

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1963

678.76

КАРБОЦЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XLVI. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3 В ЭМУЛЬСИИ*Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников*

Ранее было показано [1—3], что 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 полимеризуется в блоке по радикальному механизму с образованием полимеров, молекулярный вес которых, как правило, не превышает 70 000 [3].

Продолжая исследование полимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, мы предприняли более подробное изучение полимеризации этого мономера в эмульсии. Результаты этого исследования излагаются в настоящей статье.

С целью изучения влияния различных факторов (соотношение фаз, природа инициатора, его концентрация, температура реакции, продолжительность процесса, концентрация эмульгатора) было проведено несколько серий опытов, в которых полимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 проводили в запаянных вакуумированных ампулах.

В первой серии опытов исследовали влияние природы инициатора. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что из применявшихся инициаторов наименее активным в выбранных условиях является перекись бензоила. В этом случае полимер получается с относительно небольшим выходом и с наименьшей характеристической вязкостью. В остальных случаях как выход полимеров, так и их характеристическая вязкость практически одинаковы.

Таблица 1

Влияние природы инициатора на полимеризацию
1,1,2-трихлорбутадиена-1,3

Вода—180 вес. ч., мономер—100 вес. ч., инициатор—0,3 вес. ч., эмульгатор—5 вес. ч., температура 50°, продолжительность реакции—10 час)

Инициатор	Выход, %	Характеристическая вязкость (бензол, 25°), д/г
Перекись бензоила	51,5	1,5
Динитрил азоизомасляной кислоты	99,8	3,3
Персульфат калия	96,0	3,4
Персульфат аммония	96,5	3,2

Изучение влияния других факторов на полимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 проводили в присутствии персульфата калия. При исследовании влияния концентрации инициатора полимеризацию проводили при следующих условиях: вода — 180 вес. ч., мономер — 100 вес. ч., эмульгатор — 5 вес. ч., температура 50°, продолжительность реакции 10 час. Концентрация персульфата калия изменялась от 0,05 до 0,4 мол. % от мономера. На рис. 1, а и 2, а показана зависимость выхода и характеристической вязкости политрихлорбутадиена от концентрации инициа-

тора. Из рис. 1, а видно, что с увеличением концентрации инициатора выход полимера растет до определенного предела (0,17 мол. %) и дальнейшее увеличение концентрации персульфата калия приводит к уменьшению выхода полимера. Характеристическая вязкость политрихлорбутадиена с увеличением концентрации инициатора сначала также возрастает и достигает максимальной величины равной 4,5 дл/г при концентрации

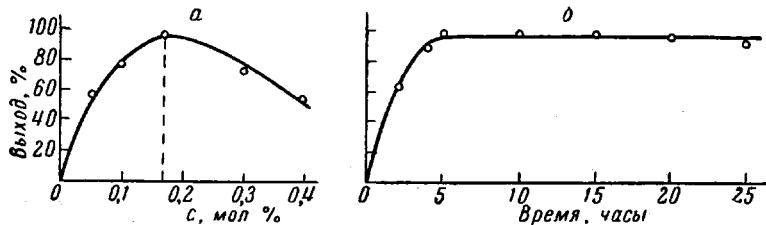


Рис. 1. Зависимость выхода полимера: а — от концентрации инициатора, б — от продолжительности реакции

персульфата калия 0,17 мол. % от мономера; при более высокой концентрации инициатора характеристическая вязкость резко падает. Аналогичная картина зависимости характеристической вязкости политрихлорбутадиена от концентрации инициатора (перекись бензоила) наблюдалась нами при изучении полимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в блоке [3]. Очевидно, что, так же,

Таблица 2

Влияние температуры реакции на полимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3
(Вода—180 вес. ч., мономер—100 вес. ч., эмульгатор—5 вес. ч., пересульфат калия—0,17 мол. %, продолжительность реакции—20 час.)

Температура, °C	Выход полимера, %	Характеристич. вязкость (бензол, 25°), дл/г
20	83,6	4,1
35	87,5	2,1
50	97,5	3,6
70	86,0	3,8

вия с кислородом и другими примесями, присутствующими в реакционной смеси, что приводит к образованию полимеров низкого молекулярного

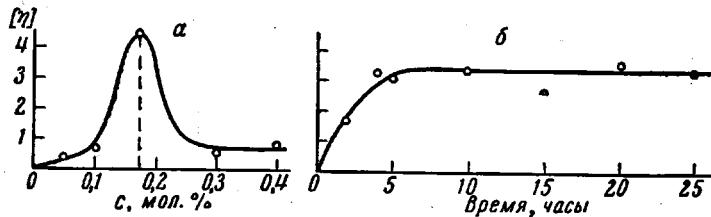


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости полимера:
а — от концентрации инициатора, б — от продолжительности реакции

веса. Как только концентрация растущих радикалов превысит концентрацию агентов, обрывающих цепь, молекулярный вес политрихлорбутадиена резко возрастает.

Из табл. 2 видно, что уже при 20° образуется полимер с большим выходом (83,6%). Максимальный выход полимера (97,5%) получен при проведении полимеризации при 50° , что, очевидно, связано с наилучшими температурными условиями для распада инициатора. При всех выбранных температурах получены полимеры с большими характеристическими вязкостями; наибольшее значение характеристической вязкости, как и следовало ожидать, получено при наименьшей температуре.

Влияние продолжительности реакции изучали при проведении полимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в следующих условиях: вода — 180 вес. ч., мономер — 100 вес. ч., эмульгатор — 5 вес. ч., персульфата калия — 0,17 мол. % от мономера, температура 50° .

На рис. 1, б приведена зависимость выхода полимера от продолжительности реакции. Из этого рисунка видно, что выход полимера уже через 2 часа достигает значительной величины (62%); при дальнейшем увеличении продолжительности реакции выход полимера возрастает и в дальнейшем остается практически постоянным (около 97%).

На рис. 2, б приведена зависимость характеристической вязкости политрихлорбутадиена от продолжительности реакции. Как видно из рисунка, характеристическая вязкость полимера с увеличением продолжительности полимеризации быстро возрастает. Через 4 часа характеристическая вязкость достигает величины порядка 3,3 дл/г и в дальнейшем с ростом продолжительности реакции не изменяется.

Такой характер зависимости характеристической вязкости политрихлорбутадиена от продолжительности реакции, очевидно, определяется влиянием остатков кислорода и других примесей, находящихся в реакционной смеси. В ходе полимеризации, по мере исчерпывания примесей, через некоторое время (~ 4 часа) устанавливается стационарный режим полимеризации, что и определяет постоянство характеристических вязкостей образующихся полимеров.

Результаты исследования влияния соотношения фаз вода : масло на полимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что увеличение соотношения водной и масляной фаз до 3 : 1 несколько снижает выход полимера. Наибольший выход политрихлорбутадиена получен при соотношении фаз, равном 1,8 : 1. Характеристические вязкости полимеров с увеличением количества водной фазы непрерывно уменьшаются, снижаясь с 4,9 при соотношении фаз 1 : 1 до 2 при соотношении фаз 3 : 1, что, очевидно, связано с увеличением содержания кислорода в реакционной смеси, вносимого с водой и являющегося агентом, обрывающим цепь.

Увеличением содержания кислорода в реакционной смеси объясняется и понижение выхода политрихлорбутадиена с увеличением соотношения «вода : масло», так как при этом общая скорость процесса уменьшается.

Исследование влияния изменения количества эмульгатора на полимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 показало, что при увеличении количества эмульгатора от 1 вес. ч. до 9 вес. ч. на 100 вес. ч. мономера выход полимера остается практически постоянным, порядка 95—97%; характеристическая вязкость полимеров с увеличением концентрации эмульгатора несколько возрастает.

На основании результатов проведенного изучения влияния различных факторов на характер полимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 были

Таблица 3
Влияние соотношения фаз
вода:масло на полимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3
(Персульфат калия—0,17 мол. % от мономера, мономер—100 вес. ч., эмульгатор—5 вес. ч., температура реакции 50° , продолжительность реакции 10 час.)

Вода : масло	Выход, %	Характеристическая вязкость (бензол, 25°), дл/г
1,0 : 1	95,5	4,9
1,8 : 1	96,0	3,4
2,5 : 1	93,0	3,2
3,0 : 1	89,0	2,0

выбраны оптимальные условия проведения полимеризации в эмульсии и полученный в этих условиях полимер был подробно исследован. Полимеризацию проводили при следующих условиях: соотношение водной и масляной фаз 1,8:1, концентрации персульфата калия 0,17 мол. % от мономера, концентрации эмульгатора 2,7 вес. % от воды, температура 50°, продолжительность реакции 10 час.

В этих условиях политрихлорбутадиен получили с выходом 95,2% и характеристической вязкостью, равной 4,5 дм³/г, что соответствует молекулярному весу, измеренному методом светорассеяния, равному 3 400 000. При проведении полимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в оптимальных условиях в блоке полимеры получаются с выходом 99,9% и характеристикой вязкостью, равной 0,43, что соответствует молекулярному весу 70 000 [3].

Исследование свойств высокомолекулярного политрихлорбутадиена, полученного в эмульсии, показало, что он по своим свойствам мало отличается от полимера, полученного в блоке и описанного нами ранее [1—3].

На рис. 3 приведены кинетические кривые набухания блочного и эмульсионного полимеров в бензине. Из рисунка видно, что кривая набухания полученного в эмульсии, идет более круто вверх, чем это наблюдается у блочного полимера. Очевидно, это связано с большим разветвлением цепей у полимеров большего молекулярного веса.

Рис. 3. Кинетика набухания политрихлорбутадиена в бензине:
1 — блочный полимер; 2 — эмульсионный полимер

Кинетика набухания политрихлорбутадиена, полученного в эмульсии, показывает, что набухание происходит быстрее, чем у блочного полимера. Это связано с тем, что блочный полимер имеет меньшую степень разветвления, чем эмульсионный полимер.

Исследование влияния молекулярного веса на термомеханические свойства политрихлорбутадиена показало, что температура размягчения не зависит от молекулярного веса и равна ~ 50°, но молекулярный вес полимера оказывает влияние на поведение политрихлорбутадиена выше температуры размягчения, сдвигая температуру текучести в область более высоких температур [1].

Из изложенного выше видно, что 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 при полимеризации в эмульсии образует полимеры с молекулярными весами, на порядок превышающими молекулярные веса полимеров, полученных в блоке.

Выводы

1. Изучено влияние природы инициатора, концентрации его, температуры и продолжительности реакции, соотношения водной и масляной фаз, концентрации эмульгатора на полимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в эмульсии.

2. Показан характер зависимости выхода и характеристической вязкости полимера от влияния указанных выше факторов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, В. А. Ершова, Высокомолек. соед., 2, 1266, 1960.
- Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, В. А. Ершова, В. Б. Бондарев, Высокомолек. соед., 4, 743, 1962.
- Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 487, 1963.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XLVI. THE INFLUENCE
OF VARIOUS FACTORS ON THE EMULSION POLYMERIZATION
OF 1,1,2-TRICHLOROBUTA-1,3-DIENE

T. A. Soboleva, A. P. Suprun, H. S. Kolesnikov

S u m m a r y

The influence of various factors on the emulsion polymerization of 1,1,2-trichlorobuta-1,3-diene has been investigated. A study was made of the ratio of phases, nature and concentration of initiator, reaction temperature, reaction time and emulsifier concentration in relation to the yield and molecular weight of the resultant polymers. Optimal conditions were found for the reaction. The properties of the polymer are described. It has been shown that emulsion polymerization of 1,1,2-trichlorobuta-1,3-diene leads to products with molecular weights by an order of magnitude higher than those obtained in bulk.