

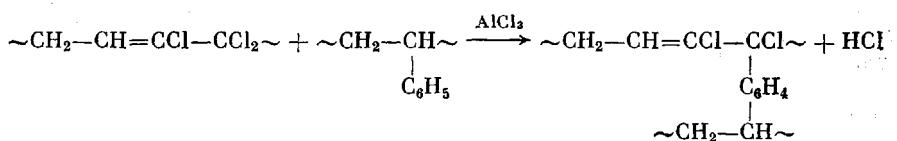
УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИХЛОРБУТАДИЕНА И ПОЛИСТИРОЛА

*Коршак В. В., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А.,
Никольский О. Г., Супрун А. П., Воинцева И. И.,
Мустафаева Б. Б., Белавцева Е. М., Радченко Л. Г.*

Изучены структура и свойства парных полимеров, представляющих собой продукты взаимодействия двух разнородных макромолекул – поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и полистирола. Показано, что изменением соотношения исходных полимеров в реакционной смеси можно регулировать свойства парных полимеров, которые совмещают свойства исходных полимеров и превосходят свойства их механических смесей.

Ранее нами были описаны полимеры, полученные взаимодействием двух типов макромолекул в растворе; были детально изучены условия синтеза [1, 2] и кинетика [3] процесса взаимодействия разнородных макромолекул, приводящего к образованию парных полимеров, в которых разнородные макромолекулы связаны вдоль цепи ковалентными связями. Было показано, что на глубоких стадиях превращения, когда, однако, образуются еще растворимые продукты (фракция В), степень замещения ~10%, т. е. каждое десятое звено одной макромолекулы химически связано с каждым десятым звеном другой макромолекулы (разумеется, речь идет о среднестатистической величине). В качестве разнородных макромолекул были использованы ПС и политрихлорбутадиен-1,3; реакцию осуществляли по схеме



Характеристика исходных полимеров и метода синтеза описаны в работе [2]. В настоящей работе были синтезированы парные полимеры поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) с ПС различного состава и изучено их строение и свойства в сравнении со свойствами исходных полимеров и их механических смесей.

Изменяя соотношение реагирующих полимеров в исходной смеси, можно в широких пределах варьировать состав и характеристическую вязкость парных полимеров. Из табл. 1 видно, что состав продуктов реакции во всех случаях близок к составу исходной смеси. При эквимольном составе исходной смеси парный полимер имеет максимальное значение характеристической вязкости, при избытке одного из компонентов характеризуется низкими значениями $[\eta]$. Значительный избыток ПС в реакционной среде приводит к образованию фракции А парного полимера, степень замещения в которой ~1% [3].

Парные полимеры ПТХБ и ПС представляют собой желтоватые порошкообразные или волокнистые вещества, плавкие, хорошо растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах, диоксане, ТГФ, тетрахлорэтане, нитробензоле (в жестких условиях и при достижении большой глубины реакции могут быть получены труднорастворимые и нерастворимые парные полимеры, которые в настоящей работе не изучали).

Таблица 1

Влияние соотношения реагирующих полимеров на процесс взаимодействия
ПТХБ и ПС
($[AlCl_3]=0,25$ моля; 0° , растворитель – ДХЭ + 5% НБ; $c_0=4\%$;
 $[\eta]_{PTXB}=0,84$ дЛ/г; $[\eta]_{PC}=1,2$ дЛ/г)

ПТХБ : ПС, мол. %	Время, ч	Общий выход, %	Выделенная фракция	Характеристика полимера		
				$[\eta]$, дЛ/г	Cl, %	ПТХБ : ПС, мол. %
75 : 25	3	76	B	0,7	51,33	67 : 33
50 : 50	2	73	B	2,3	32,10	37 : 63
33 : 66	5	77	B	2,1	27,66	30 : 70
10 : 90	8	76	A	1,1	10,41	10 : 90

В то время как пленки, приготовленные из механической смеси ПТХБ с ПС, мутные с явными признаками разделения несовместимых компонентов, парные полимеры образуют из растворов прозрачные пленки, не обнаруживающие каких-либо видимых признаков фазового расслоения. Однако наиболее чувствительные к структуре методы исследования (рентгенографический, динамический механический и термомеханический анализ) показывают наличие в парных полимерах признаков микрофазового расслоения.

На рис. 1 приведены дифрактограммы пленок парных полимеров ПТХБ : ПС и исходных полимеров. На дифрактограмме парного полимера видны два максимума, характерные для ПС, но очень слабой интенсивности. Так как остатки непрореагировавшего ПС были полностью удалены из исследуемого образца, появление этих максимумов можно объяснить только микроагрегацией ПС-фрагментов при формировании пленки из раствора. Схематически различные стадии агрегации можно представить так, как на рис. 2. На первой стадии (рис. 2, а) в разбавленном растворе парного полимера присутствуют отдельные макромолекулы, представляющие собой два разнородных клубка, проникшие друг в друга и связанные химическими связями. При концентрировании раствора полистирольные части двойных клубков агрегируют друг с другом с образованием достаточно протяженной области, построенной из ПС-фрагментов (рис. 2, б). То же самое можно сказать и о политрихлорбутадиеновой части клубка. При образовании твердой пленки может возникнуть микроструктура, построенная из отдельных небольших областей ПС и ПТХБ.

Если макромолекулы разнородных полимеров химически не связаны между собой, то даже в растворе можно легко наблюдать фазовое расслоение компонентов. Это видно на электронно-микроскопическом снимке раствора смеси ПТХБ и ПС в бензоле (рис. 3, а). Исследования проводили в разбавленных бензольных растворах, концентрация раствора 0,002 г/дл, препарирование объектов проводили по методу, описанному в работе [4]. Объекты просматривали в электронном микроскопе ЭВМ-100 Л; увеличение 30 000. В поле зрения находятся частицы ПС сферической и овальной формы [5], а полярные макромолекулы ПТХБ образуют агрегаты в форме треугольников, т. е. полимеры в смеси несовместимы и образуют две фазы. В отличие от смеси на снимках продукта взаимодействия ПТХБ и ПС в поле зрения равномерно распределены сферические частицы укрупненных размеров (рис. 3, б), следовательно, продукты реакции – однородные системы.

Для более детального анализа структуры парных полимеров нами был применен динамический механический метод анализа. Эксперименты были выполнены на установке, описанной в работе [6], с использованием продольных резонансных колебаний в области частот 46–140 Гц со скоростью нагревания 1,5 град/мин на воздухе. Были использованы образцы в виде пленок размером $20 \times 2 \times 0,07$ мм. Термомеханические свойства парных полимеров изучали на пленках при растяжении.

На рис. 4 и 5 показаны температурные зависимости тангенса угла механических потерь $tg \delta$ и компонентов комплексного модуля упруго-

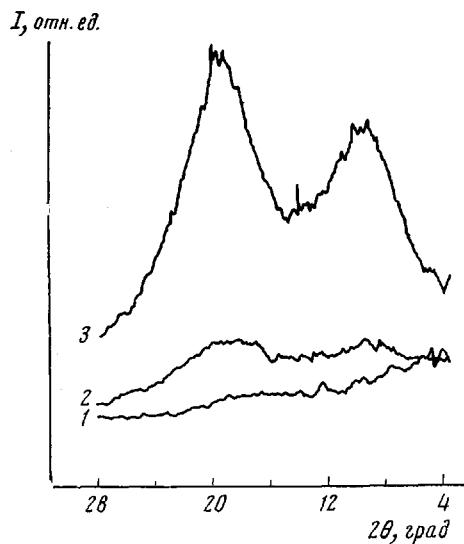


Рис. 1

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок ПТХБ (1), парного полимера ПТХБ : ПС=30 : 70 (мол.%) (2) и ПС (3)

Рис. 2. Схематическое изображение возможного варианта агрегации парных макромолекул при концентрировании раствора; заштрихованные области представляют собой области взаимного проникновения клубков разнородных макромолекул с образованием химических связей между ними: а – разбавленный раствор, б – концентрированный раствор и пленка

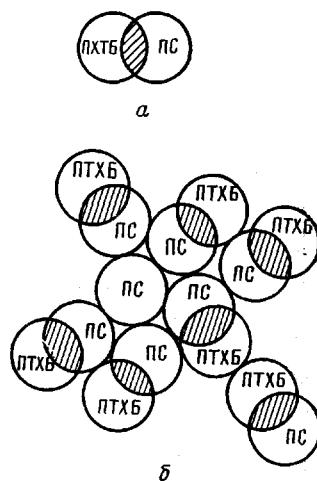


Рис. 2

сти — модуля накопления E' и модуля потерь E'' . На температурной зависимости $\text{tg } \delta$ механической смеси полимеров (рис. 4, а) обнаруживаются один отчетливо выраженный пик и низкотемпературная ветвь второго пика, которые связаны с проявлением молекулярной подвижности при расстекловывании каждого из компонентов смеси (ПТХБ и ПС). Для парного полимера ПТХБ и ПС того же состава наблюдаются также один пик и низкотемпературная ветвь второго пика, однако они сдвинуты в сторону более высоких температур по сравнению с аналогичными пиками для механической смеси полимеров. Это связано, по-видимому, с ограничением молекулярной подвижности как для одного, так и для другого полимера вследствие образования химических связей между ними.

На температурной зависимости E'' парного полимера (рис. 5, б) виден также небольшой пик, лежащий при T_c ПС, и соответствующий ему перегиб на зависимости E' (рис. 4, б). Это может быть связано с агрегацией тех ПС-цепей, которые связаны очень малым числом химических связей с ПТХБ.

На термомеханических кривых парных полимеров ПТХБ : ПС (рис. 6, а) отчетливо проявляется резкое увеличение деформации при 80° , связанное с размягчением системы в целом; это выше $T_{\text{размягч}}$ ПТХБ и ПС, определенных в тех же условиях.

Сравнивая эти результаты с данными динамического механического анализа (рис. 4, а), можно отметить, что на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ парного полимера проявляется один пик, лежащий при 73° , и резкий подъем в области $90-100^\circ$, связанный с размягчением системы в целом; интенсивность первого пика намного ниже интенсивности второго пика. Сравнивая температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и E' исходного ПТХБ и парного полимера (рис. 4), можно предположить, что небольшой максимум $\text{tg } \delta$ связан с проявлением молекулярной подвижности фрагментов цепей ПТХБ. Однако ввиду малой интенсивности процесса, на термомеханических кривых этот эффект практически не проявляется, а замечен лишь общий переход, связанный с размягчением системы в целом. Здесь эффект аналогичен эффекту при образовании лестничного полимера, когда

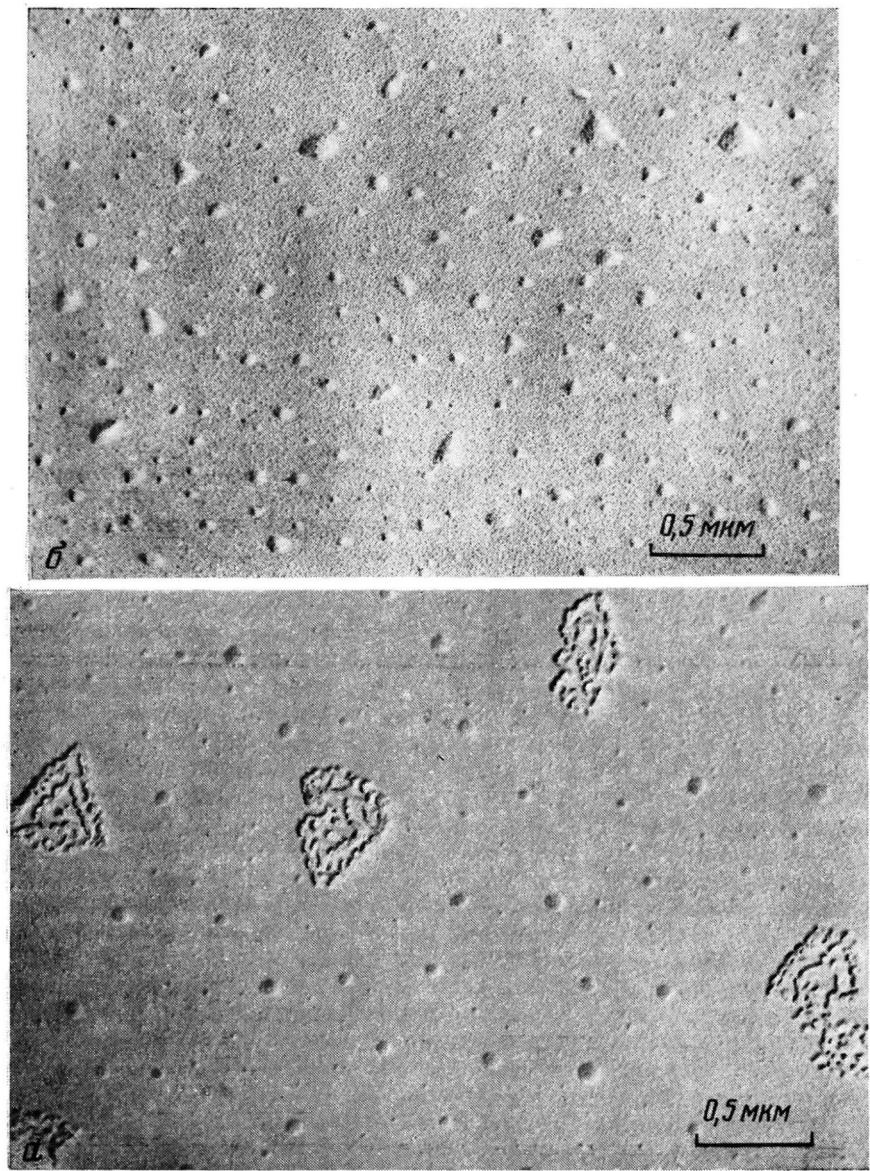


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки смеси ПТХБ с ПС (а) и продукта взаимодействия ПТХБ с ПС (б)

T_c становится гораздо выше T_c тяжей, образующих лестницу. Естественно, что в случае парных полимеров эффект выражен не столь ярко, поскольку количество химических связей между тяжами относительно невелико.

Анализируя температурные зависимости модуля накопления E' для исходных гомополимеров, их механической смеси и продукта взаимодействия (рис. 4, б), можно отметить, что парный полимер обладает большей величиной E' по сравнению с ПТХБ и его механической смесью с ПС, а в интервале температур 20–70 и 90–120° превышает величину E' для ПС.

Наибольший интерес представляет тот экспериментальный факт, что для абсолютно прозрачной пленки без явных признаков фазового расслоения наблюдаются два отдельных пика на зависимости $\tan \delta$, как и в механической смеси полимеров, для которой характерно явное расслоение на фазы. Этот экспериментальный факт пока не имеет однозначного объяснения; возможно, он связан с образованием микроагрегатов, как описано выше.

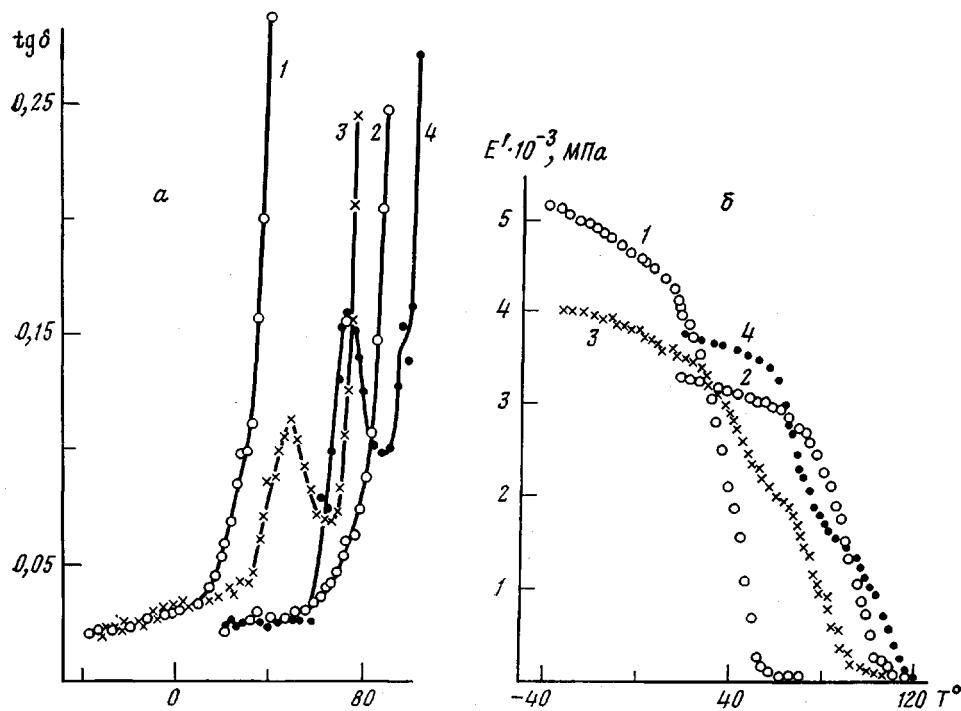


Рис. 4. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (а) и E' (б): 1 – ПТХБ, 2 – ПС, 3 – механическая смесь ПТХБ : ПС = 30 : 70 (мол. %), 4 – парный полимер того же состава

Механические свойства парных полимеров изучали на пленках, приготовленных из бензольных растворов на целлофановой подложке. Как видно из табл. 2, по прочности пленки парных полимеров совмещают в себе свойства исходных гомополимеров и превосходят механические смеси того же состава, особенно в той области составов, где преобладает хлорсодержащий полимер. Относительная деформация пленок парных полимеров невелика.

Как известно, основной недостаток хлорсодержащих полимеров – их низкая термическая устойчивость, вызванная отщеплением хлористого водорода, которое начинается уже при 100° . Особенно интенсивно подвергаются дегидрохлорированию полимеры, содержащие в своем составе легкоподвижные атомы хлора, в частности ПТХБ [7]. Нами было показано, что замещением одного из аллильных атомов хлора в цепи ПТХБ на фенил можно значительно повысить его термическую устойчивость [8]. Аналогичный эффект наблюдается и при взаимодействии ПТХБ с ПС, но он слабее выражен, чем при взаимодействии с бензолом (рис. 6, б), так

Таблица 2

Механические свойства пленок * парных полимеров и механических смесей на основе ПТХБ и ПС различного состава

Состав ПТХБ : ПС, мол. %	Предел прочности при растяжении σ , МПа		Относительная деформация ε , %		Модуль упругости E , МПа	
	полимер	смесь	полимер	смесь	полимер	смесь
100 : 0	$2,6 \pm 0,8$ **	–	1190 ± 700 **	–	370 ± 180	–
75 : 25	$11,0 \pm 4,0$	$2,4 \pm 0,2$	$8,5 \pm 5,0$	139 ± 50	760 ± 300	180 ± 45
50 : 50	$32,0 \pm 6,0$	$10,8 \pm 10,0$	$4,3 \pm 1,2$	$6,7 \pm 4,1$	1720 ± 200	960 ± 600
34 : 66	$29,0 \pm 5,0$	$25,0 \pm 0,7$	$3,6 \pm 1,5$	$4,2 \pm 0,5$	1790 ± 300	1640 ± 60
10 : 90	$36,0 \pm 3,0$	$30,0 \pm 2,0$	$5,5 \pm 3,0$	$2,0 \pm 0,2$	1680 ± 250	2010 ± 110
0 : 100	$32,0 \pm 3,0$	–	$4,6 \pm 1,5$	–	1890 ± 490	–

* Пленки получены из бензола и испытаны при скорости растяжения $7,1 \cdot 10^{-6}$ м/с и 20° .

** Значения получены при скорости растяжения $6,5 \cdot 10^{-5}$ м/с.

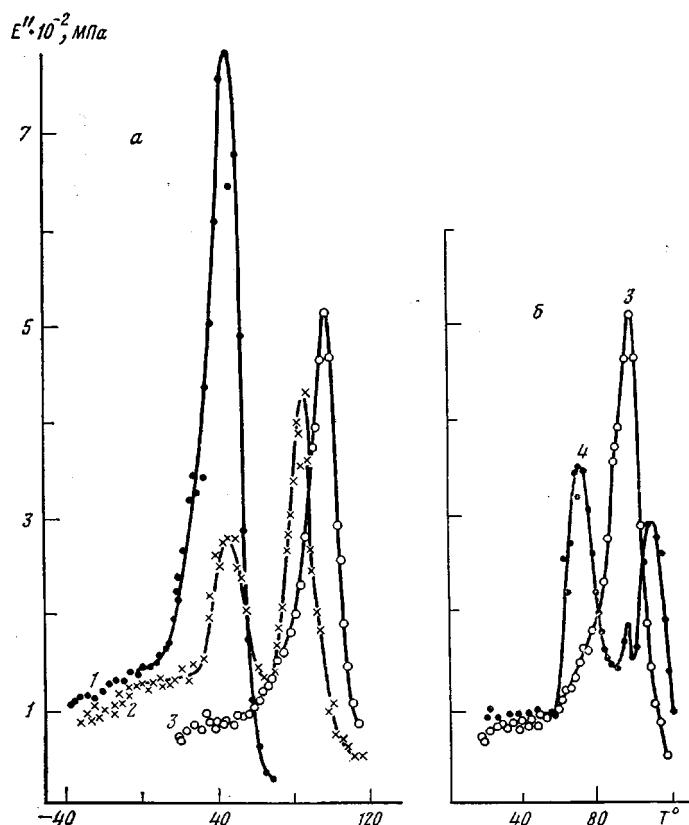


Рис. 5. Температурные зависимости E'' . а: 1 – ПТХБ, 2 – механическая смесь ПТХБ : ПС = 30 : 70 (мол. %); б: 3 – ПС, 4 – парный полимер ПТХБ : ПС = 30 : 70 (мол. %)

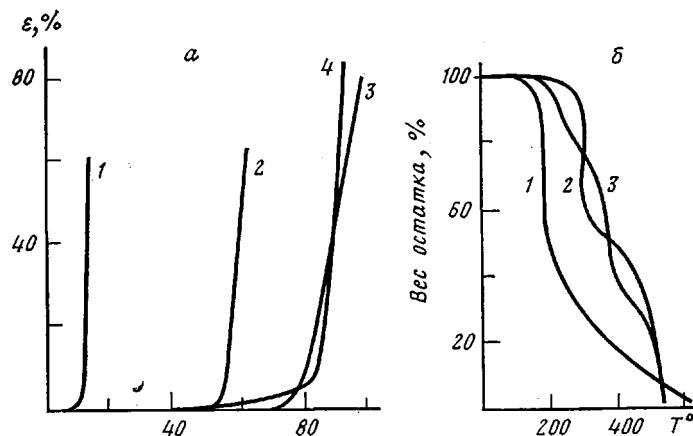


Рис. 6. Термомеханические кривые (а) и кривые ТГМ (б) парных полимеров: а: 1 – ПТХБ, 2 – ПС, 3, 4 – фракции А и В парного полимера ПТХБ – ПС; $\sigma = 1,5$ МПа. б: 1 – ПТХБ, 2 – ПТХБ, обработанный бензолом, 3 – парный полимер ПТХБ : ПС = 50 : 50 (мол. %); нагревание на воздухе со скоростью 5 град/мин

как в первом случае $\sim 90\%$ аллильного хлора замещено на фенил, а во втором только $\sim 10\%$, т. е. в парном полимере ПТХБ : ПС остается еще много легкоподвижных атомов хлора.

Совмещение в одной макромолекуле ПС с ПТХБ позволило придать ПС ценные свойства, присущие ПТХБ – огнестойкость: в то время как образец ПС полностью сгорает за 135 с, парный полимер ПТХБ – ПС затухает через $\sim 1,5$ с, при этом потеря в весе не превышает $\sim 18\%$.

На основании проведенных физических и физико-химических исследований можно сделать вывод о том, что парные полимеры выгодно отличаются от исходных полимеров и их смесей из-за образования химических связей между разнородными макромолекулами. Такое совмещение полимеров, которое можно назвать вынужденным или химическим смешением, позволяет получать однородные, прозрачные материалы из смеси таких полимеров, которые при обычном механическом смешении несовместимы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Воинцева И. И., Аскадский А. А., Супрун А. П., Никольский О. Г., Слонимский Г. Л. А. с. 717077 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 7.
2. Коршак В. В., Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Супрун А. П., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1002.
3. Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Бирштейн Т. М., Канева Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 111.
4. Белавцева Е. М., Радченко Л. Г., Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 374.
5. Рябова Л. Г., Берестенева З. Я., Правикова И. А. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 10, с. 1796.
6. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коэрига В. В. Методика исследования механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 35.
7. Польсман Г. С., Гинзбург Л. В., Кузьминский Л. С., Медведева А. М., Соколовский А. А., Шашков А. С., Соболева Т. А., Беляевский А. Б. В кн.: Кинетика и механизм полиреакций. Будапешт, 1969, т. 5, с. 61.
8. Воинцева И. И., Шашков А. С., Супрун А. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1640.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
8.IV.1983

STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF PAIRED POLYMERS ON THE BASIS OF POLYTRICHLOROBUTADIENE AND POLYSTYRENE

*Korshak V. V., Slonimskii G. L., Askadskii A. A., Nikol'skii O. G.,
Suprun A. P., Voitseva I. I., Mustafaeva B. B.,
Belavtseva Ye. M., Radchenko L. G.*

Summary

The structure and properties of paired polymers being the products of interaction of two various macromolecules — poly-1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 and polystyrene have been studied. The possibility of regulation of properties of paired polymers by the change of ratio of initial polymers in reaction mixture is shown. The paired polymers combine the properties of initial polymers and have the better properties, than their mechanical blends.