

При эквифункциональном составе  $2\alpha = \beta_1 + \beta_2$ . Таким образом, и в этом случае кинетический и статистический методы дают совпадающие результаты.

В работах [7] и [11] высказаны предположения о том, когда кинетический и статистический подходы могли бы дать разный ответ. Однако эти критерии оказываются не общими, поскольку первый рассмотренный нами случай подпадает под предложенные в работах [7] и [11] ограничения. С другой стороны, не очевидно, является ли выполнимость условий гелеобразования критерием применимости метода к расчету ММР и распределений по другим структурным элементам сетчатого полимера. Таким образом, проблема применимости статистических методов в общем виде еще ждет своего решения. Однако уже очевидно, что требования Флори не являются необходимым условием.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
24 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. L. C. Case, J. Polymer Sci., 26, 333, 1957.
3. M. Gordon, G. R. Scantlebury, J. Chem. Soc., B, 1967, 1.
4. В. И. Иржак, Высокомолек. соед., A17, 535, 1975.
5. В. И. Иржак, Высокомолек. соед., A17, 529, 1975.
6. Л. М. Богданова, Г. С. Домашнева, В. И. Иржак, Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A18, 1100, 1976.
7. В. И. Зыков, В. Б. Забродин, Е. В. Борисов, Высокомолек. соед., A19, 1787, 1977.
8. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A13, 791, 1971.
9. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A13, 2035, 1971.
10. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A14, 131, 1972.
11. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A14, 886, 1972.

---

УДК 541.64:547.322.539.3

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТВЕРДОГО 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА В УСЛОВИЯХ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Макарова З. Г., Жаров А. А., Жуллин В. М.,  
Климентова Н. В., Супрун А. П.

Как известно, твердые мономеры, сжатые давлением порядка десятков килобар, при деформации сдвига реагируют с образованием высокомолекулярных соединений [1]. При исследовании превращений акрила-цида, метилметакрилата, смесей метилметакрилата со стиролом и других соединений, содержащих двойные связи, был установлен ряд кинетических закономерностей и выдвинуто предположение, что состояние вещества в момент деформации занимает промежуточное положение между твердой и жидкой фазами (квазижидкое состояние) [2, 3].

Настоящая работа предпринята с целью изучения закономерности полимеризации мономеров с сопряженными двойными связями, поведение которых практически не исследовали при совместном действии деформации сдвига и высокого давления. В качестве мономера был выбран 1,1,2-

трихлорбутадиен-1,3 (ТХБ), который, согласно сообщениям [4, 5], при образовании полимера присоединяется к растущему радикалу как в 1,4-, так и 3,4-положениях. Содержание этих образовавшихся в полимере звеньев может быть найдено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Мономер синтезировали и очищали так же, как в работе [6], а затем хранили в запаянной ампуле при температуре жидкого азота. Перед опытом ТХБ перегоняли на вакуумной установке.

Эксперименты проводили на установке типа «наковален Бриджмена» [7], приспособленной для работы при низких температурах с использованием атмосферы инертного газа. На охлажденную поверхность наковальни (диаметр 10 мм) шприцом наносили 10  $\text{мм}^3$  ТХБ, который тут же затвердевал. Слой твердого мономера нагружали давлением и подвергали деформации сдвига, осуществляющей поворотом нижней наковальни относительно неподвижной верхней.

Снятое с наковален вещество представляло собой вязкую бесцветную массу. Образец после деформации собирали в бензол, который вместе с непрореагировавшим мономером отделяли от полимера методом лиофильной сушки. Выделенный полимер содержал растворимую и нерастворимую фракции, разделявшиеся растворением части образца в бензоле. Растворимую часть полимера из бензольного раствора снова выделяли методом лиофильной сушки.

Общий выход полимера находили исходя из веса полимера и содержания непрореагировавшего мономера, определявшегося хроматографически. Эксперименты проводили при температурах 198, 163 и 153° К и давлениях 20 и 30 кбар.

Кроме того, с целью получения полимеров различной структуры были выполнены опыты по радикальной полимеризации ТХБ в жидкой фазе при обычном и высоком давлениях и в твердой фазе.

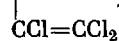
Спектры пленок полимера, полученных испарением растворов в  $\text{CCl}_4$ , снимали на спектрометре UR-20.

Методом частично окрашенных образцов [8] было показано, что во время поворота наковален образец ТХБ, пластически деформируясь, скручивается на угол, соответствующий повороту наковальни. Этот факт служит доказательством того, что в данном случае мы имеем дело с внутренним движением слоев вещества, а не с деформацией, вызванной поверхностным скольжением наковален по образцу.

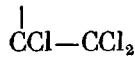
Выход поли-ТХБ при постоянном угле поворота наковальни с ростом давления увеличивается и составляет при 30 кбар величину в ~2 раза большую, чем при 20 кбар. При понижении температуры выход падает, составляя при 153° К величину, примерно в 5 раз меньшую, чем при 198° К.

На рис. 1 приведены зависимости общего выхода полимера и его нерастворимой части от угла поворота наковален. Можно видеть, что доля нерастворимой части растет с величиной деформации. Появление нерастворимого высокомолекулярного продукта связано, по всей вероятности, со спивкой полимерных цепей за счет остающихся в каждом полимерном звене двойных связей.

Полученные полимеры исследовали ИК-спектроскопически. При полимеризации ТХБ экспериментально обнаружены два типа присоединения (1,4- и 3,4-), ведущие к образованию структур  $-\text{CCl}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$



Отнесение полос в спектре политрихлорбутадиена сделано в работах [4, 5]: максимумы 3060 и 1645  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $-\text{CH}-$  и  $\text{C}=\text{C}$  в структуре  $-\text{CCl}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  (1,4-присоединение); полосы 2920 и 1590  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены  $-\text{CH}-$  и  $\text{C}=\text{C}$  колебаниями в структуре  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$  (3,4-присоединение).



Спектры полимеров, полученных при деформации сдвига и высоком давлении, жидкофазной и твердофазной полимеризацией, аналогичны и отличаются друг от друга только интенсивностью полос, ответственных

за колебания группы в 1,4- и 3,4-звеньях. На рис. 2 приведены участки спектров в области 1400–1700 и 2700–3200  $\text{cm}^{-1}$ .

Об изменениях относительных концентраций 1,4- и 3,4-звеньев в полимере можно судить по отношениям  $D_{1590}/D_{1645}$ ;  $D_{2930}/D_{3070}$  и  $D_{1590}/D_{1430}$  (полосу 1430  $\text{cm}^{-1}$  использовали в качестве эталона).

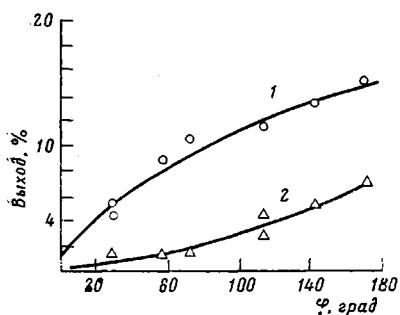


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода поли-1,1,2-трихлорбутадиена от угла поворота наковален  $\phi$ .  $T=198^\circ \text{K}$ ,  $P=20 \text{ кбар}$ : 1 — общий выход, 2 — выход нерастворимой части

Рис. 2. ИК-спектры полимеров 1,1,2-трихлорбутадиена, синтезированных различными способами:

1 — полимер получен радикальной жидкокристаллической полимеризацией при  $100^\circ \text{C}$ ; 2 — полимеризацией в твердой фазе ( $195^\circ \text{K}$ ); 3 — полимер, образующийся при деформации сжатого твердого трихлорбутадиена ( $198^\circ \text{K}$ ,  $20 \text{ кбар}$ )

Было найдено, что в полимерах, образующихся при деформации сжатого твердого ТХБ, эти величины в пределах ошибок измерений остаются постоянными при изменении давления в пределах 20–30 кбар, температуры  $198\text{--}250^\circ \text{K}$ , величины угла поворота наковален  $10\text{--}360^\circ$  и скорости вращения наковален от 25 до 0,26 об/мин.

Величина  $D_{1590}/D_{1645}$ , пропорциональная отношению концентраций 1,4- и 3,4-звеньев, равна  $1,95\pm 0,08$ . Для полимера, полученного полимеризацией в твердой фазе, соответствующая величина при малых конверсиях равна 5–6. Та же величина для радикальной полимеризации в жидкой фазе равна 0,9–1 в интервале температур  $293\text{--}373^\circ \text{K}$  и области давлений от 0,001 до 14 кбар. По данным ЯМР спектров в полимерах, полученных в жидкой и твердой фазах, концентрации 1,4-структур равны 80–85 и 12–15% соответственно. Отсюда следует, что величина  $D_{1590}/D_{1645}=1,95$  соответствует концентрации 1,4-структуры  $\sim 60\%$ .

Из данных ИК-спектроскопии можно заключить, что образующийся при деформации сдвига и высоком давлении полимер не совпадает по своему строению с полимерами, полученными твердофазной и жидкокристаллической полимеризацией.

В настоящий момент вряд ли можно однозначно объяснить, почему полимер, полученный при деформации, по своему строению отличается от синтезированных другими методами. Однако мы полагаем, что причина изменения структуры по сравнению с той, которая характеризует твердофазный процесс, заключается в сильном разрушении кристаллической решетки мономера в результате его пластической деформации.

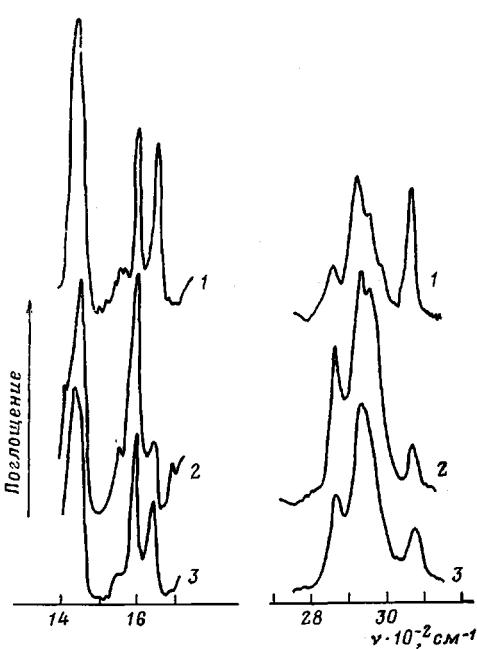


Рис. 2

На эту мысль наводят результаты работы [9], в которой показано, что при твердофазной полимеризации ТХБ по мере превращения мономера в полимер, сопровождающегося разрушением кристаллической решетки мономера, концентрация 1,4-структуры, равная ~12% на начальных стадиях полимеризации, достигает при предельных выходах величины ~70%, близкой к той, которая характерна для жидкофазной полимеризации.

При деформации сдвига и высоком давлении вещество, согласно представлениям, развивающимся в работах [2, 10], представляет собой чрезвычайно сильно разрушенные кристаллы по порядку размеров, близких к пределу чувствительности рентгеноскопии.

Таким образом, как при деформации сдвига и высоком давлении, так и при твердофазной полимеризации при больших конверсиях мы наблюдаем реакцию в условиях, при которых кристаллическая решетка мономера сильно разрушается. Селективность реакции присоединения мономера к растущему радикалу в этом случае определяется влиянием разрушенной кристаллической решетки мономера.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию  
5 XII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жаров, Химия и технология высокомолек. соед., 5, 118, 1974.
2. А. А. Жаров, А. Г. Казакевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 230, 354, 1976.
3. В. А. Жорин, А. А. Жаров, Ю. В. Киссин, Докл. АН СССР, 219, 647, 1974.
4. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., 4, 1128, 1964.
5. T. Matsuda, S. Fujii, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2617, 1967.
6. T. Matsuda, T. Yumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 8, 40, 1967.
7. А. А. Жаров, Н. П. Чистотина, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, 229.
8. В. А. Жорин, А. А. Жаров, А. Г. Казакевич, Н. С. Ениколопян, Физика твердого тела, 17, 393, 1975.
9. K. Ito, T. Matsuda, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2711, 1969.
10. Л. А. Быковская, А. А. Жаров, А. С. Каган, А. Г. Казакевич, Докл. АН СССР, 201, 1140, 1971.

УДК 541.64:539.3

#### СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ОЛИГОМЕРОВ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПЛАСТИЗОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Гузеев В. В., Мозжухин В. Б., Ноэрина Ф. Д.,  
Малинский Ю. М.

В работе [1] было показано, что, влияя на деформационную составляющую работы отслаивания введением наполнителей, можно существенно увеличить адгезионную прочность пластизольных покрытий. Другим способом, увеличивающим адгезионную прочность системы полимер — субстрат за счет возрастания жесткости полимерного покрытия, является введение в композицию химически спивающихся добавок [2]. Исходя из этого, представляло интерес изучить совместное влияние наполнителей и олигоэфирокрилата «7-1» (в качестве химически спивающегося компонента) на адгезионную прочность пластизольных покрытий.

Композиции содержали на 100 вес. ч. ПВХ «Сикрон 708» 100 вес. ч. диоктилфталата, 5 вес. ч. эпоксидированного растительного масла, 20 вес. ч.  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(тритметакрилентазиритрит)адипината (ОЭА «7-1»), 2 вес. ч. гидроперекиси кумола (ГПК) и наполнители (каолин, мел, аэросил А-200). Подготовка образцов и методика опре-