

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.315.2'261'113:66.097.3:66.095.262.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

С. В. САДЯН, Д. В. МЕЛИКЯН, К. Н. НАЗАР и И. С. БОШНЯКОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 8 VIII 1973

Ранее нами было показано [1], что полимеризация хлоропрена под влиянием комплексного катализатора $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$ протекает по радикальному механизму. На свободнорадикальный механизм полимеризации в присутствии комплексных катализаторов указывается и в работе [2]. Имеющиеся в литературе данные о хлоризопрене относятся к его полимеризации в эмульсии в присутствии радикальных инициаторов [3].

В настоящей работе изучалась полимеризация хлоризопрена в *n*-гептане, бензоле и толуоле в присутствии каталитической системы $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$. Полимеризация проводилась в токе сухого, очищенного от кислорода, азота.

Из табл. 1 видно, что увеличение концентрации $Al(C_2H_5)_3$ или $TiCl_4$ приводит к возрастанию скорости полимеризации. Полимеры, полученные в *n*-гептане, не растворимы в бензоле, хлорбензоле, CCl_4 . По-видимому, в этом случае образуется полимер структуры 1,2-звеньев. Такие полимеры легко структурируются и переходят в нерастворимое состояние. Добавление регулятора свободнорадикальной полимеризации, *n*-додецилмеркаптана, в количестве 0,1 мол. % привело к получению растворимого полимера (табл. 2). В табл. 2 приведены данные по влиянию ингибиторов радикальных процессов на полимеризацию хлоропрена. НДФА и НДМА резко уменьшают скорость полимеризации в *n*-гептане и бензоле.

На основании приведенных результатов можно сделать предположение о свободнорадикальном механизме полимеризации хлоризопрена в *n*-гептане, бензоле и толуоле под влиянием $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$. Это предположение подтверждается данными ИК спектров и физико-механических испытаний вулканизованных образцов полимеров, полученных в бензоле под влиянием каталитической системы $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$ и в эмульсии в присутствии персульфата калия в качестве радикального ини-

циатора. Спектры полимеров (снятые на ИКС-14А), полученных в растворе и эмульсии, идентичны.

Таблица 1

Полимеризация хлоропрена под влиянием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—TiCl}_4$.
Концентрация мономера = 1,86 моль/л, время полимеризации 4 часа,
 $t = 40^\circ$

Растворитель	$\text{TiCl}_4 \cdot 10^2$, моль/л	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 10^2$, моль/л	Выход полимера, %	Растворитель полимера
н-Гептан	0,9	0,75	7	не растворим
	1,8	0,75	16	.
	1,8	1,50	22	.
	1,8	3,0	65	.
	3,6	6,0	98	.
Бензол	0,9	0,75	~3	растворим
	1,8	0,75	6	.
	1,8	1,50	13	.
	1,8	3,0	20	.
	3,6	6,0	35	.
Толуол	0,9	0,75	следы	растворим
	1,8	1,50	12	.
	1,8	3,0	15	.
	3,6	6,0	20	.

Таблица 2

Влияние добавок *n*-додецилмеркаптана (ДДМ), *N*-нитрозодифениламина (НДФА) на полимеризацию хлоризопрена в растворе. $[\text{TiCl}_4] = 1,8 \cdot 10^{-2}$, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 3,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, концентрация мономера = 1,86 моль/л, концентрация добавок = 0,1 мол. %, время полимеризации 4 часа, $t = 40^\circ$

Растворитель	Добавка	Выход полимера, %	Растворитель полимера
н-Гептан	без	65	не растворим
	ДДМ	50	растворим
	НДФА	следы	—
	НДМА	.	—
Бензол	без	20	растворим
	НДФА	следы	—
	НДМА	следы	—

Данные физико-механических испытаний вулканизатов ненаполненных смесей, изготовленных из этих полимеров, также показывают идентичность их свойств.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. С. Бошняков, К. Н. Назар, С. В. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 696 (1973).
2. N. Yalazaki, S. Kambara, J. Polymer. Sci., C22, 75 (1968).
3. И. Г. Ставицкий, Сб. статей «Синтез и полимеризация изопрена, хлоропрена и др.», Главкаучук, М., 1938, стр. 38.