

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИХЛОРАЛКАДИЕНОВ

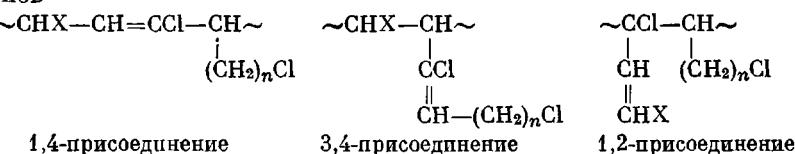
*A. П. Супрун, И. И. Воинцева, Т. А. Соболева,
А. С. Шашков, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский*

Исследована микроструктура и некоторые свойства полимеров, полученных радикальной полимеризацией ди- и трихлоралкадиенов (производных хлоропрена). Показана роль стерического фактора при формировании микроструктуры полихлоралкадиенов, а также влияние введения дополнительных атомов хлора в молекулы хлоралкадиенов на физическое состояние и свойства их полимеров.

Ди- и трихлоралкадиены общей формулы $\text{CHX}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ (где X = H, Cl) можно рассматривать как замещенные хлоропрена, содержащие в молекуле либо одну хлоралкильную группу у первого атома углерода, либо еще один дополнительный атом хлора в положении 4.

Настоящее сообщение посвящено изучению структуры и свойств полимеров, полученных радикальной полимеризацией следующих хлоралкадиенов: $\text{CH}_3=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (I); $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (II); $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (III); $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (IV) и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CHCl}_2$ (V).

Макромолекулы таких полимеров могут содержать элементарные звенья трех типов



Без выяснения макроструктуры полимеров, условий ее формирования и связи с химическим строением мономеров трудно правильно понять и объяснить специфические свойства полихлоралкадиенов и, что особенно важно, изменять их в нужном направлении.

Экспериментальная часть

Полихлоралкадиены получали полимеризацией мономеров в блоке или эмульсии [1, 2]. Полимеры многократно переосаждали из бензола в метанол и сушили методом лиофильной сушки. Характеристическую вязкость измеряли в бензole при 25°, молекулярный вес определяли методом светорассеяния.

Микроструктуру полимеров изучали при помощи спектральных методов, а также рассчитывали, исходя из температуры стеклования полимеров.

ИК-спектры мономеров содержат полосы поглощения, характерные для группы $-\text{CH}=\text{CCl}-$: 1640 (валентные $>\bar{\text{C}}=\text{C}<$), 3040 (валентные $=\text{CH}-$) и 850 см^{-1} (деформационные C—H), а также полосы, характерные для концевой винильной или хлорвинильной группы: 1600–1610, 3000–3020, 3090–3095 и 930 см^{-1} .

В ИК-спектрах полимеров сохраняются полосы, характерные для группы $-\text{CH}=\text{CHCl}-$, все полосы, относящиеся к концевой винильной или хлорвинильной группе, при полимеризации исчезают.

В области поглощения двойных связей в полимерах имеется лишь одна полоса валентных колебаний $>\bar{\text{C}}=\text{C}<$ (1650 см^{-1}).

Указанные признаки свидетельствуют об отсутствии в полихлоралкадиенах 1,2-звеньев.

Метод ИК-спектроскопии не позволяет судить о присутствии в полимерах 3,4-звеньев, так как соответствующие им характеристические полосы совпадают с таковыми для звеньев 1,4-структуры, поэтому для дальнейших исследований микроструктуры был использован метод ПМР.

Спектры ПМР полимеров снимали на приборе ЯМР-60, внутренний эталон — гексаметилдисилоксан, сдвиги даны в единицах δ .

Наиболее разрешенные линии спектра графически разделяли, затем по методике взвешивания определяли соотношение площадей под ними. Спектры полимеров I и II снимали при 20° в CCl_4 , III и IV — при 30° в бензole, V — при 90° в тетрахлорэтилене.

При идентификации спектральных линий использовали как литературные данные, так и эмпирическую аддитивную схему, предложенную Примасом, Аридтом и Эристом [3] и проверенную нами для ряда низко- и высокомолекулярных хлорсодержащих соединений. Проверка показала, что эта схема в большинстве случаев удовлетворительна, однако возможны незначительные отклонения рассчитанных химических сдвигов от экспериментальных для некоторых групп, например $-CHCl-$, $=CHCl-$, а также для протонов метиленовых и метиновых групп, соседних с дихлорметиленовыми и трихлорметильными группами. Отклонения рассчитанных химических сдвигов

Таблица 1

Химические сдвиги протонсодержащих групп в полихлоралкадиенах I—V

Поли- мер	$-CH_2Cl$ (I—IV) или $-CHCl_2$ (V)		$-CH_2-$		$-CH=$		$-CH-$		$-CHCl-$	
	присоединение									
	1,4-	3,4-	1,4-	3,4-	1,4-	3,4-	1,4-	3,4-	1,4-	3,4-
I	3,63	4,11	2,64	1,99	5,48	5,74	2,96	2,50	—	—
	3,49	4,17	2,51	1,78	5,58		*		—	—
II	3,35	3,35	1,88	1,99			5,47 5,48	2,71 2,50	—	—
			1,68	1,88					—	—
		3,49	1,62	2,32		5,45		*	—	—
III	3,66	4,10	—	—	5,73		3,22 3,01	4,81	4,51	
	3,50	—	—	—	5,76		2,76	4,98	—	
IV			2,06	2,36	5,73	5,48	2,97 3,01	4,63	4,50	
	3,35	3,35	1,68	1,88						
		3,24	1,50	2,36	5,74	5,50		*		5,00
V	5,80	6,28	2,82	1,99	5,48	5,99	3,22 2,50	—	—	—
	5,75	6,42	1,71	2,31; 2,64	5,56	6,00	*		—	—

* Положение не определено из-за перекрывания с интенсивными пиками от $-CH_2-$. δ

Примечание. Верхние цифры для каждого полимера относятся к вычисленным значениям δ , нижние — к найденным.

гов от эмпирических для остальных групп редко превышают 0,2 м.д. Этот несколько больший, чем для низкомолекулярных соединений, разброс связан, по-видимому, с влиянием физических взаимодействий между макромолекулами. Однако обычно указанной точности бывает достаточно для идентификации линий в спектре полимера. Аддитивная схема особенно полезна при выяснении относительного расположения пиков от однотипных групп протонов в различном ближайшем окружении.

В табл. 1 сопоставлены предсказанные расчетом и экспериментально полученные химические сдвиги различных групп полимеров I—V; расчет производили, исходя из предположения об 1,4- и 3,4-присоединении.

Спектр полимера I (рис. 1) находится в хорошем соответствии с расчетом по аддитивной схеме [3]; основные пики 2,51, 3,49, 5,58 м.д. приписаны к резонансному поглощению в группах $-CH_2-$, $-CH_2Cl$ и $-CH=$ звеньев 1,4. Кроме трех основных линий и узкой линии от примеси метанола (3,32 м.д.) имеются две линии малой интенсивности с центрами при 1,78 и 4,17 м.д. Как видно из табл. 1, они могут быть отнесены к резонансу протонов в группах $-CH_2-$ и $-CH_2Cl$ в 3,4-звеньях. В подтверждение этому можно сослаться на приведенные в литературе данные о положении резонансного пика в группе $-CH_2-$ поли-1,1,2-трихлорбутадиена, содержащего звенья 3,4-присоединения (1,78 м.д.) [4]. Положение резонанса $-CH=$ в 3,4-звеньях по расчету должно быть на 0,26 м.д. в более низком поле, чем для той же группы в 1,2-звеньях. Этим, возможно, объясняется асимметричная форма сигнала с вершиной при 5,58 м.д. Графическое разделение пиков 3,49 и 4,17 м.д. и сравнение площадей под ними позволяют рассчитать содержание 3,4-звеньев в полимере I ($13 \pm 3\%$).

Спектр полимера II состоит из неразрешенного мультиплета в области «метиленового возвышения» с основными пиками 1,62 и 2,32 м.д. и двух пиков от $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (3,49 м.д.) и $-\text{CH}=$ (5,45 м.д.). Как видно из табл. 1, два последних пика можно отнести как к 1,4-, так и к 3,4-звеньям. В таблице также даны расчетные химические сдвиги для трех метиленовых групп в различном окружении для 1,4- и 3,4-звеньев. Появление в спектре основных пиков 1,62 и 2,32 м.д. можно объяснить в равной степени присутствием как 1,4-, так и 3,4-звеньев или их композиции. Таким образом, для определения типа присоединения в полимере II отсутствует контрольная линия.

Спектр полимера III характеризуется четырьмя основными пиками: 2,76, 3,50, 4,98 и 5,76 м.д., которые отвечают резонансному поглощению протонов в группах $-\text{CH}_-$, $-\text{CH}=$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHCl}-$, причем, согласно табл. 1, характерные группы $-\text{CHCl}-$ и $-\text{CH}_2\text{Cl}$ входят в состав только лишь звеньев 1,4.

В области низких полей спектр полимера IV повторяет спектр III — сигналы 5,00 и 5,74 м.д. относятся к протонам в группах $-\text{CHCl}-$ и $-\text{CH}=$, аналогично таким же группам в III (узкие линии по краям спектра — боковые полосы от растворителя и эталона).

В области 5,50 м.д. намечается пик, который мог бы соответствовать резонансу групп $-\text{CH}=$ при наличии в полимере 3,4-звеньев. Поскольку группа $-\text{CH}_2\text{Cl}$ в данном случае не характеризует присутствие 3,4-звеньев в полимере (табл. 1), рассмотрим структуру «метиленового возвышания». По расчету две группы $-\text{CH}_2-$ в 1,4-звеньях дают линии поглощения при 1,68 и 2,06 м.д., а две группы $-\text{CH}_2-$ в 3,4-звеньях — 1,88 и 2,36 м.д. Следовательно, поглощение в области 2,38 м.д. может быть связано с присутствием 3,4-звеньев. «Метиленовое возвышение» очень слабо разрешено на отдельные линии, поэтому графическое разделение линий лишь приблизительно позволяет оценить содержание 3,4-звеньев в полимере IV (~50%).

В спектре полимера V обширную область занимает неразрешенная группа пиков в области резонанса метиленовых и метиновых протонов. В согласии с расчетом (табл. 1), самую низкопольную часть этого «метиленового возвышения» (2,64 м.д.) можно отнести к протонам групп $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}-$ в 1,4-звеньях, а самую высокопольную (1,71 м.д.) — лишь к группам $-\text{CH}_2-$ в 3,4-звеньях. О наличии двух типов элементарных звеньев свидетельствует и резонанс в низких полях. Так, дублет с расщеплением ~6 гц и с центром при 6,42 м.д. можно отнести к резонансу групп $-\text{CHCl}_2$ в «предсоседнем» положении к двойной связи (т. е. $-\text{CHCl}_2$ в звеньях 3,4), а пик при 5,56 м.д. — лишь к резонансу группы $-\text{CH}=$ в 1,4-звеньях (ср. $-\text{CH}=$ в полимерах I—II). В хорошем соответствии с расчетом пики при 5,75 и 6,00 м.д. можно отнести к протонам $-\text{CHCl}_2$ в 1,4- и $-\text{CH}=$ в 3,4-звеньях. Из соотношения площадей под пиками в области низких полей найдено примерно равное соотношение звеньев 1,4 и 3,4.

Рис. 1. Спектры ПМР полихлоралкадиенов I—V

двойной связи (т. е. $-\text{CHCl}_2$ в звеньях 3,4), а пик при 5,56 м.д. — лишь к резонансу группы $-\text{CH}=$ в 1,4-звеньях (ср. $-\text{CH}=$ в полимерах I—II). В хорошем соответствии с расчетом пики при 5,75 и 6,00 м.д. можно отнести к протонам $-\text{CHCl}_2$ в 1,4- и $-\text{CH}=$ в 3,4-звеньях. Из соотношения площадей под пиками в области низких полей найдено примерно равное соотношение звеньев 1,4 и 3,4.

Спектры полимеров I, II и V в пределах точности эксперимента свидетельствуют об отсутствии в этих полимерах звеньев 1,2. В том случае, если бы в указанных полимерах была примесь звеньев 1,2-присоединения, протоны винильных групп (терминальные) должны были бы резонировать в области 5,00—5,20 м.д. (по нашему расчету и согласно [3]). Из рис. 1 видно, что в указанной области на спектрах I, II и V полимеров такого поглощения нет.

На основании спектров ПМР полимеров III и IV ничего нельзя сказать о наличии или отсутствии в них 1,2-звеньев, так как единственная характерная линия для этой структуры от протонов группы $=\text{CHCl}$ согласно расчету должна находиться в области 5,8 м.д., т. е. она перекрывается с пиком 5,76 м.д. от протонов группы $-\text{CH}=$ в 1,4-звеньях (табл. 1).

Результаты и их обсуждение

Содержание звеньев 1,4 и 3,4 в полимерах I—V, рассчитанное на основании спектров ПМР, приведено в табл. 2.

Помимо спектральных методов содержание 1,4- и 3,4-звеньев в полимерах определяли расчетным путем, основываясь на сравнении температуры стеклования полимеров, найденной экспериментально по термомеханическим кривым * и рассчитанной теоретически для каждого типа присоединения [5]. Во всех случаях найденное по T_c соотношение 1,4- и 3,4-звеньев в полимерах хорошо совпадает с данными спектров ПМР (табл. 2).

Видно, что во всех полихлоралкадиенах преобладают звенья 1,4-структурь, содержание которых колеблется в зависимости от строения исходных мономеров.

Преимущественная полимеризация хлоралкадиенов по типу 1,4-присоединения связана с наибольшей реакционной способностью крайних углеродных атомов в их молекулах. Уменьшение содержания звеньев 1,4 в некоторых полихлоралкадиенах, вероятно, объясняется пространственными затруднениями на стадии роста цепи.

Стадию роста цепи можно представить как бимолекулярный процесс присоединения четвертого углеродного атома молекулы мономера к первому или третьему углеродному атому растущего радикала [6].

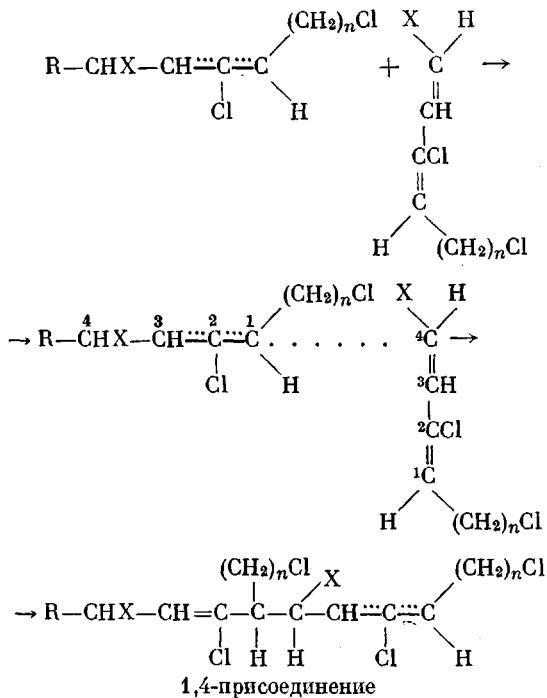
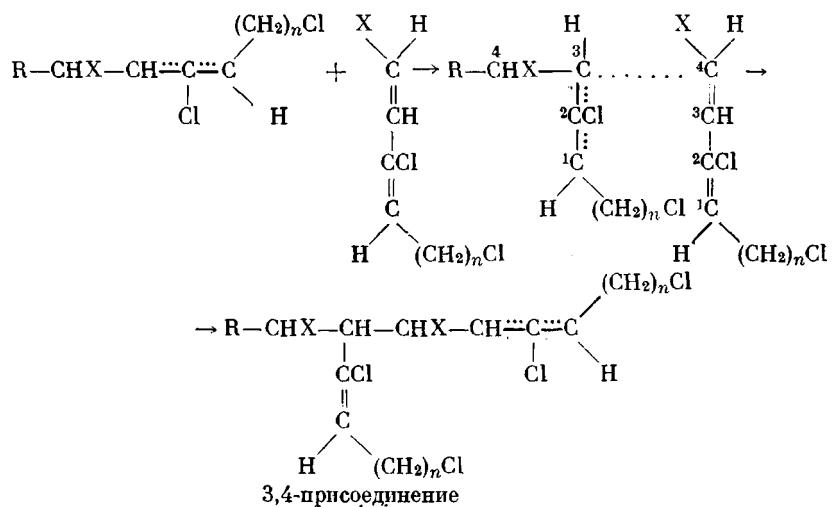


Таблица 2

Микроструктура полихлоралкадиенов

Полимер	Соотношение звеньев 1,4 : 3,4 по данным		Объем заместителя $\frac{-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}}{\text{A}^*}$
	ПМР-спектров	T_c	
IV	100	100	36,1
I	85 : 15	82 : 18	36,1
II	—	68 : 32	70,4
III	70 : 30	72 : 28	70,4
V	50 : 50	49 : 51	59,7

* Термомеханические кривые полимеров снимали в условиях одноосного сжатия при нагрузке 100 г на пулансон диаметром 4 мм.



Переходное состояние на стадии роста цепи характеризуется большими пространственными затруднениями, поскольку в нем около центрального атома углерода располагается пять других атомов.

Ранее нами было показано, что значительные стерические препятствия при полимеризации создают хлорсодержащие заместители, объем которых превышает примерно 50 \AA^3 [6].

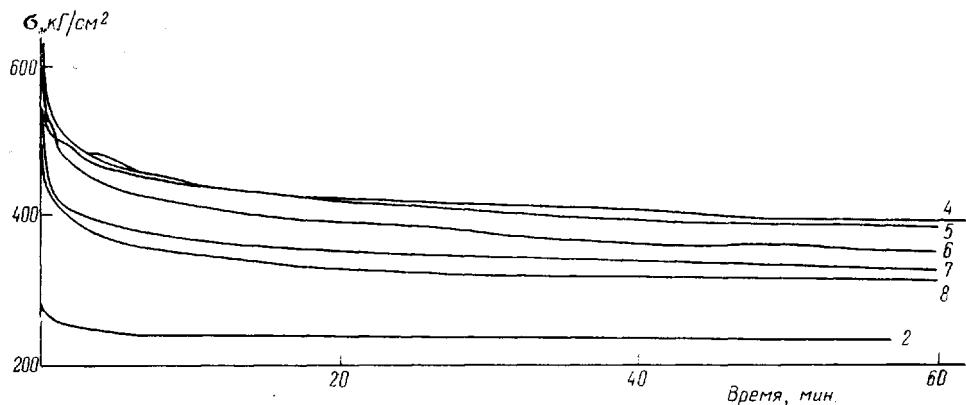


Рис. 2. Релаксационные кривые полимера III. Цифры у кривых — величина начальной ϵ , %

Из приведенной схемы реакции видно, что заместитель X, стоящий при четвертом атоме углерода, в равной степени влияет как на 1,4-, так и на 3,4-присоединение, и его размеры мало влияют на соотношение звеньев в полимерах.

Заместитель $-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ при первом углеродном атоме затрудняет 1,4-присоединение, но практически не влияет на 3,4-присоединение, и увеличение его объема свыше 50 \AA^3 приводит к возрастанию в полимерах доли звеньев 3,4-структуры (табл. 2).

Свойства полихлоралкадиенов. Полидихлоралкадиены I и II при комнатной температуре эластичные, каучукоподобные полимеры, а политрихлоралкадиены III—V в этих условиях — твердые пластики.

Физические свойства полихлоралкадиенов и механические свойства их пленок приведены в табл. 3.

T_c полихлоралкиленов повышается при увеличении количества атомов хлора в молекуле мономера, и по мере перемещения их по направлению

Таблица 3

Свойства полихлоралкадиенов

Полимер	$M \cdot 10^{-4}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г}/\text{см}^3$	Прочность на разрыв*, $\text{kГ}/\text{см}^2$		Деформация $\epsilon, \%$
				σ_0	$\sigma_{\text{ист}}$	
Полихлоропрен [7]	5	-50	1,27	30	300	900
	II	5	15	1,27	92	600
	I	8	33	1,36	74	850
	V	1	50	1,47	—	—
	IV	4	80	1,48	300	450
	III	1,5	100	1,36	310	50
						10

* σ_0 — прочность на начальное сечение образца, $\sigma_{\text{ист}}$ — на сечение образца в момент разрыва.

к двойным связям диеновой системы (табл. 3) одновременно увеличивается плотность полимеров.

Рентгеноструктурные исследования показали, что все полихлоралкадиены аморфны как при нормальных условиях, так и при охлаждении или растяжении. Благодаря высокому содержанию хлора в полимерах (50—60%), они огнестойки — не поддерживают горение и затухают при удалении из пламени.

Полихлоралкадиены хорошо растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах, диоксане, ацетоне, ТГФ. Из растворов они способны образовывать пленки, свойства которых зависят от количества атомов хлора в исходном мономере: полимеры дихлоралкадиенов образуют прочные и эластичные пленки, пленки из политрихлоралкадиенов более прочные, но обладают значительно меньшей способностью к деформации (табл. 3).

Из политрихлоралкадиенов III—V горячим прессованием при 100—120° можно получить прочные, прозрачные пластики, выдерживающие значительные сжимающие нагрузки. Для характеристики механических свойств этих пластиков были определены кривые релаксации напряжения в условиях одноосного сжатия при различных начальных деформациях. На рис. 2 в качестве примера приведена серия релаксационных кривых для полимера III. Для определения величины критических напряжений $\sigma_{\text{кр}}$, т. е. максимальных напряжений, которые сохраняются в образце за время t , эти данные перестроены в координаты σ — ϵ (рис. 3). Максимум на кривых характеризует значение $\sigma_{\text{кр}}$ при данной длительности релаксации. Из рис. 3 видно, что поли-1,3,7-трихлорпентадиен обладает достаточно большими значениями $\sigma_{\text{кр}}$, превышающими таковые для ПММА и приближающимися к значениям, найденным для поликарбонатов [8].

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

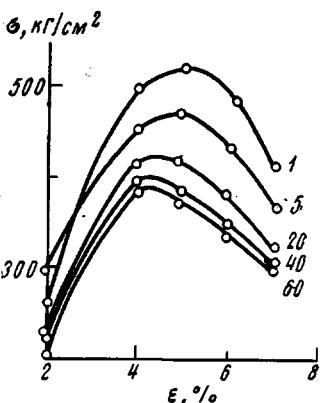


Рис. 3. Изохронные зависимости σ в полимере III от ϵ . Цифры у кривых — длительность процесса релаксации напряжения, мин.

Поступила в редакцию
25 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, Т. Т. Васильева, Авт. свид. 333255, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 13.
 2. А. П. Супрун, В. М. Жулин, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, Т. Т. Васильева, Авт. свид. 325235, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 3.
 3. H. Primas, R. Ernst, R. Arndt, Paper presented at the International Meeting of Molecular Spectroscopy, Bologna, 1959.
 4. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., 6, 1128, 1964.
 5. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., Б13, 1917, 1971.
 6. И. И. Воинцева, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., А16, 998, 1974.
 7. Л. А. Вуд, Успехи химии, 9, 1340, 1940.
 8. Г. Л. Слонимский, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А12, 1161, 1970.
-