

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,3-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА

Э. С. ВОСКАНЯН и Н.К.МЕЛКОНЯН

Научно-исследовательский центр НП АО ЗТ "Наирит", Ереван

Поступило 3 IX 1995

В отличие от хлоропрена (ХП), полимеризация которого хорошо изучена [1], закономерности полимеризации ближайшего аналога — 2,3-дихлор-1,3-бутадиена (ДХБ) — изучены недостаточно. Гомополимеры ДХБ, полученные в массе, эмульсии или суспензии, практически нерастворимы [2,3], в то время как при полимеризации в органических растворителях [4] образуются полимеры с ограниченной растворимостью.

Исходя из легкости полимеризации ДХБ (он полимеризуется в 2500 раз быстрее бутадиена и в 3 раза быстрее хлоропрена [5]) и доступности мономера [6] в настоящей работе изучена радикальная полимеризация ДХБ в растворе.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

2,3-Дихлор-1,3-бутадиен, полученный по [6] (т.кип. 40-41°/80 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4898), использовали в свежеперегнанном виде, чистота не менее 99,9% по ГЖХ. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), диизопропилксантогендисульфид (дипроксид) и растворители очищали известными в литературе методами. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах емкостью 15 мл в термостате в атмосфере гелия. Конверсию определяли по весу полимеров, пересажденных из различных растворов в этаноле и высушенных при 50°С (5-10 мм рт. ст.). Характеристическую

вязкость полидихлорбутадиенов (ПДХБ) определяли вискозиметром Убеллоде в ксилоле (70°C) и CCl₄ (30°C). Средневязкостную молекулярную массу (ММ) рассчитывали по формуле $[\eta] = 10,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,54}$ (CCl₄, 30°C) [7].

Изучение влияния концентрации мономера в растворе на скорость полимеризации (табл.1) показало, что с ее увеличением наблюдается резкое увеличение скорости и при концентрациях 15-25 масс. % (2-3,1 моль/л) реакцию можно завершить за 5-6 ч при полной конверсии мономера.

Таблица 1

Влияние концентрации ДХБ в перхлорэтилене на скорость полимеризации. 65°C, ДАК – 1 масс.%, дипроксид – 2 масс.% от мономера

[ДХБ] ₀ , масс.%	Степень превращения, %						
	Время, мин						
	30	60	120	180	240	300	360
5	15	27	45	58	66	72	76
10	20	37	59	76	85	90	93
15	32	52	74	86	93	96	97
20	42	66	87	95	98,5	100	—

Аналогично полимеризации ХП [8] и в данном случае отсутствует индукционный период, а скорость полимеризации падает по мере расходования мономера. С другой стороны, увеличение концентрации мономера в растворе приводит и к резкому снижению растворимости полученных полимеров, несмотря на незначительное изменение характеристической вязкости. Так, например, если при концентрации мономера 0,5 моль/л получается ПДХБ с $[\eta]$ 0,323, то при $[M]_0 = 2,5$ моль/л – 0,371 (т.е. $[\eta]$ при увеличении концентрации в 5 раз увеличивается лишь на 0,05).

Установлено, что проведение полимеризации ДХБ в концентрированных растворах (более 30 масс.%, 3,85 моль/л) практически нецелесообразно из-за высокой скорости полимеризации и трудности отвода тепла.

Зависимость $[\eta]$ полимера от типа применяемого растворителя (табл.2) и от температуры полимеризации выражена более сильно, чем от концентрации мономера в растворе. Повышение

температуры полимеризации от 40 до 80°C приводит к понижению $[\eta]$ в 1,5-2 раза. При 40°C образуется ПДХБ с $[\eta]$ 0,54, при 60°C – 0,44, а при 80°C – 0,29 (ксилол, 70°C).

Таблица 2

Влияние типа растворителя на ММ ПДХБ.
 $[\text{ДХБ}]_0 = 0,48$ моль/л, 65°C, ДАК – 1 масс.% от мономера, дипроксид – 2 масс.% от мономера. Конверсия 100%.

Растворитель	$[\eta]$ в CCl_4 , 30°C, дЛ/г	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$
CCl_4	0,35	47,840
Перхлорэтилен	0,32	40,520
o-Ксилол	0,269	29,390
Бензол	0,265	28,570

Как видно из табл.2, при переходе от хлорсодержащих углеводородов к ароматическим наблюдается резкое понижение ММ полидихлорбутадиена. Известно, что при полимеризации виниловых мономеров весьма высокую активность проявляет CCl_4 (исключение составляет лишь акрилонитрил) [9].

Оказалось, что увеличение концентрации ДАК от 0,5 до 3 масс.% ($0,46 \cdot 10^{-2}$ – $2,86 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в системе приводит не только к возрастанию скорости полимеризации (табл.3), но и к снижению ММ полимера (табл.4), аналогично полимеризации ХП [8].

Таблица 3

Влияние концентрации ДАК на степень превращения ДХБ.
 $[\text{ДХБ}]_0 = 10,0$ масс.%, перхлорэтилен, 65°C.

$[\text{ДАК}]_0$, масс.%	Степень превращения, %						
	Время, мин						
	30	60	120	180	240	300	360
0,5	14	27	48	65	75	82	86
1	18	33	58	73	83	88	90
2	25	40	61	74	83	89	93
3	34	50	75	87	92	93	95

Зависимость $[\eta]$ ПДХБ от концентрации ДАК в системе.
 $[\text{ПДХБ}]_0 = 1,27 \text{ моль/л}$, перхлорэтилен, 65°C .

$[\text{ДАК}]_0 \cdot 10^2, \text{ моль/л}$	$[\eta] \text{ о-ксилол, } 70^\circ\text{C, дл/г}$
0,46	0,35
0,94	0,342
1,90	0,31
2,86	0,252

Порядок полимеризации в CCl_4 по мономеру и инициатору определяли по начальным скоростям: концентрацию мономера варьировали в пределах от 0,65 до 2,45 моль/л, сохраняя постоянной концентрацию инициатора $0,94 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а ДАК — от $0,46 \cdot 10^{-2}$ до $2,86 \cdot 10^{-2}$ моль/л при постоянной $[\text{ПДХБ}]_0 = 1,27$ моль/л. Было найдено, что полимеризации ДХБ в CCl_4 описывается уравнением $V = K[J]^{0,5} \cdot [M]^{1,5}$, что является весьма распространенным случаем при полимеризации мономеров в растворах.

Низкую растворимость ПДХБ Клебанский с сотр. [3] пытались объяснить наличием в полимерной цепи 1,2-звеньев, приводящих при дегидрохлорировании к структурированию. Однако эти данные не согласуются с литературными, согласно которым, ДХБ в радикальных реакциях реагирует исключительно по 1,4-положениям [10]. По-видимому, плохая растворимость ПДХБ связана с сильно регулярной и кристаллической структурой полимера [11]. Действительно, в ПМР спектре ПДХБ имеются только сигналы CH_2 -групп при 2,80 м.д., причем из-за эквивалентности CH_2 -групп расщепление сигнала вследствие взаимодействия не наблюдается (спектрометр "Перкин-Элмер R-32" 90 МГц, CCl_4 , ТМС).

Таким образом, на основании полученных данных найдены оптимальные условия полимеризации ДХБ в растворе: $[\text{ПДХБ}]_0 = 20$ масс.% ($50\text{-}70^\circ\text{C}$ с постепенным повышением), количество инициатора (ДАК) — 1 масс.%, регулятора — 2 масс.%.

Полученный в этих условиях гомополимер ДХБ представляет собой твердый порошкообразный продукт, растворяющийся в ксилоле, CCl_4 , перхлорэтилене, с образованием 2-3% растворов при 40°C . При нагревании до $65\text{-}70^\circ\text{C}$ получают 10-15% растворы, которые можно подвергать дальнейшей модификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Карапетян Н.Г., Клебанский А.Л., Долгопольский И.М.* — Синтетический каучук (под ред. И.В.Гормонова), 2-е перераб. изд., Л. Химия, 1983, с.310.
2. Пат. 900970 (1950), Англия / *E.J. du Pond de Nemours and Co* — С.А., 1951, v.57, p.13947; *Назар Н.К., Бошнякова А.И.* — Тезисы докл. Всесоюзн. научно-техн. совещания, Ереван, 1978, с.88.
3. *Клебанский А.Л., Беленькая А.П., Чевычалова К.К.* — ЖОХ, 1946, т.16, вып.2, с.200; *Клебанский А.Л., Чевычалова К.К.* — ЖОХ, 1950, т.20, вып.6, с.1102.
4. Пат. 2915495 (1959), США / *E.J. du Pond de Nemours and Co* — РЖХ, 1961, 16П 206; Пат. 980522 (1963), Англия / *Charles B.J. Walter B.M.* — РЖХ, 1965, 24С 198П; Пат. 1251538 (1967), ФРГ / *Jurgleit Dr. V.* — РЖХ, 1969, 22С 247П.
5. *Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А.* — Химия эластомеров. 2-е перераб. изд., М., Химия, 1981, 376 с.
6. *Мкрян Г.М., Папазян Н.А., Казарян Р.А., Арсенян Г.Б.* — Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 1965, т.18, №1, с.50.
7. *Геворкян А.В., Карапетян Р.А., Маргарян А.С.* — Научные труды ВНИИ-полимер, вып.1-2, Ереван, Айастан, 1974, с.300.
8. *Восканян Э.С., Гаспарян Л.Э., Гаспарян С.М.* — Арм. хим. ж., 1983, т.36, №7, с.467.
9. *Кирпичников Г.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О.* — Химия и технология синтетических каучуков 2-е перераб. изд., Л., Химия, 1975, с.132.
10. *Бабаян В.О.* — Исследования в области галогенсодержащих 1,3-диеновых соединений. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, 1971 .
11. *Murayama N., Amagi I.* — I. Polym. Sci., 1966, v.4B, p.119.