

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1970

Том (4) XII

№ 9

УДК 541.64:678.743

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ
1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3

А. П. Супрун, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева

В результате исследования синтеза и свойств полимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, проведенного ранее [1—3], было установлено, что эти полимеры являются самозатухающими, стойкими к действию минеральных кислот на ходу, ограничено набухающими в бензине, хорошо растворимыми в большинстве органических растворителей, способными образовывать прочные пленки, которые обладают повышенной адгезией к металлу, резине и искусственным материалам.

Исследование структуры полимеров показало, что политрихлорбутадиен представляет собой комбинацию двух структурных вариантов, образующихся в результате присоединения в положение 1,4 и 3,4 [4].

Анализ ИК-спектров и спектров ЯМР полимеров, проведенный в последнее время, позволил установить, что соотношение структур 1,4 и 3,4 в пределах 5%-ной погрешности составляет 85 и 15 мол. % [5].

Мацуда и Фуджи, изучая γ-радиационную полимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 при температурах от +55 до —196°, показали, что жидкофазная полимеризация идет по радикальному механизму и подтвердили структуру полимеров 1,4; при низкой температуре в твердой фазе полимеризация идет по ионному механизму и преимущественно образуются полимеры строения 3,4 [5].

В настоящее время известно, что 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 полимеризуется по радикальному механизму с высокой степенью превращения (99—100%), образуя высокомолекулярные, полностью растворимые продукты; гелеобразования в исследованных условиях синтеза не наблюдалось.

Изучение химических превращений политрихлорбутадиена в широком интервале температур (120—340°) показало, что при нагревании он структурируется, а также оказывает структурирующее действие на натуральный и синтетический каучук [6].

В данном сообщении приведены некоторые результаты, полученные при исследовании возможности образования сплошных структур из полимеров и сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и свойства полученных продуктов. Для исследования был выбран образец полимера молекулярного веса 650 000 и сополимеры со стиролом, акрилонитрилом, α,β,β-трифтормистиrolом и политрихлорпропеном. Степень структурирования полимера определяли по набуханию образца в бензole; густоту полимерной сетки рассчитывали по уравнению Флори [7] и по номограмме Шварца, принимая значение термодинамического параметра взаимодействия полимера с растворителем (μ), равным 0,36 [8].

При изучении влияния различных аминов и амидов на полимеры, растворенные в бензоле, было установлено, что в зависимости от условий опыта можно получать полимеры трехмерной структуры различной степени жесткости. В табл. 1 приведены полученные результаты.

Структурированные полимеры — эластичные продукты темного цвета, обладающие повышенной механической прочностью по сравнению с линейным политрихлорбутадиеном.

	Относительное удлинение, %	Разрывное напряжение, кг/см ²
Исходный полимер	1300	25
Сплошной полимер ($Q_{\max} = 0,74$; $M_c = 320$)	790	61

Сополимеры трихлорбутадиена со стиролом и политрихлорпропеном также легко структурируются аминами с образованием продуктов высокой жесткости; сополимеры трихлорбутадиена с трифторстиролом устойчивы к действию аминов и в аналогичных условиях опыта не структурируются.

Изучено влияние УФ-облучения на полимеры и некоторые сополимеры трихлорбутадиена. Воздействию УФ-света подвергали пленки полимера, 1%-ные растворы его в бензоле и полимерные латексы, которые получали по методике [2].

Таблица 1
Структурирование политрихлорбутадиена аминами и амидами
(40°, время реакции 3 часа; атмосфера азота)

Структурирующий агент	Выход структурированного полимера, %	Q_{\max}	Густота полимерной сетки M_c
Этиламиц	98	6	16 000
Диметиламин	78	4	7 000
Полиамидо- <i>m</i> -карбораны *	90	2	2 500
Диметилформамид	13	11	46 000

* Полиамидо-*m*-карбораны были любезно предоставлены нам В. В. Коршаком, Н. И. Бекасовой и Л. Г. Комаровой.

Облучение проводили ртутно-кварцевой лампой типа ПРК-4 при 0°. Образцы полимера помещали в кварцевые ампулы, которые запаивали в атмосфере азота. После окончания облучения ампулы вскрывали, образцы многократно промывали бензолом, сушили до постоянного веса и определяли набухание в бензоле. Полученные результаты приведены на рис. 1, а. Как видно, увеличение продолжительности облучения до ~20 час. увеличивает густоту сетки, а при более длительном облучении начинают преобладать процессы деструкции. Рассчитанная густота полимерной сетки исследованных образцов приведена в табл. 2.

Таблица 2

Густота полимерной сетки структурированного полимера

Время облучения, часы	Илена	Раствор	Латекс
3	200 000	60 000	520 000
10	45 000	20 000	240 000
20	2 500	2 500	45 000
25	80 000	600	160 000

Установлено, что облучение в акрилонитриле приводит к возникновению более густой пространственной сетки:

	Q_{\max}	M_c
Сополимер, облученный без акрилонитрила	9,1	32 000
Сополимер, облученный в акрилонитриле	0,9	600

На рис. 2 приведены кривые ТГА сополимеров; из рисунка видно, что после облучения устойчивость сополимера к действию высоких температур повышается. Сополимеры трихлорбутадиена с трифторстиролом в исследованных условиях под влиянием УФ-облучения не структурируются.

Проведенное исследование позволило установить, что максимальная степень структурирования, как правило, наблюдается при 20 час. облучения УФ-светом образцов полимеров и сополимеров. Наиболее устойчивы

к облучению латексы; легче всего структурируются полимеры, растворенные в бензоле.

Полимеры трихлорбутадиена, как отмечено выше, в основном построены по типу 1,4, поэтому они содержат в своей цепи значительное количество легкоподвижных аллильных атомов хлора и водорода.

Известно, что в ненасыщенных углеводородах, содержащих атомы хлора в аллильном положении, последние могут замещаться при действии аминов [9]. С другой стороны, амины могут действовать как дегидрохлорирую-

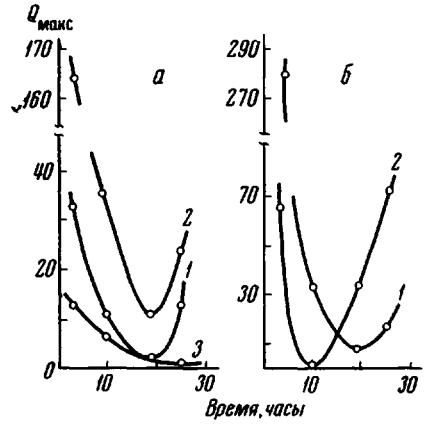


Рис. 1

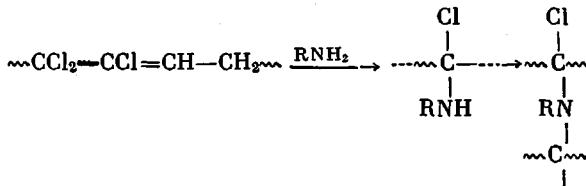
Рис. 1. Максимальная степень набухания в бензоле:

а — политрихлорбутадиен: 1 — пленка полимера, 2 — латекс, 3 — полимер в растворе; б: 1 — сополимер трихлорбутадиена и политрихлорпропена (95 и 5 мол.%); 2 — трихлорбутадиена и стирола (50 и 50 мол.%)

Рис. 2. Кривые ТГА сополимеров трихлорбутадиена с акрилонитрилом: 1 — исходный сополимер, 2 — облученный сополимер

щие агенты. При изучении механизма структурирующего действияmono- и диаминов на некоторые фторкаучуки, содержащие хлор в цепи, было показано, что в первую очередь амины действуют как дегидрохлорирующие агенты [10].

Гелеобразование в полимерах трихлорбутадиена под действием аминов и амидов может быть представлено как замещение аллильного хлора с последующим образованием поперечной спшивки, включающей спивающий агент в цепь:



Дегидрохлорирование в полимерах трихлорбутадиена может осуществляться как за счет межмолекулярного отщепления HCl от аллильных хлоров и водородов с образованием поперечных связей, так и внутримолекулярно с возникновением участков сопряжения.

Результаты элементарного анализа структурированных продуктов указывают на значительное уменьшение содержания в них хлора (67% в исходном, 40—50% в структурированном) и на наличие в них азота (~2—3%). Можно предположить, что все три процесса могут происходить при структурировании полимеров трихлорбутадиена в выбранных нами условиях, но, по-видимому, основную роль играет замещение аллильного хлора. При одновременном течении всех процессов густота полимерной сетки была бы всегда значительно больше, чем полученная.

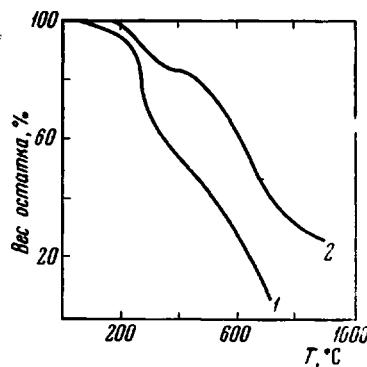


Рис. 2

Косвенным подтверждением предположения о предпочтительности замещения при структурировании аминами также служит отсутствие гелеобразования у сополимеров трихлорбутадиена с трифтотициролом, содержащих 60 и 70 мол. % последнего и имеющих относительно небольшое содержание аллильных атомов хлора, атака которых спивающим агентом значительно затруднена в силу стерических факторов и химического влияния соседних атомов фтора.

В случае структурирования полимеров под влиянием УФ-облучения, по-видимому, образуются хлор-радикалы из аллильных атомов хлора, и затем происходит передача цепи через полимер с образованием трехмерных продуктов.

Предложенный механизм структурирования политрихлорбутадиена получил подтверждение при исследовании спектров ядерного квадрупольного резонанса линейного и структурированного аминами политрихлорбутадиена.

В спектрах исходного политрихлорбутадиена наблюдаются два сигнала: на частоте 35,8 и 37,2 $M\text{g}\mu$, отнесенные соответственно к $\text{-CCl}-$ и $-\text{CCl}_2$ -группе.

В структурированном политрихлорбутадиене сигнал от $-\text{CCl}_2$ -группы отсутствует, остается только один сигнал на частоте 35,8 $M\text{g}\mu$, соответствующий -CCl -группе.

За снятие спектров ЯКР мы приносим благодарность Т. А. Бабушкиной и Г. К. Семину.

Выводы

1. Исследовано влияние УФ-облучения на полимеры и сополимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и установлен характер зависимости структурирования и деструкции полимеров от времени облучения.

2. Показано, что под влиянием аминов и амидов полимеры и сополимеры трихлорбутадиена легко структурируются до высокой степени жесткости.

3. Исследованы свойства структурированных продуктов и высказаны некоторые предположения о характере процессов гелеобразования в полимерах трихлорбутадиена.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 487, 1963.
2. Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 639, 1963.
3. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 6, 1125, 1964.
4. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., 6, 1128, 1964.
5. T. Matsuda, S. Fujii, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2617, 1967.
6. Г. С. Польсман, Л. В. Гинзбург, А. С. Кузьминский, А. М. Медведева, А. А. Соколовский, А. С. Шашков, Т. А. Соболева, А. Б. Беляевский, Симпозиум «Кинетика и механизм полиреакций», Будапешт, 1969.
7. P. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1950.
8. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 7, 31, 1957.
9. А. Н. Несмеянов, Л. М. Захаркич, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 258.
10. K. L. Raciorrek, L. C. Mitchell, C. T. Lenk, J. Polymer Sci., 45, 405, 1960.

STRUCTURATION OF 1,1,2-TRICHLOROBUTADIENE-1,3 POLYMERS

A. P. Suprun, T. A. Soboleva, I. I. Vointseva

Summary

Dependence of structuration and degradation of the polymers and copolymers of 1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 on the time of UV-irradiation has been studied. Effects of amines and amides on the behaviour of the polymers have been shown. The mechanism of gelation of the trichlorobutadiene polymers has been proposed.