

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1975

УДК 541.64:547.446.1:539.3

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ ОСТАТКОВ ХЛОРАЛЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ТРЕХМЕРНОГО СТРОЕНИЯ

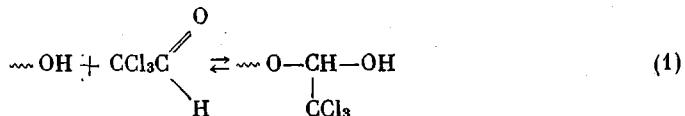
*Ю. И. Юркин, Р. А. Гомжен, Б. В. Васильев,
М. В. Шоштаева*

Рентгенографическим и термомеханическим методами исследовано влияние химически связанных остатков трихлоруксусного альдегида на свойства полиуретанов и полиэфирных смол. Для сравнения и выявления причин наблюдаемых закономерностей приведены данные о влиянии остатков трифторм- и трибромуксусного альдегидов на свойства полимеров того же строения.

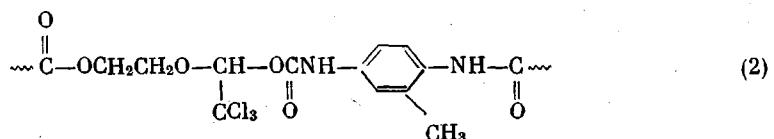
Введение атомов галогенов широко используют как для уменьшения горючести полимеров, так и для модификации их свойств. Известно [1, 2], что свойства линейных полимеров весьма своеобразно зависят от количества связанного галогена. Наиболее характерным примером является, по-видимому, хлорированный полиэтилен. По мере хлорирования уменьшается способность молекул полиэтилена к кристаллизации, и при содержании хлора выше 25% продукт обладает каучукооподобными свойствами. Дальнейшее увеличение количества связанного хлора приводит к исчезновению эластичности, возрастанию предела прочности при растяжении, повышению твердости и температуры размягчения.

Было интересно выяснить влияние количества связанного хлора на свойства трехмерных полимеров, в которых межцепные физические связи имеют меньшее значение, чем в линейных.

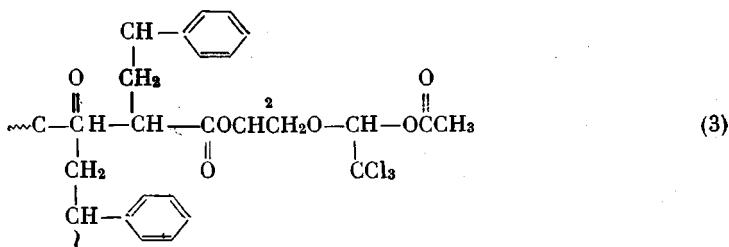
Для исследования использовали полиэфирные смолы (ПЭС) и полиуретаны (ПУ), содержащие химически связанные остатки трихлоруксусного альдегида (хлорала). Разработанный ранее [3–5] метод синтеза хлорсодержащих полимеров через олигомерные полуацетали хлорала позволяет легко регулировать количество связанного хлора в полимере изменением мольного отношения хлорала к ОН-группам исходного олигоэфира на стадии синтеза полных или неполных олигомерных полуацеталей



Полимеры, полученные нами на основе таких полуацеталей, содержали атомы хлора в виде объемистых трихлорметильных групп, присоединенных к главным цепям в случае ПУ



или входящих в боковые группировки стирольных ПЭС.



Технический хлораль (ТУ 4357-55) перегоняли над конц. H_2SO_4 (20% веса хлорала), затем дважды проводили обычную дистилляцию, отбирая фракцию с т. кип. 96–98°. Содержание кислот в конечном продукте не превышало 0,05 вес.% в пересчете на HCl , содержание влаги – 0,10 вес.%, n_{D}^{20} 1,4545.

ПЭС с различным содержанием связанных хлора получали сополимеризацией ненасыщенных олигомерных полуацеталей хлориля (HOAX) со стиролом при компактной температуре в присутствии инициирующей системы гидроперекись изопропилбензола — нафтенат кобальта. HOAX синтезировали по методике [4] на основе полных или неполных полуацеталей исходного малеинатфумарногого олигозифира (МФО) с содержанием OH -групп 7,0%. Свойства полученных продуктов приведены в табл. 1.

ПУ с остатками хлорала в цепи (табл. 1) получали взаимодействием изоцианатного предполимера (ДУДЭГ-2 ТУ В-182-70) в присутствии воды, эмульгатора и катализатора с олигомерными полуацеталиями хлорала на основе продукта конденсации этиленгликоля, глицерина и адипиновой кислоты (содержание ОН-групп 14,8%). ПУ измельчали, экстрагировали ацетоном и после сушки прессовали в таблетки при 120° и давлении 1350 кГ/см². Таблетки диаметром 10 мм и высотой 5 мм отжигали при температуре прессования в течение 6–7 час., после чего подвергали испытаниям.

Температуру размягчения T_p определяли по термомеханическим кривым, полученным на видоизмененном консистометре Хепплера при постоянной нагрузке и скорости подъема температуры $1,5 \text{ град}/\text{мин}$.

Рентгенографический анализ полимеров проводили на установке УРС-50ИМ. Режим съемки: CuK_{α} -излучение, отфильтрованное Ni-фильтром, напряжение на аноде 35 кв, сила тока через трубку 10 ма.

На рис. 1 приведены некоторые физико-механические свойства исследованных нами полимеров. Для возможности сравнения свойств содержание связанных остатков хлораля в полимерах выражено в процентах стехиометрического количества, рассчитанных по ОН-группам исходного олигоэфира.

Таблица

Обозначение образца	Исходное соотношение хлораль/ОН-группы исходного олигозифира, моль/экв	Количество связанных хлоралей, %		Содержание хлора, %	Содержание остатков ненасыщенных кислот, % *
		от количества, введенного в реакцию	от стехиометрического количества		
МФО	—	—	—	—	48,3
HOAX-0	0	0	0	0	45,7
HOAX-1	0,25	100	25	8,3	42,3
HOAX-2	0,50	91,2	45	13,5	35,8
HOAX-3	0,75	93,6	70	18,9	33,9
HOAX-4	1,00	92,7	92	22,8	30,3
ПУ-0	0	0	0	0	—
ПУ-1	0,30	82,3	25	8,0	—
ПУ-2	0,50	88,0	44	11,9	—
ПУ-3	0,75	92,5	70	16,2	—
ПУ-4	1,00	86,0	86	19,1	—

* В пересчете на малеиновый ангидрид.

Из рис. 1 видно, что при малых степенях модификации полимеров хлоралем происходит резкое уменьшение твердости образцов ПЭС и понижение T_g обоих типов полимеров. При дальнейшем увеличении содержания связанного хлораля появляется тенденция к росту измеряемых показателей, и в ряде случаев они достигают максимальной величины при содержании хлораля, близком к теоретическому. Интересно, что экстремальный характер зависимости свойств одинаков для полимеров, имеющих совершенно разное химическое строение и содержащих остатки хлораля в различных структурных элементах макромолекул. Кроме того, наблюдаемая

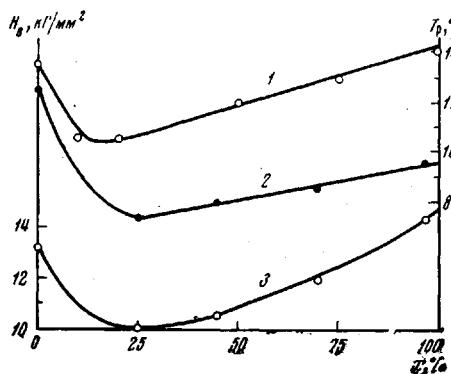


Рис. 1

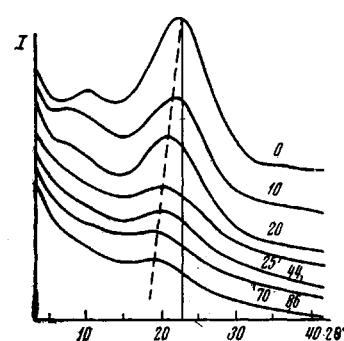


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температур размягчения ПУ (1) и ПЭС (2) и твердости (H_b) ПЭС (3) от содержания в полимерах связанного хлораля x

Рис. 2. Рентгенограммы образцов ПУ, полученных на основе олигомерных полуацеталей хлораля. Цифры у кривых — содержание связанного хлораля (% от стехиометрического количества)

Рис. 3. Зависимость среднего межмолекулярного расстояния d (1) от количества остатков галогенальдегида в ПУ x и зависимость интенсивности аморфного гало от содержания связанного фторала (2), хлораля (3) или бромала (4)

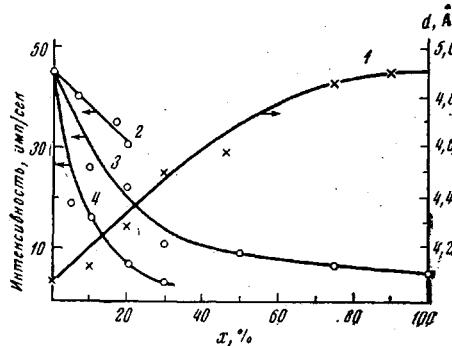


Рис. 3

зависимость очень похожа на описанное выше изменение свойств полиэтилена при хлорировании, т. е. влияние связанного хлора на свойства полимера проявляется аналогичным образом как в линейных; так и в трехмерных полимерах, хотя в последнем случае это влияние выражается менее ярко.

Рентгенографический анализ ПУ показал, что с увеличением содержания остатков хлораля происходит постепенное уменьшение плотности упаковки макромолекул. Об этом свидетельствует снижение интенсивности аморфного гало на рентгенограммах, которые вначале дают характерную картину рассеяния для жидкости, а затем при повышении количества связанного хлораля — типичную картину рассеяния для газа (рис. 2). Максимум интенсивности гало при этом постепенно смещается в область меньших углов. Изменение среднего межмолекулярного расстояния рассчитано по положению максимума (рис. 3). Видно, что «разрыхление» упаковки макромолекул более интенсивно происходит при малых степенях модификации полимера хлоралем. По-видимому, прямым следствием разрыхления и является отмеченное выше снижение температур размягчения.

Уменьшение плотности упаковки макромолекул с увеличением содержания связанного хлораля наблюдается и для ПЭС. Это проявляется в увеличении оптимального молярного отношения стирол: остатки ненасыщенных кислот от 1,8 до 2,5, т. е. при возрастании количества остатков хлораля в НОАХ происходит увеличение средней длины цепочек полистирола, находящихся между остатками ненасыщенных кислот. Параллельно с разрыхлением структуры полимеров при введении в их состав связанного хлораля, по-видимому, происходит значительное повышение жесткости.

Таблица 2
Величины инкрементов объема V , диаметров D
и полярностей тригалогенметильных групп

Группа	$V, \text{ \AA}^3$	$D, \text{ \AA}$	Величина заряда на атоме углерода
CF_3	38,6	4,18	2,074
CCl_3	67,6	5,04	1,326
CBr_3	90,6	5,52	1,106

* Значения инкрементов объема рассчитаны по [6], диаметры вычислены, исходя из сферической конфигурации групп. Полярность оценена по величине заряда на углеродном атоме, соединенном с атомами галогенов в соответствующих гидратах (данные [7]).

кости структурных элементов макромолекул, содержащих полярные трихлорметильные группы.

При малом содержании остатков хлораля превалирует явление разрыхления, при большом — увеличение жесткости сегментов и рост межцепного взаимодействия за счет увеличения полярности, что приводит к некоторому увеличению T_g обоих полимеров, росту твердости и хрупкости ПЭС (удельная ударная вязкость ПЭС, не содержащих хлора, $2,5 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$ при содержании в образцах хлораля в количестве, близком к теоретически возможному, $- 1,5 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$).

Для выяснения вопроса, вызывается ли экстремальная зависимость свойств полимеров специфическим действием атомов хлора или это вообще является характерным влиянием связанных галогенов, нами были синтезированы ПУ на основе олигомерных полуацеталей трифторм- и трибромуксусного альдегида (соответственно фтораль и бромаль).

В полученном ряду фтор-, хлор- и бромсодержащих ПУ наблюдается увеличение объема боковых тригалоидметильных групп при постепенном уменьшении их полярности (табл. 2).

Рентгеноструктурный анализ ПУ, полученных на основе олигомерных полуацеталей фторала с различной степенью замещения, показал сравнительно малое изменение интенсивности аморфного гало (рис. 3), т. е. при введении фторала изменение плотности упаковки макромолекул незначительно. Вследствие этого в случае фторальсодержащих материалов преобладающим является повышение жесткости сегментов за счет значительной полярности группы CF_3 . Это проявляется в некотором повышении T_g пенополиуретанов по мере увеличения содержания связанного фторала от 104° до 122° и постепенном снижении предела прочности при сжатии от 3,1 до $2,0 \text{ кГ}/\text{см}^2$, видимо, за счет увеличения хрупкости.

Рентгенограммы ПУ, содержащих остатки бромала, показывают, что интенсивность аморфного гало уменьшается гораздо быстрее, чем для ПУ, содержащих связанный хлораль (рис. 3). Разрыхление упаковки макромолекул в случае бромала при любой степени замещения превалирует над явлением повышения жесткости цепей, что приводит к монотонному понижению T_g бромсодержащих ПУ.

Полученные результаты позволяют предположить, что характер зависимости свойств полимеров от количества химически связанных галоген-альдегида определяется соотношением между объемом введенного остатка и его полярностью. В случае преимущественного влияния одного из этих факторов — полярности у остатков фторала или большого объема у остатков бромала — наблюдается монотонное изменение свойств; специфическое соотношение между объемом атома хлора и его электроотрицательностью дает экстремальную зависимость свойств полимеров от содержания в них связанного хлорала.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
29 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967, т. 1, стр. 230.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», 1965, т. 2, стр. 464.
3. М. В. Шоштаева, В. В. Коршак, Ф. А. Крючков, Докл. АН СССР, 170, 358, 1966.
4. Р. А. Гомжен, М. В. Шоштаева, Пласт. массы, 1970, № 6, 15.
5. М. В. Шоштаева, Ю. И. Юркин, Сб. Химия и технология вспененных пластмасс, Владимир, 1970, стр. 202.
6. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 27.
7. S. R. Jain, S. Soundarajan, Tetrahedron, 20, 1589, 1964.
8. А. А. Кулаков, Ф. А. Крючков, Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, НИИПМ, 1968, № 8, 26.