54
А 88

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

А. Л. ГОФФ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛАЦЕТАТА ПРИ АТМОСФЕРНОМ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИЯХ

(072 органическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва — 1968

СК

Работа выполнена в Лаборатории высоких давлений Института органической химии им.Н.Д.Зелинского АН СССР

Научные руководители: доктор хим.наук, профессор М.Г.Гоникберг
кандидат хим.наук, ст.научн. сотр. В.М.Жулин.

Официальные оппоненты: доктор хим.наук В.А.Пономаренко
канд.хим.наук А.А.Жаров

Ведущее предприятие: Институт элементоорганических соединений АН СССР.

Просим Вас и сотрудников Вашей организации, интересующихся темой диссертации, прислать свои отзывы и принять участие в заседании Учёного Совета, посвященном защите этой диссертации.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва".

Ориентировочная дата защиты март 1968 г.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОХ АН СССР (Москва, Ленинский проспект,47).

Учёный секретарь ИОХ АН СССР
канд.хим.наук (Г.И.Леви)

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
А88

Поливинилхлорид и поливинилацетат относятся к числу наиболее широко производимых в мире полимеров. Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению процесса полимеризации и свойствам этих полимеров, исследования такого рода остаются актуальными до настоящего времени. Особенно большой интерес проявляется в литературе к полимеризации винилхлорида, полимеры на основе которого составляют наибольшую по объёму производства группу термопластиков. В частности, много внимания за последние годы было уделено так называемому "альдегидному эффекту". Было показано, что при полимеризации винилхлорида в среде алифатических альдегидов образуется низкомолекулярный полимер кристаллического строения. Однако причина кристалличности поливинилхлорида, получаемого в среде альдегидов, оставалась неясной, несмотря на значительное число исследований.

Настоящая работа посвящена изучению этого явления, а также некоторым другим вопросам, связанным с влиянием давления на структуру полимеров винилхлорида и винилацетата, так как известно, что применение высокого давления позволяет получать ценные сведения о структуре активированного комплекса и механизме химических реакций.

Исследование причины кристалличности низкомолекулярного поливинилхлорида

К настоящему времени опубликован ряд работ по исследованию радикальной полимеризации винилхлорида (ВХ) в среде

алифатических альдегидов. Рентгенографически показано, что низкомолекулярный поливинилхлорид (ПВХ), образующийся при мольном соотношении альдегид - ВХ $\geqslant$ I, обнаруживает повышенную кристалличность. В результате изучения ПВХ методом ИК-спектроскопии было показано, что для качественной оценки степени кристалличности может служить отношение оптических плотностей поглощения полос при 635 $см^{-I}$ и 693 $см^{-I}$ ($\frac{D_{635}}{D_{693}}$). Рост отношения $\frac{D_{635}}{D_{693}}$ отражает повышение кристалличности ПВХ, связанное (как можно заключить по некоторым литературным данным) с увеличением доли синдиотактических звеньев в кристаллических областях полимера. Так, например, у ПВХ, полученного полимеризацией в блоке, $\frac{D_{635}}{D_{693}}$ = I,5, а у полимера, полученного в среде масляного альдегида (М А), величина этого отношения составляет от 2,8 до 4.7. Ряд авторов объясняют кристалличность ПВХ, полученного в среде альдегидов, его стереорегулярным строением. С другой стороны, Бови и Тиерс при изучении структуры ПВХ методом ЯМР пришли к выводу, что полимер, полученный в среде МА, не обладает повышенной стереорегулярностью.

По их мнению возможной причиной кристалличности указанного полимера является крайне малая разветвленность его макромолекул. Интересная точка зрения по обсуждаемому вопросу была высказана в работе Бекмана. При исследовании полимеризации ВХ в нескольких растворителях он пришел к убеждению, что кристалличность ПВХ определяется только низким молекулярным весом полимера, вне зависимости от растворителя, в котором получен ПВХ. Результаты его работы опровергают мнение

о существовании специфического "альдегидного эффекта". На основании спектров ЯМР, в согласии с работой Бови и Тиерса, Бекман считает, что кристаллический низкомолекулярный ПВХ не обладает повышенной синдиотактичностью. По его мнению отношение $\frac{D_{635}}{D_{693}}$ следует рассматривать как меру кристалличности, не связанную с синдиотактическим строением полимера. Результаты работы Разуваева с соавторами по этому вопросу согласуются с данными Бекмана, однако авторы высказывают предположение, что с понижением молекулярного веса ПВХ происходит повышение его синдиотактичности. Таким образом вопрос о причинах образования кристаллического ПВХ в среде альдегидов оставался неясным и требовал дополнительных исследований.

В диссертации описаны аппаратура и методика исследования полимеризации ВХ и винилацетата при давлениях от атмосферного до 4000кГ/$см^2$ (некоторые опыты проводились при 6000 и I0000 кГ/$см^2$).

Для выяснения причин кристалличности низкомолекулярного ПВХ представлялось целесообразным разделить полимер, полученный при атмосферном давлении и 4000 кГ/$см^2$, на несколько фракций. Результаты некоторых таких опытов приведены в таблице № I.

Рассмотрение таблицы № I позволяет сделать следующие заключения:

I) По данным ИКС, кристалличность нефракционированных образцов ПВХ растет при уменьшении степени полимеризации,

Таблица № I

Фракционирование ПВХ, полученного в среде МА при мольном соотношении $\frac{ВХ}{МА} = I$, при 50°, инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты /ДАК/ 0,33 вес.% от ВХ

Давление кГ/см²	Растворитель	№ фракции	Растворитель:осадитель (метанол) объёмные доли	Выход фракции % вес.	$\frac{D_{635}}{D_{693}}$	$\bar{P}_n$
атмосферное	Циклогексанон	нефракционированный	I : 20	–	I,95	I32[x]
			I : 20	–	I,95	77[x]
			I : 20	–	I,95	55[x]
		нефракц.	I : 20	–	2,83	27
		I	I : 2	43,8	4,34	50
		2	I : I0	I8,5	2,3I	24
		нефракц.	I : 20	–	2,83	27
		I	I : 3	45,6	3,36	43
		2	I : I0	I0,8	2,29	–
	Тетрагидрофуран	нефракц.	I : 20	–	3,0	3I
		I	I : I	54,I	4,32	36
		2	I : 2,5	26,I	3,0	24
		3	I : I0	II,2	I,99	29
4000	Циклогексанон	нефракц.	I : 20	–	I,93	35
		2	I : 7	I8,9	I,78	35
	Тетрагидрофуран	нефракц.	I : 20	–	2,0	40
		I	I : 2	38,I	3,05	45
		2	I : 3,3	II,6	2,I2	4I
		3	I : 8	2,3	I,8	33

x Образцы полимера с $\bar{P}_n$ I32, 77 и 55 получены при величине $\frac{МА}{ВХ}$ равной 0,I; 0,2 и 0,4 соответственно.

начиная со значения $\bar{P}_n \sim 50$. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы Бекмана.

2) Максимальную кристалличность у образцов ПВХ, полученных при атмосферном давлении и 4000 кГ/см², обнаруживают первые фракции.

3) Кристалличность первой фракции у ПВХ, полученного при атмосферном давлении, гораздо выше, чем у ПВХ, полученного при 4000 кГ/см². Этот вывод подтверждается также данными рентгенографического анализа.

4) Наиболее кристаллические фракции образцов ПВХ, полученного при атмосферном давлении и 4000 кГ/см², обладают большим молекулярным весом по сравнению с последующими фракциями.

Таким образом, мы приходим к выводу, что низкомолекулярный ПВХ содержит как аморфную, так и кристаллическую фракции. Молекулярный вес кристаллической фракции невозможно точно определить, так как при фракционировании она выпадает в первую очередь вместе с более высокомолекулярной частью полимера. Нами было обнаружено также, что с понижением среднего молекулярного веса выделенного полимера доля кристаллической фракции ПВХ значительно увеличивается. Так, например, у полимера с $\bar{P}_n \sim 30$ она составляет около 50%, а у полимера с $\bar{P}_n \sim 55$ доля кристаллической фракции ниже I0%. Причину этого явления можно понять, принимая во внимание следующее обстоятельство. Вполне резонно допустить, что при радикальной полимеризации ВХ образуются полимеры с одинаковым или, во всяком случае, близким содержанием кристаллической фракции, независимо от величины молекулярного веса ПВХ. У высокомолекулярного полимера

низкомолекулярная часть его, уходящая в раствор при переосаждении, составляет незначительную долю от общего количества выделенного полимера. По мере понижения среднего молекулярного веса, особенно начиная с $\bar{P}_n \sim 50$, доля низкомолекулярной части, уходящей в раствор, возрастает. Аморфная часть полимера более растворима, чем кристаллическая; следовательно, при выделении ПВХ низкого молекулярного веса путём переосаждения фактически происходит фракционирование, приводящее к обогащению выделенного ПВХ кристаллической частью полимера[x)].

Таким образом, наблюдаемое повышение кристалличности ПВХ с понижением среднего молекулярного веса создает впечатление, что кристалличность полимера зависит от его среднего молекулярного веса. В действительности, как это следует из вышеизложенного, при низком молекулярном весе ПВХ появляется возможность более полного выделения кристаллической фракции при осаждении полимера. Высказанные выше соображения хорошо объясняют результаты исследования кристалличности ПВХ, полученного в среде ТГФ при различных значениях мольного отношения $\frac{ТГФ}{ВХ}$.

На рис.I приведена зависимость отношения $\frac{D_{635}}{D_{693}}$ от мольного отношения $\frac{ТГФ}{ВХ}$ для образцов ПВХ, приготовленных при атмосферном давлении и 4000 кГ/см^2 при полимеризации ВХ в ТГФ. Полученные результаты свидетельствуют о линейной зависимости кристалличности ПВХ от величины отношения $\frac{ТГФ}{ВХ}$ и показывают, что под давлением также можно получить кристаллический

---

x) Так, например, мы нашли, что при $\bar{P}_n$ выделенного полимера, равной 30, количество полимера, оставшегося в растворе, значительно (~ в 3 раза) превышает количество нерастворившегося ПВХ.

ПВХ при условии достаточно высокого отношения $\frac{ТГФ}{ВХ}$. Взаимосвязь между степенью полимеризации и степенью кристалличности ПВХ отображена на рис.2, при рассмотрении которого видно, что:

I) кристалличность ПВХ возрастает с понижением средней степени полимеризации ПВХ.

2) Существенное увеличение кристалличности происходит при практически одинаковых средних степенях полимеризации ПВХ ($\bar{P}_n = 28 \div 24$). Последнее обстоятельство можно объяснить следующим образом. С увеличением отношения $\frac{ТГФ}{ВХ}$ все большая часть низкомолекулярного ПВХ уходит в раствор при переосаждении. Поэтому увеличение кристалличности ПВХ, полученного при высоких значениях $\frac{ТГФ}{ВХ}$, очевидно, связано, главным образом, с увеличением доли кристаллической фракции, ответственной за кристалличность полимера в целом. Этот вывод согласуется с результатами, приведенными в табл.I.

Таким образом в свете настоящего исследования становятся понятными некоторые ранее не находившие объяснения данные, приведенные в литературе. Так, например, по литературным данным, величины $\frac{D_{635}}{D_{693}}$ для ПВХ, полученного в одинаковых условиях (в среде масляного альдегида) существенно различаются (от 2,8 до 4,7). Это, возможно, связано с тем, что различные авторы при выделении полимера использовали разные количества осадителя. Далее, в одной из работ было показано, что с увеличением отношения $\frac{МА}{ВХ}$ от I до I0 происходит незначительное увеличение кристалличности ПВХ. Последнее обстоятельство можно

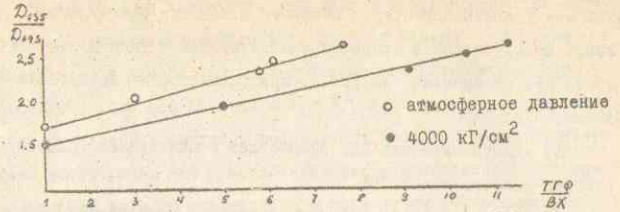

Рис.I. Зависимость меры кристалличности ПВХ от мольного отношения $\frac{ТГФ}{ВХ}$

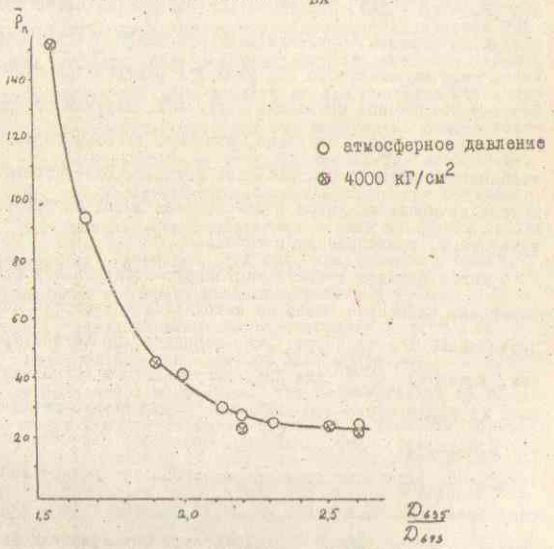

Рис.2. Зависимость между $\bar{P}_n$ и $\frac{D_{635}}{D_{693}}$

объяснить тем, что уже при отношении $\frac{МА}{ВХ} = I$ выделенный полимер был в значительной степени освобожден от аморфной части ПВХ.

Исследование связи между кристалличностью и стереорегулярностью низкомолекулярного ПВХ

Представляло интерес выяснить, в какой степени стереорегулярен кристаллический ПВХ, поскольку по этому вопросу в литературе имеются противоречивые мнения. Спектроскопический метод Гермара с соавторами позволяет оценить абсолютную степень синдиотактичности ПВХ; для этого необходимо измерить температурную зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения при I434 $см^{-I}$ и I428 $см^{-I}$ ($\Lambda = \frac{D_{1434}}{D_{1428}}$) в растворе ПВХ в симм.тетрахлорэтане. В основе этого метода лежит рассмотрение четырех возможных конформаций цепи(-CIHC-CH_2-CHCI-) в ближайшем окружении CH_2-группы. Две возможные конформации i_1 и i_2 изотактической цепи ПВХ энергетически эквивалентны: $i_1 = i_2 = i$. Деформационным колебаниям CH_2-группы для них в ИК-спектре соответствует полоса I434 $см^{-I}$. Две возможные конформации синдиотактической цепи s_I и s_2 имеют различную энергию (по оценке Фордхэма, потенциальная энергия конформации s_2 на I,8 - 2,8 ккал/моль больше, чем энергия конформации s_I). Деформационным колебаниям CH_2-группы для них соответствуют разные полосы поглощения в ИК-спектре: I434 $см^{-I}$ для s_2 и I428 $см^{-I}$ для s_I. Физический смысл отношения $\frac{D_{1434}}{D_{1428}}$ отражает равенство:

$$\frac{D_{1434}}{D_{1472}} = \frac{N_{S_2} + N_i}{N_{S_1}} \qquad (I)$$

где N_{S_1}, N_{S_2} и N_i – доли CH_2-групп в конформациях s_I, s_2 и i. Степень синдиотактичности (α) определяется, по Гермару, из следующего выражения:

$$\alpha = \frac{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}{1 + \lambda} \qquad (2)$$

где ΔE – разница в энергиях между двумя синдио-конформациями, которая может быть вычислена по уравнению (3) из отношения величин λ_1 и λ_2, измеренных при T_I и T_2

$$\frac{\lambda_1 + 1}{\lambda_2 + 1} = \frac{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT_1}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT_2}}} \qquad (3)$$

Величины N_{S_1}, N_{S_2} и N_i определяются по формулам:

$$N_{S_1} = \alpha N \frac{e^{\frac{\Delta E}{RT}}}{1 + e^{\frac{\Delta E}{RT}}}; \quad N_{S_2} = \alpha N \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E}{RT}}}, \quad N_i = (1 - \alpha) N,$$

где N – общее число CH_2 – звеньев.

Используя метод Гермара, мы определили α для ПВХ, полученного в среде МА.

Соответствующие величины α приведены в таблице № 2.

Данные таблицы № 2 показывают, что кристалличность низкомолекулярного ПВХ обусловлена синдиотактическим строением полимера. Следовательно, полученные результаты опровергают вывод об атактическом строении ПВХ, полученного в среде МА, сделанный на основании спектров ЯМР. Это, вероятно, обусловлено тем, что до сих пор в литературе нет единой точки зрения в интерпретации спектров ЯМР для ПВХ. Так, например, Бови и

Таблица № 2

Полимеризация ВХ в МА при 50°, ДАК – 0,33% от веса ВХ

№	Давление кГ/см²	МА/ВХ мольн.	$\bar{P}_n$	$\frac{D_{635}}{D_{693}}$	λ_1 (28°)	λ_2 (90°)	ΔE кал/моль	α %	S_1 %	S_2 %	i %
I	атмосферн.	0,I	I82	I,95	0,904	0,936	2500	58,6	52,4	I,2	46,4
2	–"–	I	28	2,8	0,732	0,800	I550	62,6	57,6	5,0	37,4
3	–"–	I	43x	3,86	0,572	0,658	I000	77	63,8	I3,2	23,0
4	–"–	I	50x	4,34	0,520	0,603	850	83,4	65,8	I7,7	I6,6
5	2000	I	30	2,2	0,897	0,898	–	–	–	–	–
6	4000	0,2	I33	I,7	I	I	–	–	–	–	–
7	4000	I	45x	3,0	0,741	0,764	2600	58,4	57,4	I,0	4I,6
8	I000xx	I	53	I,7	I	I	–	–	–	–	–

x) первые фракции образцов ПВХ (см.табл.I).

xx) полимеризация ВХ при I0000 кГ/см² проводили без добавления ДАК; инициирование осуществлялось перекисными соединениями МА, образовавшимся при загрузке ампул.

Тиерс на основании данных ЯМР полагают, что полимер, полученный низкотемпературной полимеризацией ВХ, имеет нерегулярное строение, тогда как в некоторых других работах с помощью того же метода доказывается, что образующийся в этих условиях ПВХ содержит повышенное количество синдиотактических звеньев. Следует отметить, что результаты последних работ, полученные методом ЯМР, согласуются с данными ИКС.

Из данных табл.2 следует также, что степень синдиотактичности и кристалличности возрастает с понижением среднего молекулярного веса у нефракционированных образцов ПВХ.

Объяснение этому дано выше.

Влияние давления на кристалличность и стереорегулярность ПВХ

Большой интерес представляет вопрос о влиянии давления на кристалличность и, следовательно, синдиотактичность ПВХ. Влияние давления на константу скорости химической реакции, по теории переходного состояния, описывается уравнением Эванса и Поляни:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT} \qquad (4)$$

где к - константа скорости химической реакции

$\Delta V^{\neq}$ - объёмный эффект активации (разность порциальных мольных объёмов активированного комплекса и исходных веществ).

Объёмный эффект активации в гомолитических реакциях присоединения и замещения имеет отрицательную величину и включает изменение собственного объёма молекул $\Delta V^{\neq}_{собст.}$ и изменение свободного объёма $\Delta V^{\neq}_{своб.}$ Уменьшение собственного объёма реагирующих частиц в процессе активации обусловлено тем, что в активированном комплексе некоторые атомы и атомные группы реагирующих молекул сближаются на расстояния меньшие, чем суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов.

При одновременном протекании двух конкурирующих реакций (например, изотактический и синдиотактический рост цепи при полимеризации виниловых мономеров) с константами скорости K_I и K_2 из уравнения (4) следует

$$\frac{\partial \ln \frac{K_1}{K_2}}{\partial P} = -\frac{\Delta V_1^{\neq} - \Delta V_2^{\neq}}{RT} = -\frac{\Delta\Delta V^{\neq}}{RT} \qquad (5)$$

Согласно уравнению (5), давление будет в большей степени ускорять ту реакцию, для которой уменьшение объёма при образовании активированного комплекса больше. Если $\Delta V^{\neq}$ для синдио- и изо-присоединений при полимеризации виниловых мономеров различаются, то давление будет влиять на стереорегулярность полимеров.

Действительно, некоторыми авторами обнаружено, что полиметилметакрилат и полипропилен, полученные при высоком давлении, содержат повышенное количество изотактических звеньев. Мы исследовали влияние давления на кристалличность и стереорегулярность ПВХ. В таблице № 3 приведены результаты исследования полимеризации ВХ в МА при мольном соотношении $\frac{МА}{ВХ} = I$ в интервале

давлений от атмосферного до 10000 кГ/см^2 ($t = 50^0$) .

Таблица № 3

Давление кГ/см^2	Выход %	$\bar{P}_n$	$\frac{D_{635}}{D_{693}}$	Степень кристаллличности по рентгенограммам
атмосферн.	4-15	28 ± 3	2,8 + 0,1	высокая
2000	4-15	30 ± 1	2,2 ± 0,1	средняя
4000	2-31	35 ± 5	2,0 + 0,1	низкая
6000	12-44	39 ± 1	1,95 ±0,1	низкая
10000	24-37	53 ± 2	1,7 ± 0,1	низкая

Полученные данные свидетельствуют о том, что с повышением давления кристалличность ПВХ существенно понижается и при этом несколько возрастает средняя степень полимеризации. Так, например, в интервале давлений от атмосферного до 10000 кГ/см^2 отношение $\frac{D_{635}}{D_{693}}$ понижается от 2,8 до 1,7, приближаясь для ПВХ, полученного при 10000 кГ/см^2, к величине $\frac{D_{635}}{D_{693}} = 1,5$ для низкокристаллического полимера, полученного полимеризацией в блоке с $\bar{P}_n = 860$. При этом происходит увеличение степени полимеризации всего в два раза. Причина столь сильного понижения степени кристалличности полимера связана, главным образом, с тем, что по мере повышения давления количество аморфной части ПВХ, уходящей в раствор при переосаждении полимера, значительно понижается за счёт увеличения его среднего молекулярного веса. Последнее обстоятельство подтверждается сравнением экспериментально найденных $\bar{P}_n$ для полимера, полученного при $\frac{MA}{BX} = 1$, с вычисленными по рассчитанным нами значениям константы передачи цепи (C_n) через МА

Таблица № 4

Давление кГ/см^2	$\bar{P}_n$	
	Экспериментальное	Вычисленное по C_n
атмосферн.	28 ± 3	17.2
2000	30 ± 1	23.9
4000	35 ± 5	29.4

Помимо указанной причины, понижение кристалличности ПВХ с повышением давления может быть также связано с увеличением доли изотактических звеньев в полимере вследствие различия объёмов активированного комплекса для изо- и синдио-присоединений, как и в случае полимеризации метилметакрилата и пропилена. Можно было полагать, что применение метода Гермара даст возможность количественно определить степень синдиотактичности для полимеров, полученных при высоких давлениях. Однако в этом случае, оказывается нельзя рассчитать величину α . Отношение $\frac{\lambda_i+1}{\lambda_i+1}$ для образцов ПВХ, полученных при высоких давлениях, равно единице, что отвечает большому значению ΔE. (Так, например, при $\Delta E = 5$ ккал/моль правая часть уравнения отличается от единицы всего на 7.10^{-4}). В этом случае $N_{S_2}+N_i=N_{S_1}$

т.е. 50% всех звеньев ПВХ имеют синдиотактическое строение с конформацией S_I. Другие 50% звеньев распределяются между S_I и S_2 конформациями. Атактические низкокристаллические образцы ПВХ, полученные при атмосферном давлении, содержат конформацию S_2 в количестве ~ I%, вследствие высокой разницы в ΔE для S_I и S_2 конформаций. Можно считать, что атактические низкокристаллические образцы ПВХ, полученные при высоких давлениях и имеющие высокое значение ΔE, также содержат конформацию S_2 в количестве, не превышающем ~ I%. Следовательно, в ПВХ, полученном при высоких давлениях, содержится повышенное количество изо-звеньев. Действительно, как видно из таблицы № 2, кристаллическая фракция ПВХ, полученного при 4000 кГ/см^2 (обр7.табл.2), содержит I% S_2-конформации. Более того, сравнение этой фракции с полимером повышенной кристалличности, полученном при атмосферном давлении (обр.2 табл.2), свидетельствует, что при одинаковом количестве S_I конформации полимер, полученный при 4000 кГ/см^2, содержит на 4% больше изотактических звеньев.

Изотактический рост цепи для ПВХ, как и для полиметилметакрилата, требует спиральной конформации радикала и строго ориентированного подхода молекулы мономера. Бо́льшая абсолютная (отрицательная) величина $\Delta V^{\neq}$ для изотактического роста у полиметилметакрилата, по мнению Уила, связана с большим понижением энтропии в переходном состоянии. Вероятно это суждение справедливо и для ПВХ.

Для оценки влияния давления на кристалличность ПВХ необходимо сравнить образцы полимера с одинаковыми и достаточно

большими значениями $\bar{P}_n$, чтобы исключить эффект фракционирования при выделении полимера (табл.5).

Таблица № 5

Давление кГ/см^2	$\bar{P}_n$	$\frac{D_{635}}{D_{695}}$
атмосферн.	55	I.95
I0000	55	I.7
атмосферн.	I32	I.95
4000	I33	I.7

Как видно из приведенных данных, повышение давления при радикальной полимеризации ВХ приводит к небольшому понижению кристалличности ПВХ. Это связано, очевидно, с некоторым уменьшением доли синдиотактических звеньев. Отметим, наконец, что в ПВХ, полученном при высоком давлении можно ожидать увеличения доли присоединения "голова к голове", что показано нами ниже на примере полимеризации винилацетата. Тогда понижение кристалличности ПВХ, полученного при высоких давлениях, может быть, в частности, связано также с некоторым увеличением доли присоединения "голова к голове".

Изучение влияния давления на константу передачи цепи через МА при полимеризации ВХ

Ранее в нашей лаборатории было найдено, что отношение

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

константы скорости передачи цепи через МА ($K_п$) к константе скорости роста ($K_р$) ($\frac{K_п}{K_р} = C_п$ - константа передачи цепи) при полимеризации стирола, метилметакрилата и винилацетата различным образом зависит от давления. Так, при полимеризации стирола в МА с повышением давления константа передачи цепи ($C_п$) сильно уменьшается, а при полимеризации метилметакрилата и винилацетата она уменьшается гораздо слабее.

В этой связи большой интерес представляет вопрос о влиянии давления на константу передачи цепи при полимеризации ВХ в МА. На рис 3 приведена зависимость величины обратной средней степени полимеризации ($\frac{1}{\bar{P}_n}$) ПВХ от мольного отношения $\frac{МА}{ВХ}$ при различных давлениях.

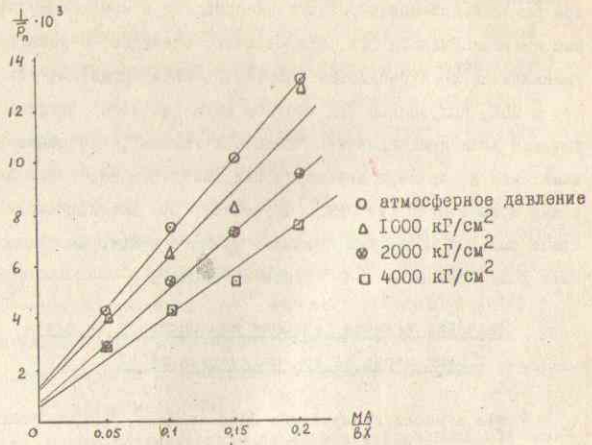

Рис.3. Зависимость $\frac{1}{\bar{P}_n}$ от мольного отношения $\frac{МА}{ВХ}$ при полимеризации ВХ

Вычисленные по рис.3 значения константы передачи цепи в интервале давлений от атмосферного до 4000 кГ/см^2 приведены в таблице № 6.

Таблица № 6

Значения $C_п$ при полимеризации ВХ в МА

Давление кГ/см^2	$C_п \cdot \times 10^5$
атмосферное	5800
1000	5000
2000	4200
4000	3500

Как видно из полученных данных, давление оказывает сравнительно небольшое влияние на величину константы передачи цепи через МА при полимеризации ВХ. Вычисленная из зависимости " $\lg \frac{1}{C_п}$ от давления" величина $\Delta V_р^{\neq} - \Delta V_п^{\neq}$, равная -3,8 $\frac{см^3}{моль}$ при атмосферном давлении сопоставлена (табл.7) с соответствующими величинами, полученными при полимеризации стирола, метилметакрилата и винилацетата в том же интервале давлений.

Таблица № 7

Зависимость разности объёмных эффектов активации передачи и роста цепи при полимеризации некоторых виниловых мономеров

Мономер	$\Delta V_п^{\neq} - \Delta V_р^{\neq}$
Стирол (Ст.)	15,0
Метилметакрилат (ММА)	6,6
Винилхлорид (ВХ)	3,8
Винилацетат (ВА)	3,3

Известно, что радикалы, образованные этими мономерами, располагаются по убыванию активности следующим образом: ВА > ВХ > ММА > Ст. Таким образом можно полагать, что уменьшение константы передачи через МА при полимеризации виниловых мономеров определяется главным образом активностью полимерного радикала.

Влияние давления на соотношение типов присоединения "голова к голове" и "голова к хвосту" при полимеризации винилацетата

При полимеризации виниловых мономеров присоединение по типу "голова к голове" происходит значительно реже, чем по типу "голова к хвосту". Известно, что в поливинилацетате доля присоединения "голова к голове" составляет I-2% от общего числа присоединений. Метод определения доли звеньев "голова к голове" в молекуле поливинилацетата, разработанный Флори и Лейтнером, состоит в превращении поливинилацетата в поливиниловый спирт и последующей деградации поливинилового спирта йодной кислотой, разрывающей связи между соседними атомами углерода, каждый из которых связан с гидроксильной группой. Определяя молекулярные веса поливинилового спирта до и после деградации, находят долю (δ) присоединения по типу "голова к голове". Данные о зависимости отношения этих типов присоединения от давления в литературе отсутствуют.

Можно было предполагать, что присоединение по типу "голова к голове" пространственно более затруднено по сравнению с

присоединением по типу "голова к хвосту". В связи с этим представляло интерес исследовать влияние высокого давления на соотношение этих типов присоединения, так как согласно выводам сделанным ранее в нашей лаборатории, чем более пространственно затруднена химическая реакция, тем в большей степени она ускоряется давлением. Нами было изучено влияние давления от атмосферного до 6000 кГ/см^2 на соотношение указанных типов присоединения при полимеризации винилацетата в ацетоне при 40^0. Результаты этого исследования приведены в таблице № 8.

Из данных таблицы № 8 следует, что повышение давления от атмосферного до 6000 кГ/см^2 при полимеризации винилацетата привело к увеличению доли звеньев "голова к голове" на 22% (отн.), причём этот эффект оказался не зависящим от концентрации винилацетата в растворе ацетона. Скорость полимеризации возрастала примерно в 3 и 7 раз при повышении давления от атмосферного до 2000 и 4000 кГ/см^2 соответственно. Из наклона касательной к полученной кривой " $lg \frac{\delta_P}{\delta_1}$ (где индексы P и I относятся к давлению P и к атмосферному давлению) против давления" при P=I атм. была вычислена величина $\Delta\Delta V^{\neq}$, которая оказалась равной - 2,2 $\frac{см^3}{моль}$. Таким образом при присоединении "голова к голове" активированный комплекс имеет несколько меньший объём, чем при присоединении "голова к хвосту".

Мы сопоставили экспериментально найденное значение с расчётным, вычисленным по моделям активированных комплексов для реакции присоединения "голова к голове" и "голова к хвосту".

Таблица № 8

Радикальная полимеризация винилацетата в растворе ацетона (40^0, ДАК=7,8-8,9.10^{-3} мол/л).

Давление кГ/см^2	Ацетон: винилацетат (мольн.)	Степень превращения %	Средний молекулярный вес $\bar{M} \times 10^{-2}$		$\delta \times 100$
			до деградации	после деградации	
Атмосферн.	2.00	28.0	252.0	69.6	0.87
	0.74	16.0	344.2	68.6	0.96
	0.297	18.5	790.0	77.1 } x	0.97
				77.2 } x	0.97
1000	0.297	23.5	864.6	72.1 } x	1.05
				77.2 } x	0.98
2000	0.74	9.3	401.5	64.5	1.08
	0.297	11.1	905.3	73.7 } x	1.03
				74.3 } x	1.03
4000	2.00	25.0	275.2	59.0	1.10
	0.74	9.8	457.0	65.9	1.08
	0.297	12.8	925.5	68.8 } x	1.11
				69.3 } x	1.11
6000	2.00	21.0	298.5	59.0	1.13
	0.74	12.3	475.0	63.7	1.13
	0.297	18.8	946.2	68.0 } x	1.14
				63.7 } x	1.22

x - параллельные определения молекулярного веса.

На этих моделях атомы углерода, образующие новую связь, имеют тетраэдрическую конфигурацию, а атом углерода, несущий неспаренный электрон, характеризуется плоской конфигурацией. При расчётах принималось, что удлинение любой связи при активации составляет 10% от ее нормальной длины и не учитывалась возможная деформация валентных углов в активированном комплексе. При построении модели активированного комплекса мы стремились расположить полимерный радикал и молекулу мономера друг относительно друга таким образом, чтобы перекрывание ван-дер-ваальсовых сфер несвязывающихся атомов было минимальным. Для вычисления ($\Delta V^{\neq}_{собств.})_1$ и ($\Delta V^{\neq}_{собст.})_2$ (где индексы 1 и 2 относятся к присоединению "голова к хвосту" и "голова к голове" соответственно) был применен аналитический метод расчёта, предложенный ранее Эльяновым. Результаты этого расчёта:

$$(\Delta V^{\neq}_{собст.})_1 = -11,82 \ \frac{см^3}{моль},$$

$$(\Delta V^{\neq}_{собст.})_2 = -13,0 \ \frac{см^3}{моль} \quad отсюда$$

$$\Delta\Delta V^{\neq}_{расч.} = -1,18 \ \frac{см^3}{моль}$$

Таким образом при присоединении "голова к голове" вычисленный нами собственный объём активированного комплекса приблизительно на 1.2 $\frac{см^3}{моль}$ меньше, чем при присоединении "голова к хвосту". Эта величина весьма незначительна и совпадает по знаку с экспериментально найденным значением $\Delta\Delta V^{\neq}$. Определенную путём приближенного расчёта величину $\Delta V^{\neq}_{собст.}$ для преобладающего присоединения "голова к хвосту" (-11,8 $\frac{см^3}{моль}$) можно сопоставить со значением $\Delta V^{\neq}$ для реакции

роста цепи, вычисленным по данным о величине "усадки" при полимеризации винилацетата. Как известно усадка при полимеризации равна изменению объёма при димеризации мономерной молекулы; таким образом, ее можно приближенно рассматривать как объёмный эффект реакции присоединения винилацетатного радикала к молекуле мономера. Некоторыми авторами показано, что при 40^{0} и атмосферном давлении усадка равна 22 $см^3$/моль. Если принять, что в активированном комплексе расстояние между химически связывающимися атомами углерода на I0-30% больше длины химической связи и считать объёмный эффект активации пропорциональным изменению расстояния между реагирующими атомами, то ожидаемая величина $\Delta V^{\neq}$ составит от -I7 до -20 $см^3$/моль. Таким образом, видно, что объёмный эффект активации по своей величине почти вдвое превышает значение $\Delta V^{\neq}_{собст.}$ вычисленное по модели активированного комплекса. Это свидетельствует о значительной роли изменения свободного объёма $\Delta V^{\neq}_{своб.}$ в общем объёмном эффекте активации реакции роста цепи при полимеризации винилацетата.

ВЫВОДЫ

I. Изучено образование кристаллического низкомолекулярного поливинилхлорида при радикальной полимеризации в масляном альдегиде и тетрагидрофуране при атмосферном и высоком давлениях. Найдено, что в указанных условиях происходит увеличение доли кристаллической фракции по мере уменьшения молекулярного веса полимера. Показано, что при выделении низкомолекулярного

ПВХ путём переосаждения, в результате большей растворимости аморфной части полимера по сравнению с кристаллической, происходит фракционирование, приводящее к обогащению выделенного полимера кристаллической частью.

2. По данным ИК-спектроскопии, кристалличность низкомолекулярного ПВХ обусловлена преобладанием синдиотактических звеньев в полимере.

3. Уменьшение кристалличности (и синдиотактичности) ПВХ с повышением давления связано не только с увеличением молекулярного веса, приводящим к понижению доли кристаллической части выделяемого полимера, но, по-видимому, также с большим объёмом переходного состояния при синдио-присоединении.

4. Найдена линейная зависимость между степенью синдиотактичности- α и мерой кристалличности - $\frac{D_{635}}{D_{693}}$. (в интервале значений $\frac{D_{635}}{D_{693}}$ от I.9 до 4.3), для ПВХ, полученного при атмосферном давлении. Указанная зависимость может служить в качестве нормировочного графика для оценки величины α по $\frac{D_{635}}{D_{693}}$.

5. Изучено влияние давления до 4000 $кГ/см^2$ на величину константы передачи через масляный альдегид при полимеризации ВХ. Найдено, что объём переходного состояния при передаче цепи на 3,8 $\frac{см^3}{моль}$ больше, чем при росте цепи. Сделан вывод, что зависимость от давления константы передачи через масляный альдегид при полимеризации виниловых мономеров определяется главным образом активностью полимерного радикала.

6. Исследовано влияние давления на соотношение типов присоединения "голова к голове" и "голова к хвосту" при полимеризации винилацетата. Повышение давления до 6000 $кГ/см^2$

приводит к увеличению доли более пространственно затрудненного присоединения "голова к голове" на 22% отн., что отвечает разности объёмных эффектов активации этих типов присоединения равной - 2,2 $\frac{см^3}{моль}$.

7. Выполнен приближенный расчёт "объёмов перекрывания" по моделям активированных комплексов для присоединения "голова к голове" и "голова к хвосту" при полимеризации винилацетата. Найденная таким образом величина разности объёмных эффектов этих типов присоединения, равная - I,2 $\frac{см^3}{моль}$, удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента.

Таким образом подтверждено, что приближенный расчёт "объёмов перекрывания" по моделям активированных комплексов дает возможность сопоставить пространственную затрудненность различных направлений гомолитической реакции и оценить перспективы влияния давления на ее структурную направленность.

8. Полученные в работе данные подтверждают положение, что высокое давление при радикальной полимеризации может заметно влиять не только на ее скорость и молекулярный вес, но и на структуру образующихся полимеров.

Основной материал диссертации опубликован в следующих статьях:

I. В.М.Жулин, М.Г.Гоникберг, А.Л.Гофф, Высокомолек. соед. 9А, 803 (I967).

2. А.Л.Гофф, В.М.Жулин, М.Г.Гоникберг, ДАН, I76, I302 (I967).

3. А.Л.Гофф, И.П.Яковлев,В.М.Жулин,М.Г.Гоникберг,Высоко-

молек.соед. (в печати).

4. В.М.Жулин, М.Г.Гоникберг, А.Л.Гофф, В.Н.Загорбинина. Высокомолек.соед. (в печати).