

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА В
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э. С. ВОСКАНЯН, Л. Э. ГАСПАРЯН и С. М. ГАСПАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 21 IV 1982

Изучена свободно-радикальная полимеризация хлоропрена в органических растворителях. Показано, что в присутствии растворителей—телогенов полимеризация всегда приводит к сравнительно низкомолекулярным растворимым полимерам при полной конверсии мономера в полимер даже без применения регуляторов ММ. Установлено, что скорость полимеризации, а также ММ полимера зависят от типа растворителя, концентрации мономера в растворе и температуры. Определены эффективная энергия активации полимеризации хлоропрена в четыреххлористом углероде и ксилоле ($78,7 \pm 0,8$ кДж/моль) и порядок реакции по мономеру в этих растворителях.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 12.

Осуществление свободно-радикальной полимеризации хлоропрена и других галогенсодержащих диенов, имеющих высокую скорость полимеризации в сравнении с изопреном или бутадиеном [1], в органических растворителях при полной конверсии мономера в полимер и изучение закономерностей процесса представляют большой практический и теоретический интерес. Это особенно важно, если иметь в виду возможность непосредственного использования растворов полученных полимеров для дальнейшей модификации и приготовления различных композиционных материалов на их основе.

В отличие от низкомолекулярных полибутадиенов и полиизопренов [2—4] синтез и свойства низкомолекулярных полимеров хлоропрена в литературе мало освещены [3, 5—7].

В настоящей работе приведены результаты полимеризации хлоропрена в растворителях, растворяющих как мономер, так и полимер, и исследовано влияние некоторых факторов на процесс.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хлоропрен (ХП) использовался в свежеперегнанном виде, чистота проверялась хроматографически. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из абс. метанола, растворители—известными методами и имели чистоту не менее 99,9% (по РЖХ).

Кинетические измерения полимеризации ХП проводились в атмосфере воздуха. Температура поддерживалась с точностью $0,1^\circ$. Глубину полимеризации определяли по весу полимеров, переосажденных из растворов в метанол и высушенных при $50-60^\circ/5-15$ мм. По окончании полимеризации к раствору добавляли 1—2% от веса полимера стабилизатора НГ 22—46, высаживали полимер этанолом, переосаждали из бензольного раствора и сушили.

Концентрацию мономера в растворе варьировали от 0,2 до 8 моль/л (10—70 масс. %), а температуру—от 30 до 60°. Характеристическую вяз-

кость полихлоропренов определяли в растворе бензола при 20°. ММ полученных полихлоропренов рассчитаны по формуле $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot [M]^{0,73}$ [8].

Как видно из рис. 1, наибольшая скорость полимеризации наблюдается в четыреххлористом углероде (ЧХУ). Как известно, скорость распада ДАК мало зависит от типа растворителя [9]. Во всех случаях в присутствии растворителей наблюдается уменьшение скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией в массе или эмульсии, а также снижение ММ образующихся полимеров. Характер полученных кривых свидетельствует об отсутствии индукционного периода, скорость реакции падает по мере расходования мономера.

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ХП в различных растворителях при 55° в присутствии ДАК и трет-додecilмеркаптана (по 2 масс. %): 1—ЧХУ, 2—п-ксилол, 3—этилацетат.

Для количественной оценки влияния типа растворителя на процесс определены константы передачи цепи через растворитель для ЧХУ и бензола, равные $1,22 \cdot 10^{-4}$ и $5,6 \cdot 10^{-4}$, соответственно (рис. 2), т. е. при полимеризации ХП активность бензола как передатчика цепи намного превышает активность ЧХУ. Как известно, при полимеризации виниловых мономеров весьма высокую активность проявляет ЧХУ (исключение составляет лишь акрилонитрил) [1].

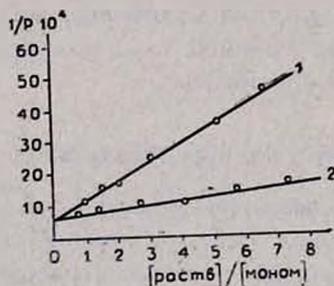


Рис. 2. Полимеризация ХП в бензоле (1) и ЧХУ (2) при 55° в присутствии 2 масс. % ДАК.

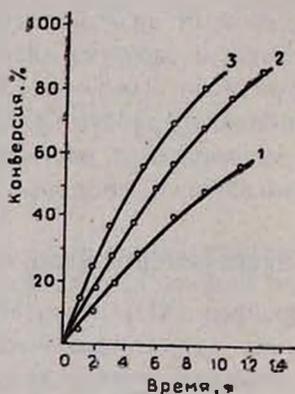


Рис. 3. Влияние концентрации ХП в растворе на скорость полимеризации в ЧХУ при 55°. [ХП] (моль/л): 1—5,69, 2—6,76, 3—7,74.

Изучение влияния концентрации мономера на скорость полимеризации и на ММ полимера проводилось в ЧХУ и ксилоле. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации мономера в растворе скорость поли-

меризации закономерно растет. Одновременно наблюдается и повышение ММ полученных полимеров (табл.), что также подтверждает участие растворителя в реакции передачи цепи.

Таблица

Влияние концентрации ХП в растворе на характеристическую вязкость полихлоропрена ($[ДАК] = [\text{трет-додецилмеркаптан}] = 2 \text{ масс. \%}$, 55° , конверсия — 85%)

Конц. ХП, моль/л [η], дл/г	ЧХУ				Ксилол		
	3	5,69	6,76	7,74	3,58	5,13	6,22
	0,23	0,30	0,335	0,36	0,186	0,225	0,310

Необходимо отметить, что при полимеризации в разбавленных растворах (до 30 масс. %) наблюдается образование димеров и тримеров ХП (~1—2%), придающих полимеру неприятный резкий запах (их наличие особенно нежелательно при непосредственном использовании полученных растворов без промежуточного выделения полимера). Увеличение концентрации мономера в растворе и скорости полимеризации приводят к резкому снижению образования димеров.

Кинетический порядок реакции по мономеру, вычисленный из функциональной зависимости $\lg W_0 - \lg [M_0]$ (рис. 4), значительно отличается от единицы и при 55° в интервале концентрации 30—60 масс. % составляет 1,3 в ксилоле и 1,8 в ЧХУ.

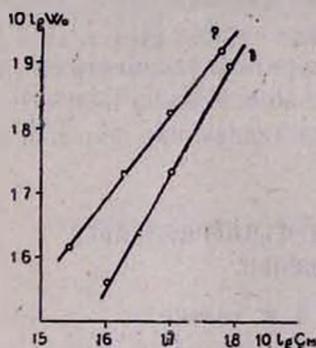


Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации ХП в ЧХУ (1) и ксилоле (2) при 55° и при $[ДАК] = 2 \text{ масс. \%}$.

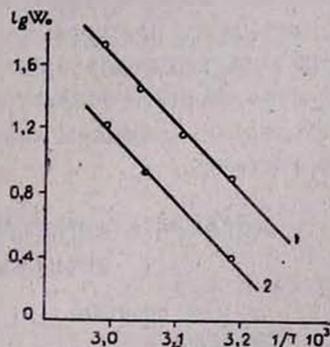


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости полимеризации ХП от обратной величины температуры. 1 — ЧХУ, $[ХП] = 6,76$, $[ДАК] = 0,073$, $[\text{меркаптан}] = 0,059 \text{ моль/л}$, 2 — п-ксилол, $[ХП] = 5,13$, $[ДАК] = 0,055$, $[\text{трет-додецилмеркаптан}] = 0,045 \text{ моль/л}$.

С увеличением температуры скорость полимеризации растет (рис. 5). Эффективные энергии активации полимеризации ХП в ЧХУ и ксилоле, определенные из зависимости $\lg W_0 - 1/T_0$ в температурном интервале $40-60^\circ$, практически не отличаются между собой и равны

78,7±0,8 кДж/моль. Сравнение энергии активации полимеризации в этих условиях со значением, полученным при эмульсионной полимеризации (76,6 кДж/моль, [10]) или в присутствии комплексов переходных металлов (78,3 кДж/моль, [11]), показывает их близость. С повышением температуры одновременно наблюдается и понижение ММ полимера. Так, например, в ЧХУ полимеризация при 40° приводит к полимеру с характеристической вязкостью 0,36, а при 55° образуется продукт с характеристической вязкостью 0,22 дл/г.

Как известно, реакция обрыва цепи лимитируется диффузией. В связи с этим чувствительность $[\eta]$ к температуре обусловлена, по-видимому, увеличением проницаемости полимерного клубка в растворе при повышении температуры.

Полученные в органических растворителях полимеры ХП в основном имеют жидкую консистенцию, весьма стабильны и не изменяют своих свойств и растворимости в течение длительного времени (более 1 года, стабилизатор ИГ 22—46, 2 масс. %). В отличие от эмульсионного полихлоропрена, полученные в растворителях полимеры имеют низкую степень кристаллизации.

Полученные полимеры ХП могут быть использованы для получения галогенированных полихлоропренов (хлор- и бромнаириты), различных клеевых и лакокрасочных композиций, жидких прокладок, липких лент и др. В частности, на основе полихлоропрена в ЧХУ (без выделения полимера из раствора) разработан способ получения хлорированного полихлоропрена, который по своим свойствам не отличается от продукта, полученного из высокомолекулярного серийного наирита (после пластикации на вальцах и растворения в ЧХУ)—хлорнаирита [12].

Таким образом, варьируя типом растворителя, концентрацией мономера в растворе, температурой полимеризации, можно получить низкомолекулярные полимеры хлоропрена, представляющие большой практический интерес.

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒՄԻՉՆԵՐՈՒՄ

Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Լ. Է. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորոպրենի ռադիկալային պոլիմերացումը օրգանական լուծիչներում: Յույց է տրված, որ պոլիմերացման արագությունը, ինչպես նաև պոլիմերի ՄՄ կախված են լուծիչի տեսակից, մոնոմերի կոնցենտրացիայից լուծույթում և շերմաստիճանից: Որոշված է քլորոպրենի պոլիմերացման էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան քսիլոլում և տետրաքլորածխածնում, ինչպես նաև ռեակցիայի կարգն ըստ մոնոմերի այդ լուծիչներում:

INVESTIGATION OF CHLOROPRENE POLYMERIZATION IN ORGANIC SOLUTIONS

E. S. VOSKANIAN, L. E. GASPARIAN and S. M. GASPARIAN

Free radical polymerization of chloroprene in organic solutions has been studied. It has been shown that the polymerization rate, as well as

the polymer MM depend upon the type of solution, the monomer concentration in solution and the temperature. The effective activation energy of chloroprene polymerization in xylene and tetrachloromethane and the reaction order according to the monomers in these solutions have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетического каучука, Изд. «Химия», Л., 1970.
2. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 411; Синтез и свойства уретановых эластомеров, под ред. Н. П. Алухтиной, Изд. «Химия», Л., 1976; В. С. Шитов, Ю. Н. Пушкарев, Низкомолекулярные полибутадиены и их применение, тематический обзор, серия «Промышленность СК», ЦНИИНефтехим, М., 1979.
3. Е. П. Марченко, Л. С. Куровская, Промышленность СК, № 2, 14 (1977).
4. Г. Н. Петров, Л. С. Кофман, Успехи в области синтеза олигомерных эластомеров и резины на их основе, материалы международной конференции по каучуку и резине, Киев, 1978; Синтез и применение олигомерных каучуков на основе диеновых углеводородов, Материалы научно-техн. конф., Ярославль, 1978.
5. S. F. Reed, Polymer Sci., 9, 2147 (1971); 11, 55 (1973).
6. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. А. Матосян, Арм. хим. ж., 29, 713 (1976).
7. Пат. США 3886192, С. А. 83, 180754 (1975), 391928, РЖХ, 1976, 14С380П, 4018750, Изобр. за рубежом, 1977, вып. 25, № 15; Англ. пат. 1457984. Изобр. за рубежом, 1977, вып. 25, № 15; Яп. пат. № 51—21831, РЖХ, 1977, 4С416П, № 51—21676, РЖХ, 1977, 11С261П.
8. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
9. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966.
10. А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 24, 765 (1971).
11. Материалы межд. симп. по полимерам, 1967, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 30.
12. Э. С. Восканян, С. М. Гаспарян, В. А. Бададжян, Л. А. Амадуни, К. А. Горосян, Р. А. Мкртчян, Н. К. Мелконян, Авт. свид. СССР № 761480 (1978), Бюлл. изобр. № 33 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 471—476 (1983 г.)

УДК 541.64+678.763.2

ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОЛИЧЕСТВА НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ И РЕГУЛЯТОРОВ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ХЛОРОПРЕНА В РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э. С. ВОСКАНЯН и Л. Э. ГАСПАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 21 IV 1982

Изучено влияние инициаторов—пероксида бензоила (ПБ), динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) и гидропероксида изопропилбензола и регуляторов ММ—серы, трет- и *n*-додецилмеркаптанов и диязопропилаксавтогендисульфида (дипроксид) на полимеризацию хлоропрена в органических растворителях. Показано, что из изученных соединений наибольшую активность проявляют ДАК и дипроксид. Кинетический порядок по ДАК в четыреххлористом углероде и ксилоле равен 0,55 и 0,65, соответствен-