

ЛИТЕРАТУРА

1. Пучкова Н. Г., Некрасов А. В., Развадовский Е. Ф., Эльцефон Б. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1281.
2. Nasrallah E. T. Polymer, 1978, v. 19, № 12, p. 1445.
3. Tamami B., Boshehri R. Polymer, 1978, v. 19, № 5, p. 542.
4. Гусев В. В., Воронцов Е. Д., Панов В. П., Дубровин В. И., Геоздецкий А. Н., Евдаков В. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 553.
5. Gregson J., Holt P. F. Makromolek. Chem., 1969, B, 128, S. 193.
6. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, № 1, p. 137.
7. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solution. N. Y.: Harper and Row, 1971, p. 373.
8. Boyes A. G., Strauss V. P. J. Polymer Sci., 1956, v. 22, p. 463.
9. Цеетков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 286.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23.VIII.1983

УДК 541.64:542.944

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ СМЕСИ ПОЛИИЗОПРЕНА И ПОЛИБУТАДИЕНА

*Трошке Ю., Билалов Я. М., Мамедов Ф. В.,
Ибрагимов А. Д.*

Хлоркаучук и хлоркаучукподобные продукты широко применяют в качестве лакокрасочных материалов, устойчивых в агрессивных условиях. Особый интерес представляют его низкомолекулярные продукты хлорирования, которые позволяют получать высоконаполненные лаки и краски.

В ГДР разработан метод хлорирования смеси высокомолекулярного и низкомолекулярного (полибутадиенового) каучуков для получения хлорированных продуктов типа «хлорофан» [1].

Цель настоящей работы — изучение особенностей реакции хлорирования смеси бутадиенового и изопренового каучуков в присутствии инициатора радикального типа, а также замена натурального каучука синтетическим.

Хлорирование исследовали на установке, представленной на рис. 1. Исходные эластомеры растворяли в CCl_4 (общая концентрация 3 вес.%) при 60° в течение 7 ч. Реакционную смесь вводили в колонку 7, температуру которой поддерживали с помощью термостата на постоянном уровне в течение всего процесса. Газообразный хлор подавали непрерывно в количестве 16 г Cl_2 мин на 200 г раствора. Хлорирование проводили до получения желаемого продукта, который осаждали кипящей водой, промывали несколько раз до исчезновения следов Cl_2 и HCl и сушили до постоянного веса.

Содержание хлора определяли методом сжигания образцов хлорированных эластомеров в потоке кислорода. Вязкость хлорированных каучуков определяли в стандартных условиях на приборе Хеплера [2].

В качестве высокомолекулярного компонента полимерной смеси, подвергаемой хлорированию, использовали изопреновый каучук СКИ-3С (ГОСТ 52320-8), а в качестве низкомолекулярного компонента — полибутадиеновый каучук «Сконамолл» ГДР [3].

Инициатором радикального типа служило диазосоединение АП (ГДР) [4].

Закономерности хлорирования смеси СКИ-3С и ПБ (весовое соотношение 1:1) изучали при концентрации 3 вес.% исходных веществ в растворе в CCl_4 при $30-70^\circ$ без инициатора.

Как видно из рис. 2, с повышением температуры хлорирования резко возрастает вязкостной максимум, который соответствует содержанию хлора в хлорируемых продуктах 30–50 вес.%, что согласуется с лит. данными

ми [5–11]. Продукт с содержанием хлора до 20 вес.% имеет желто-коричневый цвет, эластичен. При содержании хлора от 20 до 50 вес.% ОН становится темно-коричневым, жестким и частично нерастворимым. При

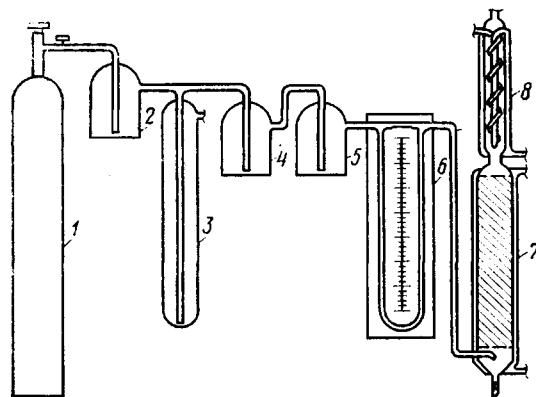


Рис. 1. Лабораторная установка хлорирования:
1 – баллон хлора, 2, 5 – промежуточные склянки,
3 – моностат, 4 – промывная склянка с
концентрированной серной кислотой, 6 – рео-
метр, 7 – стеклянная колонка, заполненная
стеклянными кольцами ($d = l = 5$ мм), с водя-
ной рубашкой, 8 – обратный холодильник

большем содержании хлора (~60 вес.%) конечный продукт осаждается в виде белого порошка.

Учитывая, что процесс хлорирования экзотермичен, дальнейшие исследования проводили при температуре, близкой к т. кип. растворителя (70°).

В ходе исследования было установлено, что на деструктивные процессы при растворении и хлорировании каучуков влияет не только температура, но и концентрация, и порядок ввода инициатора в реакционную смесь.

Данные рис. 3 показывают, что максимальный эффект деструкции при участии инициатора наблюдается при растворении исходных эластомеров (кривая 4).

Деструктивное действие АП на изопреновый и бутадиеновый каучуки

Каучук	Удельная вязкость каучуков при концентрации АП, вес.%							
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
СКИ-ЗС	4,6	4,1	3,6	3,1	2,8	2,6	2,6	2,5
ПБ	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,06	0,06	0,07

Влияние АП на отдельные каучуки видно из таблицы, где приведены вязкостные характеристики растворов СКИ-ЗС и ПБ в CCl_4 с концентрацией 1,5 вес.%. Инициатор действует в основном на высокомолекулярный СКИ-ЗС. Деструктивные явления у низкомолекулярного ПБ практически не наблюдаются.

Введение АП на стадии растворения полимерной смеси приводит к последовательным деструкционным процессам: сначала под влиянием инициатора, а затем под действием хлора. Совместная деструкция за счет АП и хлора происходит, если АП вводить в смесь и после растворения. При этом суммарный эффект параллельного действия меньше, чем в первом случае.

Механизм хлорирования смеси изопренового и бутадиенового каучу-

ков в растворе характеризуется параллельными реакциями присоединения, замещения, а на определенном уровне хлорирования образуются и разрушаются циклические и спицетые соединения [9–11].

Определяющим фактором во всех этих реакциях является скорость передачи растворенного хлора на полимерную цепь диффузией. Таким

Рис. 2. Влияние температуры на хлорирование: 1 – чистый ПБ, 70°; 2–4 – смесь СКИ-3С : ПБ = 1 : 1 температура 30 (2), 50 (3) и 70° (4); 5 – чистый СКИ-3С, 70°

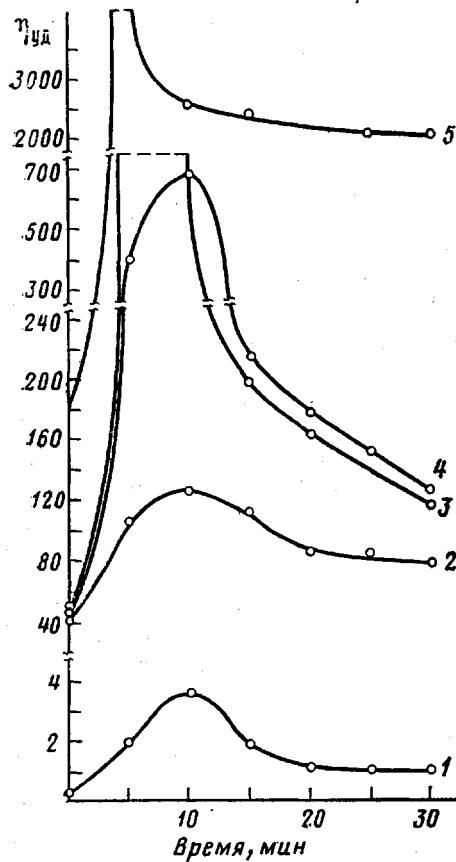


Рис. 2

Рис. 3. Влияние порядка введения и концентрации АП на вязкость раствора смеси каучуков. 1, 2, 4 – вязкость хлорированной смеси СКИ-3С : ПБ = 1 : 1 (1 – АП вводили после растворения (перемешивание 5 ч), 2 – часть АП растворяли совместно с исходным продуктом (перемешивание 7 ч) и часть после его растворения (перемешивание 5 ч), 4 – АП растворяли совместно с исходным продуктом (перемешивание 7 ч)); 3, 5 – вязкость нехлорированного раствора смеси (3 – растворение без инициатора (7 ч) и дальнейшее перемешивание раствора с введенным инициатором (5 мин), 5 – растворение в присутствии АП (7 ч))

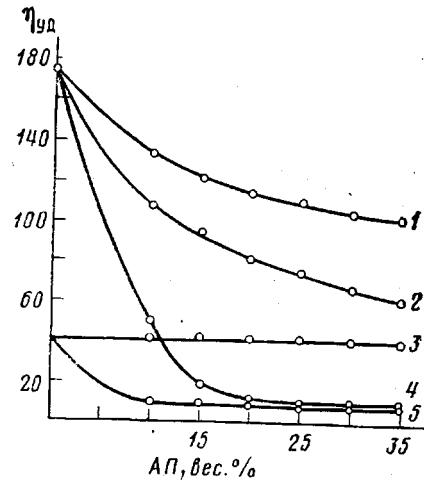


Рис. 3

образом, вязкостные особенности хлорирования эластомерной смеси сильно влияют на скорость накопления хлора в каучуках.

Сравнение полученных экспериментальных данных с теоретическими с учетом реакции замещения и присоединения на отдельно взятых каучуках показывает понижающее действие циклизации и спшивания в промежуточных стадиях на скорость реакции [6] (рис. 4).

Результаты исследований, приведенные на рис. 4, показывают, что скорость хлорирования низкомолекулярного ПБ выше, чем у СКИ-3С. Это связано с увеличением скорости диффузии хлора и с уменьшением вязкости, что подтверждается кривыми рис. 5.

Из рис. 5 видно, что наибольшее значение скорости достигается при концентрации инициатора 1 вес. % в начальной стадии хлорирования.

Для получения целевого продукта низкой конечной вязкости наряду с использованием АП можно увеличить содержание ПБ в исходной смеси

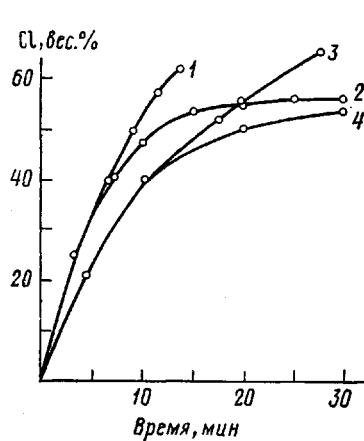


Рис. 4

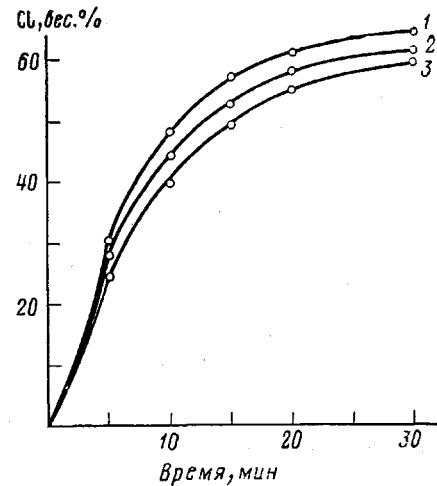


Рис. 6

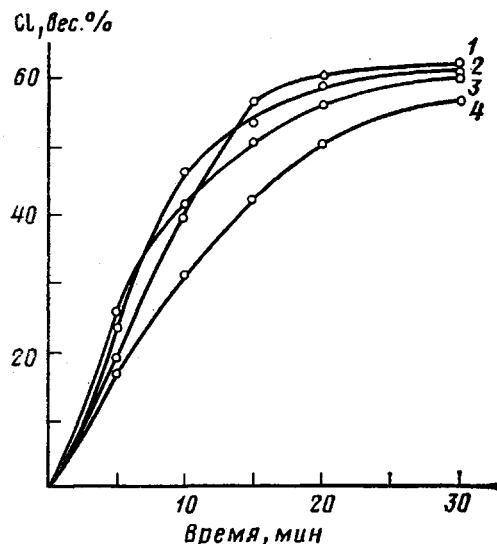


Рис. 5

Рис. 4. Сравнение практических (1, 3) и расчетных данных (2, 4) хлорирования изопренового (1, 2) и бутадиевого каучука (3, 4)

Рис. 5. Влияние на процесс хлорирования количества АП, введенного на стадии растворения каучуков:
1 – 1, 2 – 2, 3 – 1,5 вес.% АП, 4 – без инициатора

Рис. 6. Влияние соотношения исходных каучуков на хлорирование под действием АП. Весовое отношение СКИ-3С : ПБ = 1 : 11 (1), 1 : 4 (2) и 1 : 1 (3)

каучуков. При этом повышаются скорость диффузии и хлорирования, что видно из рис. 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner Z., Müller J., Lindemann R. DDR-P 77069. AT. 02.10.1969.
 2. TGL 29202 Viskositmetrie, Bestimmung der Viskosität mit dem Kugelfallviskometer nach Höppler.
 3. TGL 7016 Synthetischer Kautschuk, Plastikator 32 und 32 GF, verbindl. ab 01.06.1978.
 4. TGL 8212 Plasthilfsmittel verbindl. ab 01.10.1967.
 5. Hercules Powder Company US-P 518335 AT.: 27.06.1955.
 6. Parker H. E. Chem. Technol., 1953, № 9, S. 5526.
 7. Baxter J. P. Chem. and Industry, 1936, № 5, S. 410.
 8. D'Janni J. D., Naples F. J., Marsh J. W., Zarney J. L. Ind. and Engng Chem., 1946, v. 38, p. 1174.
 9. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1981, с. 376.
 10. Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979, с. 232.
 11. Химические реакции полимеров / Под ред. Феттеса Е. М.: Мир, 1967, с. 503.
- Химкомбинат Буна
ФЕБ Аммендорфер Пластверк
ГДР, г. Галле

Поступила в редакцию
25.VIII.1983