

УДК 66.095.26+678.743

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ ПАРЫ МОНОМЕРОВ
2-ХЛОРБУТАДИЕН-1,3—2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕН-1,3
И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ИХ СОПОЛИМЕРОВ

Н. Г. Карпетян, И. С. Бошняков, А. С. Маргарян

2,3-Дихлорбутадиен-1,3, как мономер, в последнее время привлекает внимание исследователей благодаря тому, что сополимеры его с 2-хлорбутадиеном-1,3 (хлоропреном) обладают рядом ценных свойств.

Некоторые из этих сополимеров, по-видимому, в скором времени будут выпускаться в промышленном масштабе. Поэтому представлялось интересным изучение сравнительной реакционной способности указанной выше пары мономеров при сополимеризации.

В литературе данные об относительной активности для хлоропрена (ХП) и 2,3-дихлорбутадиена-1,3 (ДХБ) отсутствуют.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию ХП и ДХБ проводили в водной эмульсии с применением в качестве эмульгатора смеси резината и додецилсульфата натрия. Инициатором полимеризации являлся персульфат калия. Все операции проводили в атмосфере аргона. Конверсию мономеров определяли по удельному весу латекса, замеряемого ареометром с ценой деления 0,001 г/см³. Мономеры перед полимеризацией перегоняли в вакууме; они обладали следующими свойствами: ХП — d_4^{20} 0,9570; n_D^{20} 1,4586; ДХБ — d_4^{20} 1,1810; n_D^{20} 1,4881.

Полимеризацию проводили при $40 \pm 1^\circ$. Соотношение мономеров в исходной эмульсии варьировалось в пределах 1 : 0—0 : 1.

Для расчета относительных активностей мономеров определяли состав сополимера при различной степени превращения мономеров в полимер и различном соотношении мономеров в исходной эмульсии. О составе сополимера судили по содержанию в нем хлора, определяемого по методу Карюса.

Расчет относительных активностей (констант сополимеризации) производили по интегральному уравнению Майо и Льюиса [1]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Средние значения r_1 и r_2 были найдены графическим путем и равнялись соответственно: $r_1 = 0,335 \pm 0,055$ (ХП), $r_2 = 2,15 \pm 0,25$ (ДХБ).

Из значения этих констант следует, что ДХБ гораздо более активен, чем ХП по отношению к обоим типам полимерных радикалов; дихлорбутадиеновый радикал реагирует со своим мономером в 2,15 раза активнее, чем с мономером ХП. Хлоропреновый же радикал со своим мономером реагирует в 3 раза менее активно, чем с ДХБ. Поэтому сополимер в начальной стадии процесса будет обогащен ДХБ в отличие от исходной смеси мономеров.

Вследствие меньшей активности ХП по сравнению с ДХБ, последний в процессе сополимеризации расходуется быстрее, чем ХП. Этим ДХБ выгодно отличается от таких мономеров, как стирол или акрилонитрил, большая часть которых (~70%) остается в свободном виде по окончании процесса сополимеризации с ХП в связи с низкой относительной активностью этих мономеров по отношению к последнему.

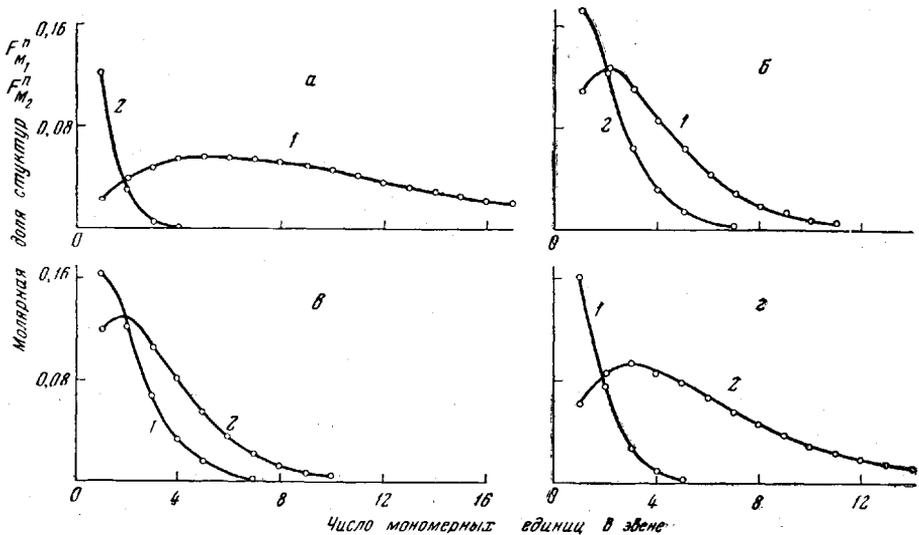
На основании найденных констант сополимеризации была рассчитана вероятность образования в макромолекулах связей $M_1 - M_1$, $M_1 - M_2$ и $M_2 - M_2$, которые обуславливаются удельным весом соответствующей элементарной реакции в общей скорости процесса роста макромолекулы [2].

Таблица 1

Относительные активности XII (M_1) и ДХБ (M_2)

Содержание мономеров в исходной эмульсии, мол. доли		Глубина полимеризации, %	Мол. доля незаполимеризовавшихся мономеров		P	Относительные активности мономеров (координаты кривой)	
M_1^0	M_2^0		M_1	M_2		r_1	r_2
0,8	0,2	25	0,645	0,105	-2	0,294	2,414
					-4	0,372	3,51
					-5	0,398	4,01
0,5	0,5	50	0,317	0,183	-1	0,216	1,784
					-2	0,42	2,16
					-3	0,572	2,28
0,75	0,25	55	0,409	0,041	-1	0,257	1,743
					-2	0,301	2,398
					-3	0,347	2,966
0,667	0,333	30	0,52	0,180	-1	0,282	1,718
					-2	0,375	2,25
					-3	0,446	2,63
0,25	0,75	50	0,174	0,326	-2	0,335	2,33
					-3	0,505	2,475
					-4	0,605	2,58
					-4	0,605	2,58

Расчет вероятности образования этих связей производился по приближенным уравнениям, предложенным Абкиным и Медведевым [3, 4] для систем с различным соотношением мономеров в исходной эмульсии при степени превращения хлоропрена в полимер, равной 50%.



Распределение звеньев в макромолекуле сополимера при молярном соотношении XII: ДХБ: а — 92,5 : 7,5, б — 76,5 : 23,5, в — 58,2 : 41,8, г — 41,6 : 58,4 :

1 — хлоропрен (M_1); 2 — 2,3-дихлорбутадиен-1,3 (M_2)

Результаты расчетов, представленные в виде графиков на рисунке, а—г, показывают, что при малом содержании ДХБ дихлорбутадиеновые звенья в макромолекулах состоят преимущественно из одной мономерной единицы, тогда как хлоропреновые звенья состоят из нескольких мономерных единиц. При увеличении дозировки ДХБ количество дихлорбутадиеновых единиц в звене резко увеличивается.

Некоторые свойства сополимеров XII с ДХБ. В зависимости от соотношения мономеров в исходной смеси мономеров получаемые сополимеры по своим свойствам могут представлять собой как эластомеры, так и пластики.

Таблица 2

Свойства сополимеров XII с ДХБ, полученных при различном соотношении мономеров в исходной эмульсии

Содержание ДХБ в исходной смеси мономеров, вес. %	Физико-механические показатели вулканизатов ненаполненной смеси				Набухаемость в смеси бензин-бензол (3:1), вес. %	Огнестойкость, сек.	Температура хрупкости, °С	Диэлектрические показатели		Примечания
	Пластичность по Карреру	прочность на разрыв, кг/см ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %				ρ о.м. см	tg δ	
0	0,67	200	900	16	75	Сгорают полностью	-38	$7 \cdot 10^{11}$	0,032	Степень превращения мономеров в полимер составляла ~ 100%
5	0,68	210	890	16	72	То же	-36	$4 \cdot 10^{12}$	0,011	
10	0,67	200	880	15	70	30	-36	$4 \cdot 10^{12}$	0,012	
20	0,69	195	850	13	68	10	-31	$5 \cdot 10^{12}$	0,013	
30	0,67	170	840	12	68	3	-27	$2 \cdot 10^{13}$	0,013	
40	0,66	163	840	12	67	3	-23	$3 \cdot 10^{13}$	0,014	Соотношение звеньев мономеров в полимере соответствует соотношению их в исходной эмульсии
50	0,67	152	820	12	66	1	-20	$5,9 \cdot 10^{13}$	0,027	
60	Определить не удается				66	1	-14	$6,2 \cdot 10^{13}$	0,030	
70	То же				57	0	-5	$8,3 \cdot 10^{13}$	0,033	
80	То же				26	0	+5	$5,3 \cdot 10^{14}$	0,033	

Как показывают данные табл. 2, повышение содержания звеньев ДХБ в сополимере приводит к понижению морозостойкости и физико-механических показателей и повышению огнестойкости и бензомастостойкости. Повышение огнестойкости обуславливается в этом случае увеличением содержания хлора в сополимере.

Особенно интересным свойством сополимеров XII с ДХБ являются повышенные, по сравнению с полихлоропреном, диэлектрические показатели: удельное электрическое сопротивление (ρ_v) и тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ).

Благодаря этим показателям сополимеры XII с ДХБ представляют собой перспективный материал для применения в кабельной промышленности в качестве покрытий, совмещающих в себе изоляционные свойства с защитными.

Выводы

1. Рассчитаны константы сополимеризации для пары мономеров 2-хлорбутадие-1,3 и 2,3-дихлорбутадие-1,3.
2. Описаны свойства сополимеров 2-хлорбутадие-1,3 с 2,3-дихлорбутадие-1,3.

Всесоюзный институт полимерных
продуктов

Поступила в редакцию
4 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Mayo, M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
2. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
3. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
4. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Тр. III конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1948.

**THE RELATIVE MONOMER REACTIVITIES OF 2-CHLOROBUTA-1,3-DIENE
AND 2,3-DICHLOROBUTA-1,3-DIENE AND SOME PROPERTIES
OF THEIR COPOLYMERS**

N. G. Karapetyan, I. S. Boshnyakov, A. S. Margaryan

S u m m a r y

The monomer reactivity ratios of 2-chlorobuta-1,3-diene and 2,3-dichlorobuta-1,3-diene are 0.335 ± 0.055 and 2.15 ± 0.25 , respectively. Depending on the monomer ratios of the initial emulsion the resultant copolymers may be ether elastomers or plastics. The copolymers are have high benzine and oil resistance and excellent dielectric properties and flame resistance. They are intended for use in the wire industry as coatings combining both insulating and protective properties.
