5,7 | 4,4 | 1,9 | |
| 85,0 | 90,9 | 85,3 | 84,0 | 70,0 | 28,0 | 2,0 | 54,8 | 12,3 | 2,9 | — | 46,2 | 20,3 | 3,8 | 30,0 | 14,0 | 3,2 | |
| 95,0 | 90,0 | 95,8 | 96,3 | 92,5 | 7,5 | 0 | — | — | — | — | 84,6 | 7,9 | — | 72,6 | 12,0 | — | |

* Здесь и на рис. 2 — А — звено ВДХ, В — звено ВП.

Рис. 2, а иллюстрирует зависимость реального состава сополимера с конверсией 2–7%, найденного по содержанию хлора и из ЯМР-спектров от содержания ВДХ (M_1) в исходной мономерной смеси. Сплошной кривой показана расчетная зависимость для определенных нами по способу [9] констант сополимеризации $r_1=5,0\pm 0,3$ и $r_2=0,09\pm 0,01$.

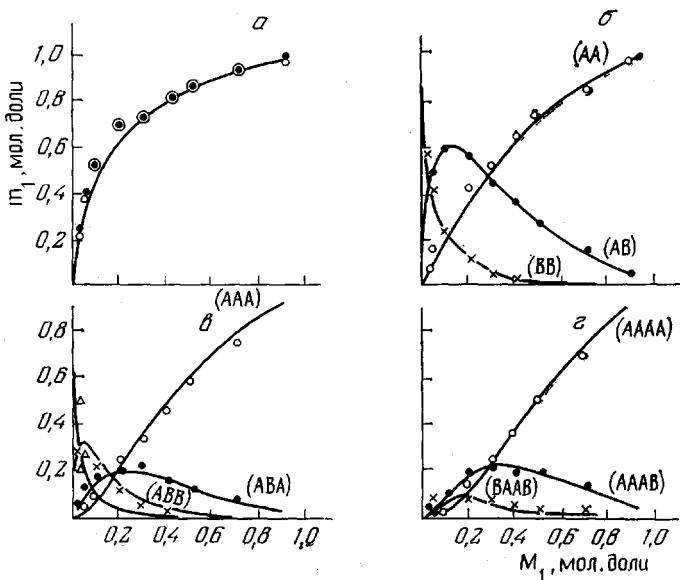


Рис. 2. Содержание различных последовательностей звеньев винилиденхлорида в сополимере ВДХ – ВП в зависимости от исходного соотношения сомономеров: а – отдельные звенья, б – диады, в – триады, г – тетрады

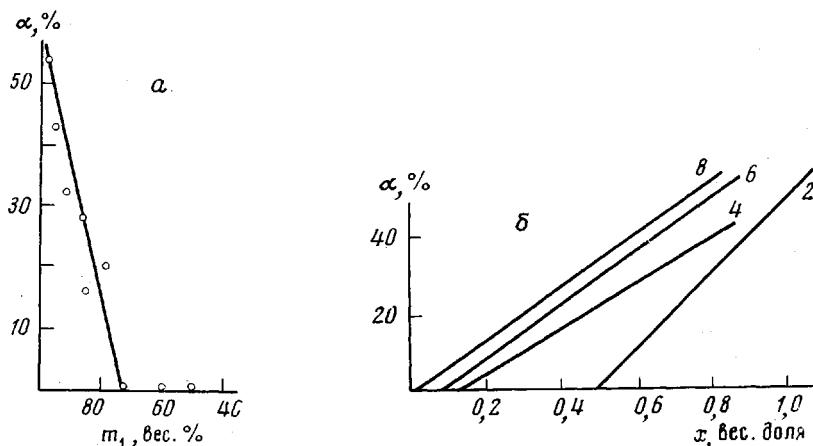


Рис. 3. Зависимость степени кристалличности α от состава сополимера ВДХ – ВП (а) и от содержания в сополимере последовательностей звеньев ВДХ разной длины (б); цифры у прямых – число звеньев ВДХ в последовательности; x – весовая доля каждой последовательности в сополимере

Для проверки пригодности марковского механизма первого порядка применительно к сополимеризации ВДХ с ВП по этим константам были рассчитаны содержания диад, триад и некоторых тетрад в сополимерах при разном исходном соотношении мономеров (сплошные кривые на рис. 2, б–г). Нанесенные в виде точек на эти графики опытные данные, найденные из ЯМР-измерений, обнаруживают хорошее соответствие между

ду реальной микроструктурой сополимеров и расчетной, исходя из «концевого» механизма роста цепи с двумя константами: $r_1=5,0$ и $r_2=0,09$.

Изучение структурных характеристик сополимеров ВДХ—ВП. Ввиду большой склонности ПВДХ к кристаллизации, можно было ожидать наличие способности к кристаллизации и у сополимеров ВДХ—ВП, в которых имеются участки, состоящие только из ВДХ-звеньев достаточной длины. Рентгенографические измерения подтвердили это предположение. Характер дифракционной картины сополимеров, содержащих более 70 вес.% ВДХ, аналогичен рентгенограмме ПВДХ. Количественная оценка степени кристалличности была выполнена по методике, аналогичной опубликованной ранее для сополимера ВДХ—винилхлорид [10]. На рис. 3, а представлена полученная зависимость степени кристалличности от состава сополимера, а на рис. 3, б — зависимость кристалличности от содержания в сополимере только ВДХ-последовательностей различной длины. Из рисунка видно, что лишь с появлением сегментов длиной в 8 последовательных ВДХ-звеньев сополимер обретает способность к кристаллизации, т. е. минимальная длина кристаллизующегося винилиденхлоридного сегмента в данном сополимере составляет 8 мономерных звеньев. Это несколько больше, чем соответствующее значение для сополимера ВДХ—винилхлорид (6 звеньев), найденное нами аналогичным способом, и Коккотом [11] из данных по плавлению (5 звеньев). Различие может быть обусловлено увеличением стерических препятствий к кристаллизации ВДХ-сегмента при увеличении объема неучаствующих в кристаллизации мономерных звеньев от 46,6 до 94,6 Å³ при переходе от сополимеризации ВДХ с ВП [12].

Температурные переходы в исследуемом сополимере изучали термографическим методом. Для кристаллизующихся сополимеров в области 140–220° наблюдалась эндотермические пики плавления, причем, как и в ходе от сополимеризации ВДХ с ВП [12].

На рис. 4 приведена зависимость температуры стеклования от состава сополимера. Согласно данным, приведенным на рисунке, температура стеклования сополимера ВДХ—ВП имеет максимум при содержании ВДХ в сополимере 60–65% и уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации ВДХ. При содержании ВДХ в сополимере 100% температура стеклования равна –20°, а при 0% — +18°.

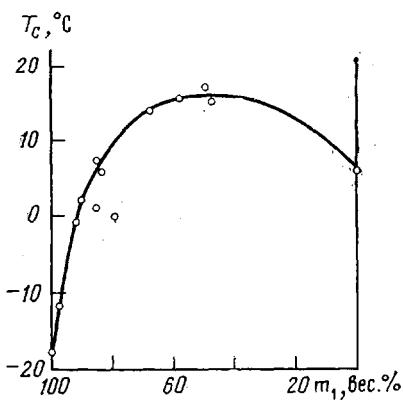


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования от состава сополимера

Согласно данным, приведенным на рисунке, температура стеклования сополимера ВДХ—ВП имеет максимум при содержании ВДХ в сополимере 60–65% и уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации ВДХ. При содержании ВДХ в сополимере 100% температура стеклования равна –20°, а при 0% — +18°.

Температурные переходы в исследуемом сополимере изучали термографическим методом. Для кристаллизующихся сополимеров в области 140–220° наблюдалась эндотермические пики плавления, причем, как и в

Таблица 2

Отнесение резонансных полос в ПМР-спектре сополимера ВДХ—ВП

| Обозначение на спектре | τ, м.д. | Атомная группа | Тип последовательности |
|------------------------|---------|---|-------------------------|
| V | 3,9–5,2 | —CH | Монада ВП |
| v ₁ | 4,1 | —CH | Триада ВДХ—ВП—ВДХ |
| v ₂ | 4,6 | —CH | » ВДХ—ВП—ВП |
| v ₃ | 5,1 | —CH | » ВП—ВП—ВП |
| B | 6,0–7,0 | —CH ₂ — | Диада ВДХ—ВДХ |
| b ₁ | 6,0–6,3 | —CH ₂ | Тетрада ВДХ—ВДХ—ВДХ—ВДХ |
| b ₂ | 6,3–6,4 | —CH ₂ | » ВДХ—ВДХ—ВДХ—ВП |
| b ₃ | 6,4–6,6 | —CH ₂ | » ВП—ВДХ—ВДХ—ВП |
| C | 6,9–7,4 | —CH ₂ — O —CH ₂ — | Диада ВДХ—ВП » ВП—ВП |
| D | 7,5–8,1 | —C=CH ₂ — | Монада ВП |
| E | 8,7–9,1 | —CH ₃ | » ВП |

случае сополимера ВДХ – винилхлорид, обычно наблюдалось два пика. Положение этих пиков на температурной шкале больше зависит от термической предыстории образца, чем от состава сополимера, поэтому они не могли использоваться нами в качестве характеристики сополимера. Для всех образцов по началу S-образного перехода определяли температуру стеклования. При этом было замечено, что для кристаллизующихся образцов T_c после аморфизации обычно понижалась на 3–5°, что обусловлено переходом из расплавленных кристаллитов в аморфную фазу чисто винилиденхлоридных участков, характеризующихся более низким значением T_c . На рис. 4 изображена зависимость минимальных значений T_c изученных сополимеров от состава.

Экстремальный характер зависимости может быть легко объяснен, если рассматривать сополимер не как двухкомпонентную систему, а как тройной сополимер, элементарными звеньями которого являются пары звеньев ВДХ – ВДХ, ВП – ВП, ВДХ – ВП. Тогда вид зависимости T_c от содержания в сополимере одной компоненты будет определяться значениями T_c всех трех соответствующих гомополимеров и весовой долей каждого в образце [8]

$$\frac{1}{T_c} = \frac{W_1}{T_{c_1}} + \frac{W_2}{T_{c_2}} + \frac{W_3}{T_{c_3}}$$

Зная \bar{T}_c , $T_{c_1}=T_c$ (ПВДХ) = 253° К; $T_{c_2}=T_c$ (ПВП) = 279° К и диадный состав образца из ЯМР-измерений, можно рассчитать T_{c_3} строго чередующегося сополимера ВДХ – ВП. Проведенные расчеты для изученной серии образцов дали величину 335° К (68° С). Известно [8], что вычисленная таким образом температура стеклования чередующегося сополимера ВДХ – этил-акрилат оказалась еще выше (408° К), причем она хорошо совпадала с опытным значением для специально синтезированного чередующегося сополимера (406° К).

Поступила в редакцию
14 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 398.
2. Д. Хэм. Сополимеризация, «Химия», 1971.
3. U. Johnsen, K. Kolbe, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216/217, 97, 1967.
4. J. Jamashita, K. Ito, U. Ishii, S. Hoshino, M. Kai, Macromolecules, 1, 529, 1968.
5. J. Jamashita, K. Ito, S. Inuma, U. Kada, J. Polymer Sci., B6, 219, 1968.
6. K. Ito, S. Iwase, J. Jamashita, Makromolek. Chem., 170, 235, 1967.
7. R. A. Wessling, F. L. Dichen, S. R. Kurowsky, D. S. Clibbs, Amer. Chem. Soc., Appl. Polymer Symposia, 24, 83, 1974.
8. J. Comyn, R. A. Fernandez, Europ. Polymer J., 11, 149, 1975.
9. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
10. В. П. Лебедев, Н. А. Окладников, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., A9, 495, 1967.
11. D. Kockott, Kolloid-Z., 20B, 122, 1965.
12. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.