

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 1

УДК 678.01:53+678.76

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3

Т. А. Соболева, А. П. Супрун, С. А. Павлова

Галоидсодержащие непредельные соединения, такие как хлористый винил, хлористый винилиден, хлоропрен и некоторые другие приобрели большое значение в практике в качестве мономеров, широко применяемых для изготовления ряда синтетических материалов. Поэтому весьма перспективными являются поиски новых мономеров в ряду непредельных хлорорганических соединений и изучение возможности получения полимерных материалов на их основе. Одним из таких мономеров является 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 (ТХБ), получаемый с использованием реакции теломеризации [1]. Молекулярно-весовое распределение полимеров ТХБ до сих пор не изучено. Нами [2] было показано, что зависимость характеристической вязкости политрихлорбутадиена (ПТХБ) в бензole от молекулярного веса описывается уравнением $[\eta] = 3,16 \cdot 10^{-4} M^{0.66}$.

Данная работа посвящена исследованию молекулярно-весового распределения (МВР) ПТХБ, полученного радикальной полимеризацией ТХБ в эмульсии (ПТХБ_э) [3] и в блоке (ПТХБ_б).

В литературе есть указания на то, что при больших конверсиях в ходе реакции возможно возникновение вторичных процессов, например, межцепного взаимодействия, спивания и т. п., приводящих к появлению длинного высокомолекулярного «хвоста» в кривой распределения, и даже к возникновению нескольких максимумов [5]. Исследованные нами образцы ПТХБ были получены в условиях, оптимальных с точки зрения выхода и молекулярного веса; конверсия мономера в полимер была высокой.

Для построения кривых распределения по молекулярным весам было проведено фракционирование 2 образцов ПТХБ. Образец № 1, полученный радикальной полимеризацией в эмульсии в оптимальных условиях [3], был расфракционирован на 11 фракций. Характеристическая вязкость исходного образца в бензole — 4,5 дL/g. Образец № 2 был получен полимеризацией в блоке [4]. Его характеристическая вязкость в бензole — 0,34 дL/g, молекулярный вес 52 800. Образец № 2 расфракционирован также на 11 фракций.

Фракционирование проводили методом дробного осаждения из 0,5%-ного раствора в бензole петролейным эфиrom. Фракции выпадали в виде геля. Отделенный от раствора гель промывали смесью петролейного эфира с бензолом и петролейным эфиrom, затем сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Выход фракций из образца № 1 составлял 91,9 вес. %, из образца № 2 — 95,1 вес. %. Потери в обоих случаях были прибавлены в равных количествах к весу каждой фракции. Для каждой фракции измерены характеристические вязкости в бензole при 25° в вискозиметре с висящим уровнем [6].

В табл. 1 и 2 и на рис. 1,а и 2,а приведены результаты фракционирования и распределения по вязкости. Кривые распределения по вязкости

пересчитывали на кривые распределения по молекулярным весам по формулам:

$$[\eta] = 3,16 \cdot 10^{-4} M^{0.66} \quad (1)$$

$$\frac{dc}{dM} = \frac{dc}{d[\eta]} \frac{2,08 \cdot 10^{-4}}{M^{0.34} dM}. \quad (2)$$

Соотношение (1) установлено в диапазоне молекулярных весов 20 000—700 000. На рис. 2, а и 2, б приведены кривые распределения образцов № 1 и 2 по молекулярным весам.

Таблица 1
Характеристика фракций ПТХБЭ

Фракция, №	Вес фракции, г	Выход фракции, %	Характеристическая вязкость, дL/g
1	0,81	8,82	4,00
2	1,44	15,66	3,60
3	0,75	8,17	2,40
4	0,64	6,97	2,20
5	1,43	15,56	2,10
6	1,42	15,45	2,13
7	0,50	5,44	2,25
8	1,01	10,99	1,51
9	0,18	1,96	1,10
10	0,6	6,52	0,95
11	0,41	4,46	0,23

Таблица 2
Характеристика фракций ПТХБ

Фракция, №	Вес фракции, г	Выход фракции, %	Характеристическая вязкость, дL/g
1	1,54	15,85	1,01
2	0,47	5,15	0,51
3	0,55	5,95	0,50
4	0,66	7,05	0,41
5	0,51	5,55	0,37
6	0,60	6,45	0,35
7	0,50	5,45	0,28
8	1,21	12,55	0,25
9	1,61	16,55	0,18
10	0,70	7,45	0,17
11	1,16	12,00	0,11

Как видно из рис. 2, а, кривая распределения ПТХБЭ имеет довольно узкий максимум и длинный высокомолекулярный «хвост». Средневесовая характеристическая вязкость и средневесовой молекулярный вес, рассчитанные по кривым, приведенным на рис. 1, а и 2, а, равны 2,36 и 780 000 соответственно. Заниженное значение рассчитанной вязкости, по

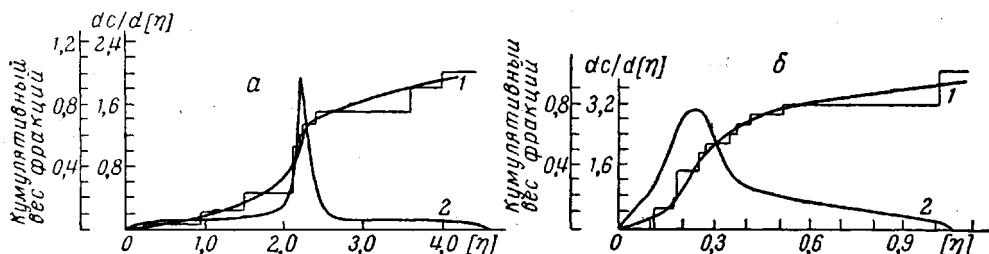


Рис. 1. Интегральные (1) и дифференциальные (2) кривые распределения по вязкости:
а — ПТХБЭ; б — ПТХБ

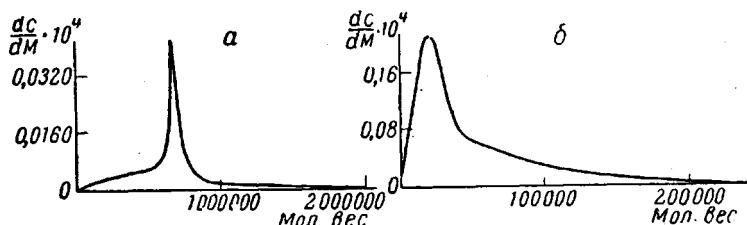


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам а — ПТХБЭ; б — ПТХБ

сравнению с измеренной для исходного образца, по-видимому, объясняется в основном наличием в исходном образце трудноудаляемых примесей эмульгатора, которые, очевидно, частично остаются в переосажденном полимере и мешают образованию истинного раствора. В ходе фракционирования эмульгатор удаляется более полно за счет того, что фракционирование ведется из более разбавленных растворов, чем переосаждение. Поскольку можно ожидать, что ПТХБ может быть не очень стойким к деструкции, мы проверили, как влияет переосаждение на величину характеристической вязкости. В табл. 3 приведены результаты этой проверки. Оказывается, что небольшое снижение вязкости наблюдается только для высокомолекулярных образцов, однако и это снижение очень невелико. Это является подтверждением того, что, не деструкция вызывает такое резкое понижение вязкости после фракционирования.

Что касается образца ПТХБб, то здесь рассчитанные из кривой МВР и измеренные для исходного образца значения характеристической вязкости и молекулярного веса совпадают в пределах ошибки опыта:

$$[\eta]_{\text{расчет}} = 0,374, \quad M_{\text{расчет}} = 50700, \quad [\eta]_{\text{измер}} = 0,340, \quad M_{\text{измер}} = 52800.$$

Анализ кривых распределения свидетельствует о том, что при высокой степени конверсии кривая распределения ПТХБэ имеет относительно узкий максимум и длинный высокомолекулярный хвост. Коэффициент полидисперсности, рассчитанный из кривой распределения M_w/M_n , равен 1,55. ПТХБб имеет широкое распределение и коэффициент полидисперсности его M_w/M_n равен 2,04.

Выводы

1. Исследовано молекулярно-весовое распределение политрихлорбутадиена, полученного в эмульсии и в блоке.

2. Показано, что характер распределения политрихлорбутадиена качественно разных типов: эмульсионный политрихлорбутадиен имеет узкое распределение в основной части и длинный высокомолекулярный «хвост»; блочный политрихлорбутадиент имеет широкое распределение.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Белявский, Докл. АН СССР, 122, 821, 1958.
2. С. А. Павлова, Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Высокомолек. соед., 6, 122, 1964.
3. Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 487, 1963.
4. Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 639, 1963.
5. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 25, 2163, 1955.
6. С. Р. Рафикова, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.

POLYDISPERSION OF POLYMERS OF 1,1,2-TRICHLOROBUTA-1,3-DIENE

T. A. Soboleva, A. P. Suprun, S. A. Pavlova

Summary

The molecular weight distribution of two 1,1,2-trichlorobutadiene polymers obtained by radical polymerization in block and in emulsion has been investigated. The polydispersion coefficients of both specimens have been calculated. It has been shown that the emulsion polymer has a narrow distribution and a long high-molecular «tail». The block polymer has a wide range distribution.

Таблица 3
Изменение характеристической вязкости растворов ПТХБ в бензole при переосаждении

Характеристическая вязкость, дL/g	
до переосаждения	после переосаждения
0,31	0,31
0,52	0,47
2,57	2,57
3	2,8
4,5	4,0