

УДК 541.64:539.2:547.322

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ  
НА ОСНОВЕ 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3

*А. А. Аскадский, А. П. Супрун, И. И. Воинцева,  
Т. А. Соболева, Е. А. Громова, Л. И. Комарова,  
Г. Л. Слонимский*

В связи с тем, что полимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ТХБ) при испытании в качестве покрытий проявили весьма удовлетворительные физические и механические свойства [1], интересно было провести более подробное исследование этих полимеров и выяснить зависимость физических свойств от молекулярного веса и химического строения цепи. Возможность химической и физической модификации этого полимера была изучена ранее [2, 3].

С этой целью были синтезированы полимеры ТХБ (ПТХБ) с молекулярными весами от 25 000 до 1 340 000. Для синтеза полимеров использовали описанные ранее методики: полимеры с молекулярным весом до 100 000 получали полимеризацией ТХБ в блоке [4], с более высоким — полимеризацией в эмульсии [5]. Молекулярный вес полимеров рассчитывали по формуле [6]

$$[\eta] = 3,16 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$$

Характеристическую вязкость полимеров определяли при 25° в бензоле.

**Термомеханические исследования.** Ранее было показано, что ПТХБ обладает сравнительно невысокой температурой стеклования, порядка 45—50° [1]. Нами изучены термомеханические свойства ПТХБ разных молекулярных весов при различных нагрузках. На рис. 1 приведена серия термомеханических кривых образцов ПТХБ различного молекулярного веса. Из рисунка видно, что температура стеклования  $T_c$  ПТХБ для всех исследованных образцов находится около 55°.

Область высокоэластического состояния охватывает небольшой интервал температур и наблюдается у образцов ПТХБ с молекулярным весом выше 80 000. Результаты этого исследования позволили оценить гибкость макромолекулы ПТХБ и установить величину его механического сегмента, равную примерно 25 000.

Анализ приведенных термомеханических кривых показывает, что у ПТХБ отсутствует вязкотекущее состояние, так как температура текучести лежит выше температуры химического разложения.

Из рис. 2 видно, что при температуре около 200° начинается интенсивное разложение ПТХБ, сопровождающееся потерей веса.

Однако, как было установлено ранее, еще до начала разложения, сопровождающегося потерей веса, в ПТХБ протекают процессы внутри и межмолекулярного дегидрохлорирования: нагревание полимера при 150° в течение нескольких минут приводит к полной потере растворимости.

Изучение ИК-спектров ПТХБ, прогретого при 150°, показало, что при этой температуре в нем образуются сшитые структуры и возникают участки сопряжения [7].

Результаты этих исследований хорошо согласуются с результатами исследования термомеханических свойств ПТХБ. Изучено также влияние химической модификации цепи ПТХБ на его термомеханические свойства. Модификация цепи ПТХБ проводили введением в основную цепь макромолекулы ПТХБ различных фрагментов путем сополимеризации ТХБ с некоторыми виниловыми соединениями.

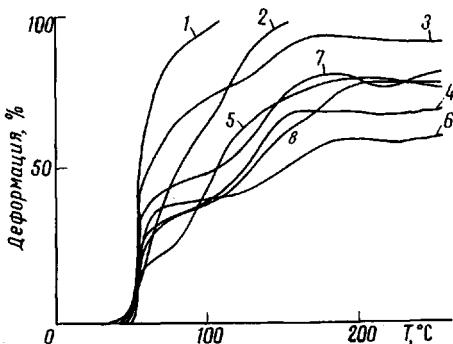


Рис. 1. Термомеханические свойства ПТХБ. Нагрузка 10 г на пуансон диаметром 4 мм. Скорость подъема температуры 80 град/час

Молекулярный вес ПТХБ:  
1 — 25 000, 2 — 80 000, 3 —  
100 000, 4 — 200 000, 5 —  
380 000, 6 — 470 000, 7 —  
630 000, 8 — 1 340 000

С этой целью нами были синтезированы сополимеры ТХБ с винилацетатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, стиролом, трихлорпропеном и трифторстиролом, обогащенные ТХБ (более 50%). Почти для всех исследованных сополимеров введение различных фрагментов в цепь ПТХБ мало сказывается на  $T_c$  (рис. 3). Исключение составляет сополимер ТХБ с винилацетатом: введение небольшого числа фрагментов винилацетата резко понижает  $T_c$  ПТХБ. Сополимеры ТХБ с такими полярными мономерами, как акрилонитрил и трифторстирол, деформируются при нагревании в меньшей степени, чем политрихлорбутадиен.

Подробно термомеханические свойства были исследованы нами для трихлорбутадиенстирольных сополимеров различного состава. Синтез сополимеров проводили радикальной сополимеризацией в блоке в инертной атмосфере в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила при 50°. Сополиме-

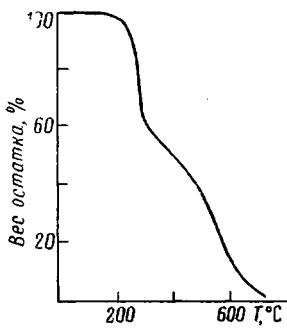


Рис. 2

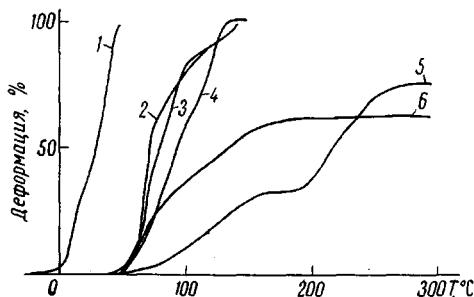


Рис. 3

Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ ПТХБ на воздухе

Рис. 3. Термомеханические свойства сополимеров ТХБ с винильными соединениями:

1 — ТХБ — винилацетат, 2 — ТХБ — стирол, 3 — ТХБ — метилметакрилат, 4 — ТХБ — трихлорпропен, 5 — ТХБ — трифторстирол, 6 — ТХБ — акрилонитрил

ры переосаждали из бензола в метанол, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементарного анализа на хлор.

Исследование термомеханических свойств сополимеров показало, что при содержании в сополимере меньше 50 мол. % стирола температура стеклования сополимера не отличается от температуры стеклования чистого политрихлорбутадиена ( $55^\circ$ ). При увеличении содержания стирола в сополимере выше 50 мол. % температура стеклования заметно повышается ( $75^\circ$ , при содержании стирола 75 мол. %).

**Механические свойства пленок ПТХБ.** Из бензольных растворов ПТХБ можно получить пленки, характеризующиеся большим относительным удлинением при растяжении. Поскольку ПТХБ при температуре выше  $80^\circ$  подвержен термической деструкции, нагрев пленок при таких температурах нежелателен. Удаление из пленок растворителя (бензола) при более низких температурах затруднено: после выдержки пленок при  $55^\circ$  и остаточном давлении  $3 \cdot 10^{-5}$  мм в течение 5 час. в них остается около 5 мол. % бензола. Обычно пленки сушили в более мягких условиях, поэтому они всегда содержали некоторое количество остаточного растворителя, который оказывает на них пластифицирующее действие.

Механические свойства пленок ПТХБ в значительной степени зависят от молекулярного веса образца и содержания в нем остаточного растворителя. В связи с этим возникла необходимость исследовать влияние этих факторов на механические свойства пленок ПТХБ.

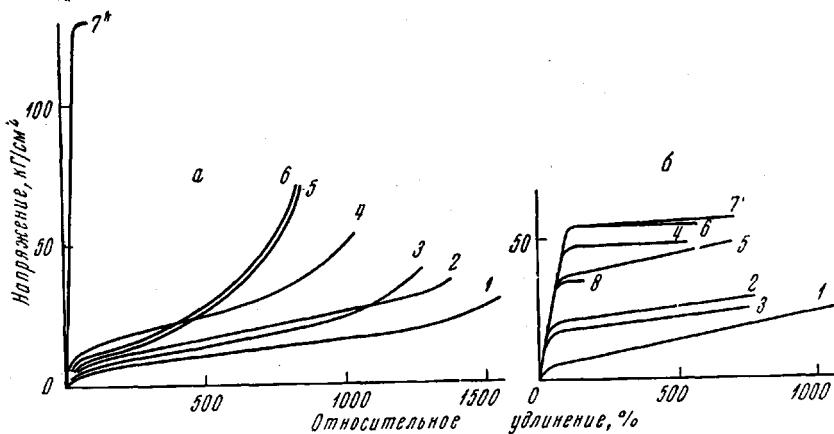


Рис. 4. Диаграммы растяжения пленок ПТХБ при различном содержании остаточного растворителя. Молекулярный вес ПТХБ 630 000 (а) и 100 000 (б)

Содержание бензола, мол. %: 1 — 20, 2 — 16, 3 — 15, 4 — 12, 5 — 10; образцы выдерживали: 1—5 — менее 10, 6 — 10, 7' — 15 суток, 7'' — 1,5 года

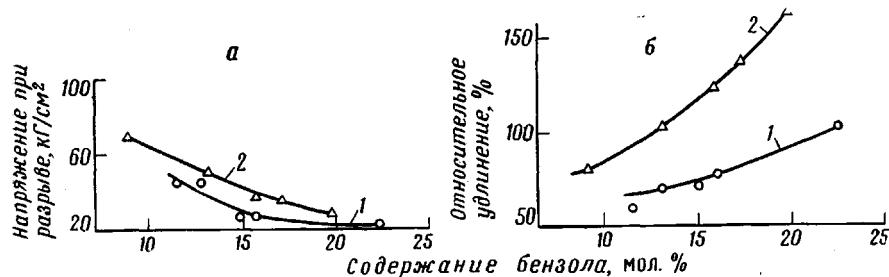


Рис. 5. Зависимость напряжения при разрыве (а) и предельной деформации (б) пленок ПТХБ от содержания остаточного растворителя. Молекулярный вес ПТХБ 100 000 (1), 630 000 (2)

Пленки ПТХБ с молекулярным весом 100 000 и 630 000 получали из бензольных растворов на целлофановой подложке путем постепенного испарения растворителя при комнатной температуре. После удаления подложки пленки сушили сначала на воздухе, затем в вакууме при 5 мм. Все опыты проводили при комнатной температуре, по мере удаления растворителя определяли содержание бензола в пленках и их прочностные характеристики.

Количество бензола на единицу площади пленки («толщину бензольного слоя») определяли при помощи ИК-спектров по интенсивностям трех полос бензола: 1486, 1805 и 1950 см<sup>-1</sup>. Толщину слоя полимера оценивали по интенсивности полосы ПТХБ 1650 см<sup>-1</sup> [8]. Пленки сушили до тех пор, пока концентрация бензола в полимере, оцениваемая по отношению оптических плотностей 1486, 1805 и 1905 см<sup>-1</sup> к полосе 1650 см<sup>-1</sup>, не становилась постоянной.

Прочностные характеристики пленок в виде диаграммы растяжения определяли при различном содержании бензола на приборе типа Шондер.

На основании данных ИК-спектроскопии о толщине бензольного слоя в пленке рассчитывали мольную долю (в процентах) этого пластификатора по формуле  $n = 107 l_b / l_n$ , где  $l_b$  — толщина слоя бензола в пленке (по ИК-спектрам),  $l_n$  — толщина слоя полимера в пленке, определенная как разность толщин пленки и бензольного слоя.

Содержание бензола в пленках ПТХБ быстро понижалось в первый период выдержки, а затем практически не изменялось. Пленки ПТХБ всегда содержали около 10 мол. % бензола, независимо от молекулярного веса и времени хранения. Так, пленки ПТХБ с молекулярным весом 630 000 и 100 000 после хранения в течение полутора лет содержали 10 и 12 мол. % бензола соответственно.

По мере удаления бензола из пленок ПТХБ изменялись их механические свойства. На рис. 4 приведены диаграммы растяжения пленок ПТХБ с молекулярным весом 630 000 и 100 000, а на рис. 5 — зависимость их механических свойств от содержания бензола в пленках.

При удалении бензола в значительной степени возрастает разрывное напряжение пленок, одновременно с этим понижается относительное удлинение. При достижении минимального содержания бензола в пленках (10 мол. %) в зависимости от молекулярного веса образца разрывное напряжение ПТХБ составляет 60—80 кГ/см<sup>2</sup>, а удлинение — 700—800%. Однако при длительном хранении (1,5—2 года) пленок ПТХБ наблюдается резкое изменение механических свойств.

Пленки ПТХБ с молекулярным весом 630 000 и 100 000 сохранялись в течение полутора лет при комнатной температуре в отсутствие прямого света. После такой выдержки прочность пленки  $\sigma$  высокомолекулярного ПТХБ возросла до 130 кГ/см<sup>2</sup>, а относительное удлинение понизилось до 100% (рис. 4, а, кривая 7''). Наоборот, пленка низкомолекулярного ПТХБ стала менее прочной ( $\sigma = 35$  кГ/см<sup>2</sup>), хотя ее относительное удлинение также значительно понизилось (150%) (рис. 4, б, кривая 8).

Такое различие в поведении пленок после длительной выдержки, по-видимому, можно объяснить, допустив возможность одновременного протекания двух процессов — деструкции и физического структурирования (возможно также и сшивание, но, очевидно, в данном случае оно не происходит

Зависимость механических свойств пленок ПТХБ от молекулярного веса

Молекулярный вес ПТХБ	Разрывное напряжение, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %	Молекулярный вес ПТХБ	Разрывное напряжение, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %
25 000	Хрупкая	Хрупкая	630 000	88	830
100 000	57	730	1 340 000	155	1000

интенсивно, так как пленки остаются растворимыми). Первый процесс, как известно, приводит к снижению прочности и изменению деформируемости, второй процесс может привести к возрастанию прочности.

Известно, что прочностные свойства полимера существенно зависят от его молекулярного веса. Поскольку в пленках ПТХБ всегда содержится некоторое количество остаточного растворителя, сравнение можно проводить при строго одинаковом его содержании. В таблице представлена зависимость механических свойств пленок ПТХБ от молекулярного веса при содержании в них 10 мол. % бензола.

Пленки низкомолекулярного ПТХБ (молекулярный вес 25 000) хрупкие, легко разрушаются. По мере возрастания молекулярного веса увеличивается прочность пленок на разрыв и относительное удлинение при растяжении.

Пластифицирующее действие бензол оказывает также на пленки сополимеров ТХБ со стиролом различного состава. При содержании в этих пленках около 20 мол. % бензола они характеризуются значительными удлинениями, но по мере удаления бензола пленки становятся менее деформируемыми. При содержании около 10 мол. % бензола значительным удлинением обладает лишь пленка сополимера, содержащего 10 мол. % стирола, остальные пленки становятся хрупкими.

**Плотность и коэффициенты упаковки ПТХБ и его сополимеров.** Представляло интерес определить плотность упаковки макромолекул в чистом ПТХБ и его сополимерах со стиролом. Проведенное нами определение плотности пленок сополимеров ТХБ со стиролом различного состава показало, что с увеличением содержания ТХБ в сополимере плотность линейно возрастает (рис. 6).

Обычно считают, что увеличение плотности полимерного тела при переходе от менее полярного к более полярному полимеру связано с увеличением роли межмолекулярного взаимодействия и возрастанием плотности упаковки макромолекулярных цепей.

Плотность упаковки характеризуется коэффициентом упаковки, который рассчитывается по формуле [9].

$$K_{up} = \frac{N_A \cdot \sum_i \Delta V_i}{M/d}, \quad (1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\sum_i \Delta V_i$  — собственный объем атомов в повторяющемся звене полимера,  $M$  — молекулярный вес звена,  $d$  — плотность полимерного тела.

Ранее было показано, что полимеры различного строения имеют приблизительно одинаковые коэффициенты упаковки, причем среднее значение  $K_{up}$  для всех аморфных полимеров при комнатной температуре составляет 0,681 [10]. Это означает, что в аморфных полимерах изменение сил межмолекулярного взаимодействия не меняет заметно отношения теоретического собственного объема к фактически занимаемому объему. Другими словами, при химических превращениях макромолекул значительное изменение плотности полимерного тела (более чем в 2 раза) происходит только вследствие изменения объема и массы заместителей. Физические же превращения (кристаллизация и т. д.) изменяют плотность полимерного тела максимум на 10—12% и, соответственно, на столько же коэффициент упаковки, чего не наблюдается при чисто химических превращениях.

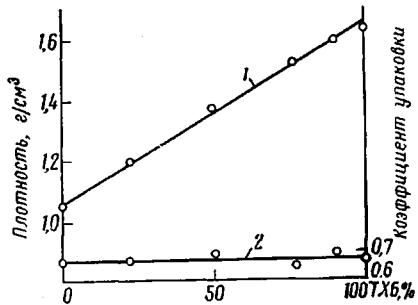


Рис. 6. Зависимость плотности (1) и коэффициентов упаковки (2) сополимеров ТХБ со стиролом от состава сополимеров

Для расчета величины  $K_{up}$  необходимо измерить плотность полимерного тела (см. уравнение (1)). Экспериментальное определение плотности ПТХБ в виде пленок дает величину 1,57 г/см<sup>3</sup>. Однако, так как исследуемые пленки содержат около 10 мол. % бензола, это приводит к заниженному значению плотности, определяемой экспериментально. Истинное значение плотности ПТХБ может быть получено расчетным путем с учетом плотности бензола и содержания его в пленке, определенного взвешиванием. В предположении об аддитивности плотностей расчет дает величину плотности ПТХБ, равную 1,63 г/см<sup>3</sup>. Расчет плотности ПТХБ, проведенный другим способом, при котором содержание бензола оценивали на основании данных ИК-спектров, дает значение плотности 1,61 г/см<sup>3</sup>. Для расчета коэффициента упаковки мы взяли среднее значение плотности, равное 1,62 г/см<sup>3</sup>. Вычисленный с учетом этого значения коэффициент упаковки ПТХБ оказался равным 0,673, т. е. он практически не отличается от найденного ранее среднего значения.

Расчет коэффициентов упаковки сополимеров ТХБ со стиролом также показал, что для всех сополимеров он остается примерно постоянным (0,675), т. е. не зависит от состава сополимера (рис. 6).

Таким образом, увеличение плотности сополимеров по мере роста содержания ТХБ не связано с ростом межмолекулярного взаимодействия, а вызвано существенным увеличением массы полимера при небольшом изменении объема (см. уравнение (1)).

### Выводы

1. Синтезирован ряд полимеров 1,1,2-трихлорбутадиена (ПТХБ) различного молекулярного веса от 25 000 до 1 340 000, а также ряд его сополимеров с различными виниловыми мономерами.

2. Термомеханические исследования ПТХБ различных молекулярных весов показали, что температура стеклования ПТХБ равна 55°. Молекулярный вес механического сегмента ПТХБ равен примерно 25 000.

3. Найдено, что введение звеньев различных винильных мономеров в цепь ПТХБ мало влияет на его термомеханические свойства.

4. Изучение механических свойств пластифицированных пленок позволило установить, что прочность пленок и относительное удлинение при растяжении значительно возрастают с ростом молекулярного веса ПТХБ. Прочность пленок высокомолекулярного ПТХБ растет с течением времени.

5. Измерены плотности пленок ПТХБ и сополимеров ТХБ со стиролом и рассчитаны коэффициенты упаковки. Показано, что возрастание плотности сополимеров с ростом содержания ТХБ вызвано существенным увеличением массы мономерного звена при небольшом изменении его объема.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VIII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соболева, Диссертация, 1963.
2. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, Высокомолек. соед., А12, 2125, 1970.
3. Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, А. П. Супрун, Л. К. Комарова, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б13, 750, 1971.
4. Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 487, 1963.
5. Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 639, 1963.
6. С. А. Павлова, Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Высокомолек. соед., 6, 122, 1964.
7. Г. С. Польсман, Л. В. Гинзбург, А. С. Кузьминский, А. М. Медведева, А. А. Соколовский, А. С. Шашков, Т. А. Соболева, А. Б. Белянский, Симпозиум по кинетике и механизму полиреакций, Будапешт, 1969.

8. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., 6, 1128, 1964.
  9. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
  10. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
- 

**INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES  
OF POLYMERS BASED ON 1,1,2-TRICHLOROBUTADIENE-1,3**

*A. A. Askadskii, A. P. Suprun, I. I. Vointseva, T. A. Soboleva,  
E. A. Gromova, L. I. Komarova, G. L. Slonimskii*

**Summary**

The dependence of the thermomechanical properties of polymers based on 1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 (TCB) on molecular weight and chemical chain structure has been studied. The dependence of the mechanical properties of PTCB films on molecular weight, residual solvent content and storage time has been also studied. The true density of PTCB and the packing density of its chains have been determined. The densities and the packing densities of the copolymers of TCB with styrene have been investigated.

---