

Синтез и исследование привитых эластомеров

II. Синтез привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен

В. А. Даниелян и К. М. Шагинян

Синтезирован в растворе и массе и отделен от гомополимеров привитый сополимер полиизобутилен—хлоропрен. Установлено, что процесс протекает в гетерогенных условиях и эффективность прививки повышается с увеличением вязкости реакционной среды. Найдено, что из трех исследованных инициаторов (гидроперекись кумола, перекись бензоила, динитрил азонизомасляной кислоты) при 40°C только первый способен инициировать прививку хлоропрена на полиизобутилен.

Гомополимерный полиизобутилен, как известно, из-за отсутствия двойных связей в цепи, не может вулканизироваться обычными для полидиеновых эластомеров вулканизирующими системами. Это достижимо лишь применением некоторых перекисных и гидроперекисных соединений при высоких температурах по механизму отрыва водорода. Сополимеризация изобутилена с 1—2% дивинила или изопрена (бутилкаучук) позволяет вести вулканизацию с небольшой скоростью, применением серных систем. Бромирование бутил-каучука и применение специальных ускорителей повышает скорость вулканизации.

Привитая сополимеризация полиизобутилена с диеновыми мономерами позволит провести вулканизацию за счет боковых цепей. Описанный в данной работе привитый сополимер полиизобутилен—хлоропрен способен вулканизироваться обычной для полихлоропрена системой $ZnO-MgO$. Полученный эластомер должен сочетать химические и физико-механические свойства составных сополимеров с преобладанием термо-механических свойств основной цепи, полиизобутилена.

В данной работе описывается синтез привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен методом полимеризации хлоропрена в толуольном растворе полиизобутилена и в массе, в присутствии свободно-радикальных инициаторов. При этом из трех применяемых инициаторов—гидроперекись кумола (ГПК), перекись бензоила (ПБ) и динитрил азонизомасляной кислоты (ДНАМК)—в наших экспериментальных условиях эффективным оказался только первый.

Общей особенностью этого синтеза является несовместимость полиизобутилена с полихлоропреном в молекулярном и макромасштабах. Следует указать, что малополярная углеводородная цепь полиизобутилена делает её несовместимой не только с полихлоропреном, но также со многими другими полимерами, в том числе: с полистиролом. Последний случай был подробно изучен [1] при прививке стирола на

полиизобутилен. Как и в нашем случае, несовместимость привела к протеканию процесса в гетерогенных условиях с расслоением реакционной среды и образованию микро- и макрофаз. Это приводит к понижению эффективности прививки вследствие вытеснения части мономера из прививаемой зоны реакции и участия этой доли только в реакции гомополимеризации. Хотя и в зоне прививки создаются благоприятные условия для эффективной реакции прививки (большая концентрация основного полимера), значительная гомополимеризация в области, где отсутствует основной полимер, уменьшает эффективность прививки δ ($\delta = \frac{G_{пр.}}{G_{об.}}$, где $G_{пр.}$ — вес мономера, вступающего в реакцию прививки, $G_{об.}$ — общий вес заполимеризованного мономера [2]).

Так как несовместимость существует и на молекулярном уровне, проведение реакции в очень вязких растворах или в массе, при больших концентрациях основного гомополимера увеличивает δ в большей степени, чем интенсивное перемешивание менее вязких растворов. В вязких средах, затруднение диффузии и, следовательно, расслоение приводит к максимальному контакту мономера с полимером и к увеличению зоны реакции прививки.

Прививка в толуоле при концентрациях полиизобутилена [PIB] = 0,536 моль/л, хлоропрена [C_4H_5Cl] = 2,58 моль/л, гидроперекиси кумола [ГПК] = 1% к хлоропрену, при интенсивном перемешивании (10 час, 30°C) приводит к расслоению на два слоя, верхний — мутный, нижний — прозрачно-желтый.

Разделение слоев и их отдельное фракционное осаждение показало, что верхний слой состоит из полиизобутилена (PIB), привитого сополимера (ПС) и полихлоропрена (ПХ), тогда как в нижнем слое содержатся только два последних полимера.

Элементарные анализы выделенных из слоев гомополимеров (%): PIB — С 85,9, Н 14,00 (вычислено С 85,71, Н 14,3); ПХ — С 54,3, Н 5,9, Cl 40,0 (вычислено С 54,2, Н 5,66, Cl 40,1). Средние результаты элементарных анализов привитого сополимера из верхнего и нижнего слоев (%): С 79,2, Н 12,6, Cl 9,41. В пересчете на полихлоропрен, содержание последнего в привитом сополимере 23,5%. Приведенные данные указывают на почти полную чистоту выделенных фракций гомополимеров.

Для изучения эффекта вязкости реакционной среды при одинаковых концентрациях основного полимера была проведена прививка в массе и в толуольном растворе (табл. 1).

Вычисленные нами эффективности прививки: в растворе $\delta = 0,183$, в массе $\delta = 0,352$. В условиях опыта в массе, где вследствие большей конверсии мономера вязкость больше чем в растворе, наблюдается увеличение δ , хотя и согласно Вексу [3] и Мори и сотр. [2], увеличение концентраций мономера и инициатора должно было привести

Таблица 1

Результаты синтеза привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен в толуоле и в массе ([ПИБ] = 0,536 моль/л, $[C_4H_5Cl]$: в массе 10,8 моль/л, в толуоле 2,58 моль/л, [ГПК] = 1% вес. от хлоропрена, 40°C, 15 час)

Среда реакции	Вес. % фрак- ции			Элементарный состав (%) фракций									Содержание ПХ в ПС (% вес.)	Степень кон- версии хло- прена (% вес.)
	I (ПИБ)	II (ПС)	III (ПХ)	I			II			III				
				С	Н	Cl	С	Н	Cl	С	Н	Cl		
Масса	нет	42,0	58,0	—	—	—	60,4	8,8	30,2	53,4	5,6	40,1	75,0	20,6
Раствор	67,1	8,9	24,0	85,2	13,8	сл.	64,9	11,0	24,3	54,1	5,9	40,0	60,5	8,55

к уменьшению δ . Таким образом, при несовместимости составных гомополимеров проведение прививки в массе увеличивает ее эффективность в значительной степени, по сравнению с прививкой в растворе, вследствие увеличения общей вязкости реакционной среды.

В условиях, указанных в таблице 1, прививка в *n*-гептане привела к нерастворимому в ароматических, алифатических и хлорированных растворителях сшитому продукту (степень конверсии хлоропрена 4,55%).

Для изучения эффекта инициатора была проведена прививка в массе, возбужденная инициаторами разных классов (ГПК, ПБ и ДНАМК) с использованием ПИБ с $[\eta] = 1,85$, $\overline{M}_v = 832000$ и $K' = 0,794$. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты синтеза привитого сополимера полиизобутилен—хлоропрен в массе в присутствии разных инициаторов ($[C_4H_5Cl] = 10,8$, [ПИБ] = 0,536, [ГПК] = 0,066, [ПБ] = [ДНАМК] = 0,033 моль/л, 40°C, 8 час)

Инициатор	Степень конверсии хлоропрена (% вес.)	Вес. % фракций			Содержание ПХ в ПС (% вес.)	Эффект прививки δ
		I (ПИБ)	II (ПС)	III (ПХ)		
ГПК	10,3	21,8	18,0	60,2	88,7 (35,5% Cl)	0,21
ПБ	13,0	18,3	3,9	77,8	13,4 (5,4% Cl)	—
ДНАМК	16,8	13,2	5,9	80,9	66,0 (26,5% Cl)	—

С ПБ в качестве инициатора, в условиях, указанных в таблице 2, в отсутствие ПИБ была поставлена также гомополимеризация хлоропрена. С конверсией 25,5% был получен полихлоропрен с $[\eta] = 1,53$, $\overline{M}_v = 464000$ и $K' = 0,33$.

Смеси полимеров, полученных из опытов таблицы 2, были расфракционированы, и для фракций были определены $[\eta]$, константы

Хэггинса K' (по формуле $\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C + \dots$), а также молекулярные веса гомополимерных фракций. Молекулярные веса ПИБ и ПХ были вычислены соответственно по формулам $[\eta] = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,67}$ (толуол, 20°C) [4] и $[\eta] = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,615}$ (толуол, 20°C [5]. Вискозиметрические данные фракций и молекулярные веса гомополимеров приведены в таблице 3. Прямые зависимости $\frac{\eta_{уд}}{C} = f(C)$ приведены на рисунке 1.

Таблица 3

Вискозиметрические данные и молекулярные веса фракций реакционной смеси ПИБ—хлоропрен (разные инициаторы)

Инициатор	Ф р а к ц и и							
	I			II		III		
	$[\eta]$	k'	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	k'	$[\eta]$	k'	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$
ГПК	1,94	0,675	890	3,46	0,308	1,215	0,33	319
ПБ	2,22	0,625	1087	1,00	0,175	0,78	0,33	155,4
ДНАМК	2,42	0,495	1248	1,04	0,241	1,15	0,25	293

Меньшее значение δ в серии опытов с разными инициаторами, по сравнению с предыдущим опытом в массе ($\delta = 0,21$ и $\delta = 0,325$) в одинаковых концентрационных и температурных условиях, можно объяснить лучшим контактом мономер—полимер во втором случае.

Обсуждение результатов

Из приведенных данных видно, что во всех случаях скорость полимеризации хлоропрена уменьшается в присутствии полиизобутилена. Это можно объяснить тем, что радикалы инициатора участвуют не только в иницировании гомополимеризации, но и взаимодействуют с макромолекулами основного полимера (ПИБ), причем с деградацией иницирующей способности. Подобное уменьшение скорости полимеризации было отмечено и другими авторами [2, 6].

Молекулярные веса гомополимерных ПХ фракций при применении указанных выше инициаторов значительно ниже молекулярного веса полихлоропрена, полученного в отсутствии основного полимера. Это указывает,

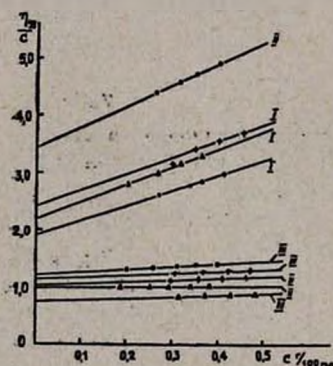


Рис. 1. Зависимости приведенных вязкостей $\eta_{уд}/C$ фракций (I — ПИБ, II — ПС, III — ПХ) от их концентрации C при синтезе с разными инициаторами: $\bullet$ — гидроперекись кумола, Δ — перекись бензоила, $+$ динитрил азоизомасляной кислоты.

по всей вероятности, на протекание реакции деградационной передачи цепи от растущих макрорадикалов полихлоропрена к основному полимеру.

Сравнение вискозиметрических данных средних фракций и, прежде всего, наблюдаемый нами вид осадков при фракционировании доказывают, что прививка инициируется только гидроперекисью купола, тогда как остальные два инициатора приводят лишь к гомополимеризации хлоропрена. Действительно, для второй фракции первого опыта таблицы 3 $[\eta] = 3,46$ (намного выше характеристической вязкости составных гомополимеров). Такое увеличение $[\eta]$ вполне объяснимо образованием звездообразной структуры привитых макромолекул при сильно отличающихся полярностях и несовместимости составных гомополимеров. В случае остальных двух инициаторов, для средних фракций $[\eta] = 1,00$ (ПБ) и $[\eta] = 1,04$ (ДНАМК) меньше тех же параметров гомополимеров. Видимо, эти фракции состоят из осколков деструктированного или частично сольватированного ПИБ [7] и из высокомолекулярной части ПХ, перешедшего частично из третьей фракции во вторую. K' первого опыта (0,308) также больше двух остальных, хотя этот параметр однозначно не доказывает прививку [8].

Суммируя приведенные данные, мы предлагаем механизм прививки, согласно которому из трех изученных инициаторов только ГПК инициирует прививку отрывом метильного водородного атома ПИБ. Этот труднопротекающий акт отрыва метильного водорода нужно приписать очень активным CH_3 радикалам, образующимся по реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^\cdot \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{CH}_3^\cdot$ [9]. Менее активные бензоатные, фенильные и $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ радикалы, а также аллильные концы полихлоропреновых макрорадикалов отрывают только более подвижные метиленовые водороды, которые приводят к астабилизации основной цепи, и скорее—к вторичным реакциям (разрыв цепи), чем к прививке. Увеличение молекулярного веса основного полимера после реакции, по-видимому, нужно объяснить именно этими вторичными реакциями [10].

Экспериментальная часть

Полиизобутилен, подвергаемый прививке, промышленный образец марки П-80, экстрагирован ацетоном в аппарате Сокслета, растворен в толуоле и переосажден ацетоном. Хлоропрен дважды ректифицирован, причем, после первой ректификации высушен CaCl_2 или MgSO_4 ($t_{\text{кип.}}$ 56,2°C при 682 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4582, d_4^{20} 0,9583).

Прививку в растворе проводили в термостатированной трехгорлой колбе, снабженной термометром и мешалкой, под непрерывным током чистого азота. В массе прививка проводилась в ампулах со шлифом, в атмосфере азота. Фракционное осаждение проводилось в

термостатированной ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) трехгорлой грушевидной колбе, снабженной мешалкой, термометром и бюреткой для добавления осадителя. Фракции были высушены до постоянного веса, при температуре не выше 50°C .

Разделение ПС от гомополимеров было осуществлено фракционным осаждением смеси полимеров ацетоном из 1%-ного толуольного

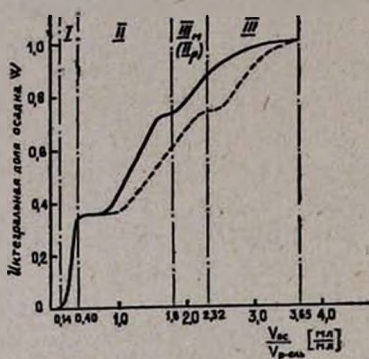


Рис. 2. Кривая фракционного осаждения системы ПИБ (I) + ПС (II) + ПХ (III) при синтезе: — в массе, --- в растворе.

раствора при 22°C . В первой фракции осаждали ПИБ от $\gamma_1 = 0,14$ до $\gamma_2 = 0,40$ ($\gamma = \frac{V_{\text{ос}}}{V_{\text{р-ель}}}$, где $V_{\text{ос}}$ и $V_{\text{р-ель}}$ — соответственно объемы осадителя и растворителя). В третьей фракции

осаждали ПХ в интервалах $\gamma_1 = 2,32$ до $\gamma_2 = 3,65$ (прививка в растворе) и $\gamma_1 = 1,80$ до $\gamma_2 = 3,65$ (прививка в массе). Привитый сополимер, обладающий средней растворимостью, осаждался между указанными областями гомополимеров. Кривая фракционного осаждения изученной системы приведена на рисунке 2.

Для вискозиметрирования был использован вискозиметр типа Уббелоде, позволяющий производить разбавления непосредственно в нем.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 31 VII 1965.

ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ԷԼԱՍՏՈՍԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՇԵՍԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

II. Պոլիիզոբուտիլեն—քլորապրեն պատվաստված համատեղ պոլիմերի սինթեզ

Վ. Հ. Դանիելյան և Կ. Մ. Շահինյան

Ա Մ Ի Ն Ֆ Ո Ւ Մ

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է ազատ-ռադիկալային հարուցման եղանակով, պոլիիզոբուտիլենի ներկայությամբ, տոլուոլային լուծույթում և զանգվածում 40°C -ում քլորապրենի պոլիմերացմամբ պոլիիզոբուտիլեն—քլորապրեն պատվաստված համատեղ պոլիմերների սինթեզը:

Տոլուոլ—ացետոն զուգով կոտորակային նստեցմամբ և վիսկոզիմետրական ավալների հիման վրա որոշված է, որ օգտագործված երեք հարուցիչներից (կումոլի հիդրոպերօքսիդ, բենզոիլ պերօքսիդ և ազոբիզոկարբաթիլիդինիտրիլ), միայն առաջինն է ընդունակ հարուցելու պատվաստումը:

Որոշված է նաև, որ պատվաստման ռեակցիան ընթանում է հետերոգեն պայմաններում, ռեակցիոն խառնուրդի շերտավորմամբ, և որ պատվաստման էֆեկտիվությունը մեծանում է ռեակցիոն խառնուրդի սկզբնական մածուցիկության մեծացմամբ: Բերված տվյալների, ինչպես նաև կոտորակային նոսեցմամբ ռեակցիոն խառնուրդից անջատված, ռեակցիայի մեջ չմտած պոլիիզոբուտիլենի և առաջացած պոլիբլորապրենի վիսկոզիմետրական եղանակով որոշված մոլեկուլային կշիռների հիման վրա առաջարկված է պատվաստման ռեակցիայի մեխանիզմ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Sebban-Danon, J. chim. phys., 58, 246, 263 (1961).
2. I. Mori, I. Minoura, M. Imoto, Makromol. Chem., 24, 205 (1957).
3. J. F. Voeks, J. Pol. Sci., 18, 123 (1955).
4. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., 53, 197 (1949).
5. R. L. Scott, W. C. Carter, M. Magat, J. Am. Chem. Soc., 71, 220 (1949); *Rubber, Chem. and Technol.*, 22, 660 (1949).
6. M. Lazâr, J. Pavlinec, J. Pol. Sci., A2, № 7, 3197 (1964).
7. Л. М. Романов, Б. А. Долгоплюск, Б. А. Ерусалимский, ДАН СССР, 105, 298 (1955); Р. Радо, Д. Шимункова, Высокомол. соед., 3, 1277 (1961).
8. J. M. Manson, L. H. Cragg, Can. J. Chem., 36, 858 (1957); J. Pol. Sci., 33, 193 (1958).
9. M. S. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 16, 113 (1951).
10. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Усп. хим., 32, 305 (1963).