ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 11, 1966

УДК 678.074+678.762.2+678.763.2

Синтез и исследование привитых эластомеров

I. Синтез привитого сополимера *цис*-1,4-полибутадиен—хлоропрен

В. А. Даниелян, Л. А. Сохикян и Э. Д. Григорян

Синтезирован привитый сополимер *цис*-1,4-полибутадиен—хлоропрен полимеризацией хлоропрена в бензольных растворах *цис*-1,4-полибутадиена, в присутствии разных свободнорадикальных инициаторов (перекись бензоила, гидроперекись кумола, гидроперекись 1,1-дифенилэтана, динитрил азоизомасляной кислоты, система перекись бензоила — диэтиланилин). Фракционным осаждением ацетоном привитые сополимеры выделены из бензольных растворов и отделены от соответствующих гомополимеров Определены химический состав и вискозиметрические константы выделенных. фракций.

Синтезу, и, особенно, более или менее систематическому исследованию привитых или блок-сополимеров, содержащих полихлоропрен в основной или боковой цепи, посвящены только единичные работы, а также несколько патентов [1].

В настоящей работе описывается синтез и выделение из реакционной смеси привитого сополимера *цис*-1,4-полибутадиен—хлоропрен, полученного по механизму свободно-радикальной передачи цепи на полимер, при полимеризации хлоропрена в растворе *цис*-1,4-полибутадиена (СКД) в присутствии разных инициаторов. При таком механизме прививка может быть инициирована как прямой атакой основной полимерной цепи первичными радикалами инициатора, так и вследствие передачи цепи от гомополимерного макрорадикала к макромолекуле основного полимера. К такой атаке особенно чувствительны α-метиловые водородные атомы. При прививке на полидиены не исключается также присоединение первичного или макрорадикала по внутренней или боковой двойным связям. Возникновение активных центров вдоль основной макромолекулы приводит к астабилизации цепи и становится потенциальной причиной ее деструкции или структурирования, соответственно при малых и больших концентрациях полимера в растворе [2].

Для предотвращения этих вторичных процессов, а также для попутного доказательства возникновения активных центров нами были поставлены предварительные опыты по изучению взаимодействия инициатора с основной цепью в растворе. Так, при концентрации каучука (СКД) 0,5 *г*/100 *мл* и перекиси бензоила (ПБ) 0,075 *г*/100 *мл* в *н*-гептане нагревание в атмосфере азота при 50°С в течение 8 часов привело к уменьшению удельной вязкости от $\eta_{уд} = 0{,}830$ до

$\eta_{уд} = 0{,}435$. Увеличение концентрации ПБ до 0,150 г/100 *мл* и продолжение нагрева в течение 4 часов при 45°С снизило вязкость раствора до $\eta_{уд} = 0{,}305$. Только при концентрациях каучука 2 г/100 *мл* и выше наблюдалось структурирование и гелеобразование. При концентрации 2 г/100 *мл* в условиях, аналогичных вышеуказанным, удельная вязкость растворимой части увеличивалась от $\eta_{уд} = 8{,}67$ до $\eta_{уд} = 11{,}05$. При этом около 20% полимера сшивается. Таким образом, учитывая увеличение эффективности прививки при увеличении концентрации прививаемого полимера, а также уменьшение вероятности структурирования в условиях присутствия мономера, считали целесообразным работать при коцентрациях СКД от 2 до 3 г/100 *мл*. Такие концентрации СКД оказались подходящими также при проведении прививки в бензольных растворах.

Отделение привитого сополимера от гомополимеров осуществлялось фракционным осаждением. Для наиболее полного и чистого выделения привитого сополимера, который, как правило, выпадает из раствора между областями осаждения основных гомополимеров [3], были определены эти области в нескольких системах растворитель—осадитель (табл. 1).

Таблица 1

Области осаждения *цис*-1,4-полибутадиена (СКД) и полихлоропрена (ПХ) в нескольких системах растворитель—осадитель при 20°С

Растворитель — осадитель	Полимер	Область осаждения $\gamma = \frac{V_{ос.}}{V_{раст.}}$	
		начало	конец
Бензол/метанол	СКД	0,20	0,31
"	ПХ	0,25	0,44
Четыреххлористый углерод/метанол	СКД	0,20	0,29
"	ПХ	0,22	0,38
н-Гептан/ацетон	СКД	0,72	1,28
"	ПХ	не растворяется в *н*-гептане	
Четыреххлористый углерод/ацетон	СКД	1,06	1,66
"	ПХ	2,62	3,40
Бензол/ацетон	СКД	0,82	1,28
"	ПХ	2,1	3,1

Все осаждения производились из разбавленных растворов полимеров (макс. конц. 1 г/100 *мл*) для предотвращения агломерирования и совместного осаждения разных фракций.

Так как области осаждения зависят как от среднего молекулярного веса полимеров, так и от их молекулярно-весового распределения, при определении приведенных данных использовались: СКД, применяемый при прививке, и немного более высокомолекулярный, чем полученный

в растворе эмульсионный полихлоропрен. Соответствующие измеренные вискозиметрические молекулярные веса 295100 (СКД) и 257000 (ПХ) были вычислены по формулам: для СКД, $[\eta] = 3{,}37 \cdot 10^{-4}\ M^{0{,}715}$ (бензол, 30°С) [4], для ПХ $[\eta] = 1{,}46 \cdot 10^{-4}\ M^{0{,}73}$ (бензол, 20°С) [5].

Данные таблицы 1 показывают, что, исходя из отдаленных областей осаждения гомополимеров и легкого центрифугирования, вследствие малых удельных весов растворителя и осадителя оптимальной можно считать пару бензол/ацетон. Она и была использована во всех опытах. Для проверки полноты разделения и чистоты фракций из смешанного раствора гомополимеров в бензоле с парциальными концентрациями СКД 0,5 *г*/100 *мл* и ПХ 0,5 *г*/100 *мл* (общий объем раствора 100 *мл*) производилось осаждение ацетоном в указанных пределах. Было осаждено 0,486 *г* СКД с элементарным составом (%): С 88,76; Н 11,02; Cl — отсутствие (вычислено С 88,88; Н 11,12) и 0,492 *г* ПХ с элементарным составом (%): С 54,35; Н 5,82; Cl 39,7 (вычислено С 54,2; Н 5,66; Cl 40,1).

Таким образом, отсутствие солюбилизации очевидно.

Синтез привитых сополимеров цис-1,4-полибутадиен—хлоропрен. Естественно, проведение синтеза в *н*-гептановых растворах привело бы к одновременному выделению полихлоропрена, так как последний нерастворим в указанном растворителе. Однако, полимеризация хлоропрена в *н*-гептане приводит к полностью или большей частью нерастворимым порошкообразным или образующим крошку при вальцовке каучукообразным полимерам. При увеличении концентрации мономера растворимость и стабильность каучукообразной фазы увеличивается. При $[C_4H_5Cl] = 0{,}795$ моль/*л* и $[ПБ] = 1{,}46 \cdot 10^{-3}$ моль/*л* в *н*-гептане получается нерастворимый в алифатических, ароматических и хлорированных растворителях порошок желтого цвета. Увеличение концентраций мономера и инициатора до $[C_4H_5Cl] = 2{,}52$ моль/*л* и $[ПБ] = 4{,}6 \cdot 10^{-3}$ моль/*л* в *н*-гептане дает эластичный полимер, частично растворимый в бензоле, толуоле, хлорбензоле и четыреххлористом углероде.

Полимеризация хлоропрена в растворах СКД в *н*-гептане приводит к аналогичным результатам. Слабая прививка, ($[C_4H_5Cl] = 0{,}077$ моль/*л*, [СКД] = 0,25 моль/*л*, $[ПБ] = 1{,}12 \cdot 10^{-3}$ моль/*л*) почти не дает боковых цепей (содержание ПХ в растворимой части $\approx 0{,}5\%$ вес.). Более глубокая прививка ($[C_4H_5Cl] = 0{,}475$ моль/*л*, [СКД] = 0,25 моль/*л*, $[ПБ] = 1{,}63 \cdot 10^{-3}$ моль/*л*, содержание ПХ в нефракционированном продукте реакции 13,8% вес.) приводит к нерастворимым, дающим крошку при вальцовке полимерам. Температура реакции во всех опытах 50° ± 1°С.

Для предотвращения всех неудобств, связанных с гетерогенностью реакционной среды, дальнейшие опыты были поставлены в бензольных растворах. Условия синтезов с применением разных пе-

рекисных, гидроперекисных, азо- и окислительно-восстановительных инициаторов и полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Условия и результаты синтеза привитого сополимера *цис*-1,4-полибутадиен—хлоропрен с применением разных инициаторов

Инициатор	Концентрация в бензоле (моль/л)			Температура полимеризации (°С)	Время полимеризации (час.)	Содержание хлоропрена в нефракцион. полимере (% вес)	Содержание хлоропрена в привитой фракции (% вес)
	СКД	Хлоропрен	Инициатор				
ПБ	0,310	0,486	$1{,}66\cdot10^{-3}$	50	8	18,1	10,9
ГПК	0,448	0,930	$2{,}61\cdot10^{-3}$	30	13	6,95	14,3
ГПК	0,413	1,272	$2{,}92\cdot10^{-3}$	30	13	30,0	10,5
ГПК	0,412	1,710	$2{,}82\cdot10^{-3}$	30	13	46,2	8,71
ГДФЭ	0,412	1,710	$2{,}08\cdot10^{-3}$	30	13	51,5	11,2
ДНАМК	0,412	1,710	$2{,}81\cdot10^{-3}$	30	13	61,0	27,8
ПБ:ДЭА, 10:1[1]	0,412	1,710	$2{,}03\cdot10^{-3}$	30	13	61,2	20,2
ПБ:ДЭА, 20:1[1]	0,412	1,710	$2{,}03\cdot10^{-3}$	30	13	33,3	7,7

ПБ — перекись бензоила; ГПК — гидроперекись кумола; ГДФЭ — гидроперекись 1,1-дифенилэтана; ДНАМК — динитрил азоизомасляной кислоты; ДЭА — диэтиланилин. [1] Концентрации приведены относительно ПБ.

На рисунке приведена интегральная кривая осаждения реакционной смеси гомополимеров и сополимера, полученных в опыте № 6 таблицы 2.

Как видно, прививка протекает с разной эффективностью при использовании всех испытанных инициаторов, в том числе динитрила азоизомасляной кислоты. Интересно отметить, что при прививке метилметакрилата на натуральный каучук (*цис*-1,4-полиизопрен), в отличие от перекиси бензоила, ДНАМК оказался неэффективным [6]. Способность ДНАМК инициировать привитую сополимеризацию *цис*-1,4-полибутадиена указывает на возможное присоединение радикалов $(CH_3)_2\dot{C}CN$ к двойным связям *цис*-1,4-полибутадиена, тогда как *цис*-1,4-полиизопрен не способен к такому присоединению. Другим объяснением этого явления было бы уменьшение подвижности α-метиленового водорода *цис*-1,4-полиизопрена по сравнению с подвижностью того же водорода *цис*-1,4-полибутадиена. В таком случае прививка к *цис*-1,4-полибутадиену происходит только (или также) с отрывом α-водорода.

Снятые нами ИК-спектры привитых сополимеров качественно и количественно представляют наложение спектров смеси гомополимеров составляющих мономеров. Следовательно, не являясь доказательством присутствия привитого сополимера, ИК-спектроскопия может

служить методом структурного и количественного анализа графт-полимера.

Определенные нами характеристические вязкости $[\eta]$ средних фракций реакционных смесей полимеров, полученных в опытах таблицы 2, находятся в пределах $1{,}05 \div 2{,}2$, тогда как для исходного СКД $[\eta] = 2{,}65$. Уменьшение $[\eta]$ с увеличением молекулярного веса для гомополимеров и привитых сополимеров с совместимыми основной и боковыми цепями может служить доказательством наличия разветвления. Определенные по формуле $\eta_{уд}/C = [\eta] + K'[\eta]^2 C + \cdots$ константы Хаггинса K' привитых фракций имеют значения от 0,230 до 0,638, тогда как для исходного СКД $K' = 0{,}351$. Однако, изменение K' не может быть однозначным доказательством наличия или отсутствия привитых цепей [7].

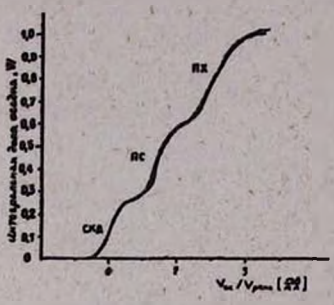

Рис. 1. Интегральная кривая фракционного осаждения смеси цис-1,4-полибутадиен (СКД) — привитый сополимер, цис-1,4-полибутадиен—хлоропрен, (ПС) — полихлоропрен (ПХ). Растворитель—бензол, осадитель — ацетон (темп. 22°С).

Таким образом, самым достоверным признаком прививки в нашем случае нужно считать, в первую очередь, трехступенчатую интегральную кривую осаждения, а также заметное уменьшение характеристической вязкости средних фракций дробного осаждения.

Экспериментальная часть

Бензол и *н*-гептан очищены от тиофена согласно [8].

Хлоропрен, после сушки пятиокисью фосфора ректифицирован дважды, непосредственно перед полимеризацией ($t_{кип.} = 56{,}0 \div 56{,}5$°С при 680 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,4582).

Цис-полибутадиен экстрагировался в течение 10—15 часов ацетоном в аппарате Сокслета и дважды растворен и переосажден бензолом и метанолом. *Сушка* исходных и синтезированных полимеров и сополимеров производилась в вакуум-сушилке под давлением $P \leqslant 20$ *мм* рт. ст. и при температуре не выше 50°С. *Выделение* осажденных фракций производилось в термостатированной центрифуге в поле ускорения $\approx 8000\ g$.

Привитая полимеризация проводилась в термостатированной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром, в токе очищенного от кислорода сухого азота.

Фракционное осаждение проводилось в термостатированной конической колбе с магнитной мешалкой, при интенсивном перемешивании и медленном добавлении осадителя.

Характеристические вязкости измерялись в вискозиметре типа Оствальда. Содержание полихлоропрена в полимерных фракциях определялось на основе элементарного анализа на Cl, путем пересчета

на полихлоропрен, а в отдельных случаях производился полный элементарный анализ для уточнения сомнительных данных.

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов,
Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 31 VII 1965

ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ԷԼԱՍՏՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

II. ցիս-Պոլիբուտադիեն—քլորապրեն պատվաստված համատեղ պոլիմերի սինթեզ

Վ. Հ. Դաճիևլյան, Լ. Ա. Սոխիկյան և Է. Դ. Գրիգորյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է ցիս-պոլիբուտադիենի բենզոլային լուծուլթներում տարբեր ազատ ռադիկալային ինիցիատորների ներկայությամբ, քլորապրենի պոլիմերացման եղանակով ցիս-պոլիբուտադիեն—քլորապրեն պատվաստված սոպոլիմերի սինթեզ։

Որոշված է, որ օգտագործված բոլոր ինիցիատորների ներկայությամբ (բենզոիլի պերօքսիդ, կումոլի հիդրոպերօքսիդ, 1,1-դիֆենիլէթանի հիդրոպերօքսիդ, ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլ և բենզոիլի պերօքսիդ—դիէթիլանիլին սիստեմ) քլորապրենի պատվաստումն ընթանում է տարբեր չափերով։

Որոշված է նաև, որ պատվաստումը ցիս-պոլիբուտադիենի հեպտանային լուծուլթներում տալիս է համարյա լրիվ անլուծելի պոլիմերներ, մինչդեռ բենզոլում ստացված համատեղ պոլիմերները լրիվ լուծելի են։

Պատվաստված համատեղ պոլիմերները միաժամանակ առաջացած համապոլիմերից (պոլիքլորապրենից) և ռեակցիալի մեջ չմտած ցիս-պոլիբուտադիենից անջատվել են կոտորակային նստեցմամբ, նրանց խառնուրդի բենզոլային լուծուլթները ացետոնով տիտրելով։ Այդ, ինչպես նաև վիսկոզիմետրական տվյալներից որոշված հագինսի հաստատունի արժեքները և էլեմենտար անալիզի տվյալները հաստատել են պատվաստված համատեղ պոլիմերների առկայությունը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. L. Bolland, H. W. Melville*, Proc. 1-st. Rubb. Technol. Conf., London, p. 239 (1938); *H. W. Melville*, J. Chem. Soc., 1941, 414; *D. J. Angier, W. F. Watson*, J. Pol. Sci., 18, 129 (1955). Англ. пат. 828895, 837334, 838996. Пат. США 2842518 (описание патентов см. *Р. Цереза*, Блок и привитые сополимеры, Мир, Москва, 1964, стр. 192, 199, 200, 210).
2. *Л. М. Романов, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский*, ДАН СССР, 105, 298 (1955).

3. *J. Danon, M. Jobard, M. Lautout, M. Magat, M. Michel, M. Riou, C. Whippler*, J. Pol. Sci., 34, 517 (1959).
4. *F. Danusso, G. Moraglio*, J. Pol. Sci., 51, 475 (1961).
5. *W. E. Mochel, J. B. Nichols*, J. Am. Chem. Soc., 70, 2185 (1948).
6. *P. Allen, G. Ayrey, C. Moore*, J. Pol. Sci., 36, 55 (1959). *G. Ayrey, C. Moore*, J. Pol. Sci., 36, 41 (1959).
7. *J. M. Manson, L. Cragg*, Can. J. Chem., 36, 858 (1957); J. Pol. Sci., 33, 193 (1958).
8. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс*, Органические растворители, ИЛ, Москва, 1958.