

УДК 542.952.6+541.572.53+666.24

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИЕНОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ж. И. АБРАМЯН и В. А. МАТОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 20 VIII 1975

Исследовано взаимодействие ряда галогенсодержащих диенов с комплексами переходных металлов в гомогенных растворах. Установлено, что при этом образуются низкомолекулярные полимеры, характеристическая вязкость которых изменяется от 0,034 до 0,1. Выход 50—80 вес. %.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Комплексы  $AlCl_3$  с солями переходных металлов обладают высокой стереоспецифичностью при полимеризации бутадиена. В зависимости от соединения переходного металла получены стереорегулярные полимеры с высоким содержанием 1,4-*цис*- или 1,4-*транс*-звеньев [1]. При полимеризации изопрена в присутствии комплекса  $AlCl_3$  с  $CoCl_2$  образуются полимеры нестереорегулярной структуры [2]. Полимеризация галогенсодержащих диенов на подобных катализаторах не изучалась.

Настоящее сообщение посвящено исследованию взаимодействия некоторых галогензамещенных диенов с комплексами, полученными из  $AlCl_3$  и солей переходных металлов.

## Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов были исследованы превращения хлоропрена (ХП) в бензольном растворе комплексов  $AlCl_3$  с  $MCl_2$  (где  $M=Co, Ni, Cu, Pd, Ti$  и  $Mo$ ). В качестве продукта реакции был получен низкомолекулярный полимер (табл.), молекулярный вес которого, вычисленный по формуле  $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,7}$ , составляет 4000—8000. Было установлено [3], что наиболее активны комплексы  $Co$  и  $Ni$ , комплекс  $Mo$  оказался совершенно инертным, в случае же комплексов  $Cu, Pd$  и  $Ti$  выход низкомолекулярных продуктов не превышает 30%. По этой причине дальнейшие исследования проводились только в присутствии комплексов  $Co$  и  $Ni$ .

Как видно из таблицы, из всех исследованных диенов получают желто-коричневые низковязкие полимеры, хорошо растворяющиеся в обычных органических растворителях, бромлирующиеся в растворе  $CCl_4$  при комнатной температуре. Они сохраняют свою вязкость в течение

длительного времени (проверено до 1 года) без введения стабилизаторов, в отличие от низкомолекулярных полимеров, полученных в присутствии радикальных инициаторов и различных регуляторов (сера, меркаптан).

ИК спектры полимеров в основном совпадают со спектрами образцов, полученных в эмульсии радикальной полимеризацией [4], однако за исключением спектров ТХБД обнаруживаются и полосы, присущие ароматическому ядру. Наличие последних может быть результатом алкилирования растворителя полимерной цепью. Наличие ароматической группы в полимерной цепи, по-видимому, и обуславливает устойчивость продуктов.

Полученные низковязкие продукты превращения галогендиенов могут быть использованы в качестве жидких каучуков, основ для различных клеевых композиций, жидких прокладок и диэлектриков.

Следует отметить, что в литературе [1, 2] имеются сведения об образовании низкомолекулярных полимеров бутадиена в присутствии комплексов  $AlCl_3$  с  $MX_2$ . По мнению авторов, низкомолекулярный полибутадиен является результатом катионной полимеризации, инициированной  $AlCl_3$ , присутствующим в свободном виде в растворах катализаторов.

Известно, что  $AlCl_3$  практически не вызывает полимеризации галогендиенов в использованных нами областях концентрации [5]. В работе [6] упоминается, что под действием  $AlCl_3$  образуется нерастворимый высокомолекулярный полихлоропрен, однако не указаны условия реакции, в частности, концентрация  $AlCl_3$  и температура.

К сожалению, систематические данные о полимеризации изучаемых нами мономеров в присутствии катализаторов практически отсутствуют, что сильно затрудняет выяснение причин их поведения в процессах каталитической полимеризации.

### Экспериментальная часть

Все мономеры использовались в высушенном и свежеперегнанном виде.

Катализаторы получали по [7], концентрация определялась по металлу [8] и составляла в случае  $CoCl_2 \cdot 2AlCl_3$  11,2 ммоль/л, в случае же  $NiCl_2 \cdot 2AlCl_3$ —5—7 ммоль/л.

Полимеризацию проводили в трехтрубном реакторе, снабженном мешалкой, термометром и капельной воронкой. В предварительно продутую сухим азотом колбу приливали раствор катализатора, хранимый в сосуде Шленка. По окончании опытов к смеси приливали 10% раствор  $HCl$  в изопропиловом спирте и отделяли выделившийся вязкий продукт. Последний 2-кратно переосаждали метанолом из бензольного раствора и сушили в вакуум-сушилке при  $40^\circ$  до постоянного веса.

Результаты опытов, проведенных с участием мономеров, содержащих стабилизатор, практически аналогичны нестабилизированным мономерам.

ИК спектры сняты на спектрофотометре ИКС-22.

Таблица

Полимеризация галогенсодержащих диенов (25°, 1 час, 50 мл растворителя, 14 мл раствора катализатора в бензоле)

Мономер	Кол-во мо- номера, z	Катализатор	Растворитель	Выход, вес. %	С, %		Н, %		Cl, %		[ $\eta$ ] в C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> при 20°, дл/г
					найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
2-Хлорбутадиен	20	CoCl <sub>2</sub> ·2AlCl <sub>3</sub>	бензол	52	57,7	54,2	7,3	5,6	34	40	0,062
"	20	NiCl <sub>2</sub> ·2AlCl <sub>3</sub>	хлорбензол	60	56,8	54,2	6,8	5,6	36	40	0,065
2-Бромбутадиен	15	CoCl <sub>2</sub> ·2AlCl <sub>3</sub>	бензол	50	33,5	36,1	3,5	3,7	62	60,1*	0,067
2,3-Дихлорбутадиен	27	" "	"	65	38,1	39,12	2,9	3,2	60	57,7	0,050
"	15	" "	хлорбензол	58	38,0	39,12	3,0	3,2	58,2	57,7	0,035
"	15	NiCl <sub>2</sub> ·2AlCl <sub>3</sub>	"	56	38,1	39,12	2,7	3,2	58	57,7	0,040
1,1,2-Трихлорбутадиен	20	CoCl <sub>2</sub> ·2AlCl <sub>3</sub>	бензол	80	31,2	30,4	2,1	1,9	64	67,7	0,042
2-Метил-3-хлорбутадиен	10	" "	хлорбензол	50	59,1	58,5	7,0	6,8	34	34,6	0,110

\* % Вг.

## ՀԱԼՈԳԵՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 1,3-ԴԻԵՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ժ. Ի. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Վ. Ա. ՄԱԹՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է հալոգեն պարունակող մի շարք 1,3-դիենների փոխադրեցությունը փոփոխական վալենտականության մետաղների կոմպլեքսների հետ համոգեն լուծույթներում: Հաստատված է, որ այդ դեպքում առաջանում են ցածրամոլեկուլյար պոլիմերներ, որոնց բնութագրական մածուցիկությունները փոփոխվում են 0,034-ից մինչև 0,1, իսկ ելքերը կազմում են 50-ից 80%:

## POLYMERIZATION OF SOME 1,3-HALODIENES

G. A. CHUKHAJIAN, Zh. I. ABRAHAMIAN and V. A. MATOSSIAN

The interaction of some 1,3-halodienes in the presence of complexes of the transition metals in homogeneous solutions was investigated.

It was established that in this case polymers with low molecular weight are formed whose characteristic viscosities changed from 0,034 up to 0,1.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов, Изд. «Наука», М., 1968.
2. В. С. Бырихин, Н. Н. Лузина, В. А. Тверской, Н. П. Федоров, М. О. Васышак, А. Н. Праведникова, Высокомолекулярные соединения, 18А, 665 (1975).
3. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. А. Матосян, В. Г. Григорян, Н. Г. Карапетян, Авт. свид. СССР, № 471024, 21.1.1975.
4. I. T. Maunard, W. E. Mochel, J. Polym. Sci., 13, 251 (1954).
5. Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, В. А. Ершова, Высокомолекулярные соединения, 2, 1266 (1960).
6. M. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1721 (1967).
7. C. Allegra, G. T. Casagrande, A. Immlizzi, L. Parri, G. Vitulli, J. Am. Chem. Soc., 92, 289 (1970).
8. X. Г. Шарло, Методы аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1965.