

УДК 541.64.547.321

## ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,1,2-ТРИФТОРБУТАДИЕНА-1,3 С ИЗОПРЕНОМ, ИНИЦИИРУЕМАЯ ХЕЛАТАМИ ОРГАНОКОБАЛЬТА(III)<sup>1</sup>

© 1996 г. Е. В. Рогова, М. С. Царькова, И. А. Грицкова

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 29.03.95 г.

Изучена эмульсионная сополимеризация 1,1,2-трифторбутадиена-1,3 с изопреном в присутствии в качестве инициаторов хелатов органокобальта(III). Изучен состав сополимеров и рассчитаны константы сополимеризации, свидетельствующие о наличии тенденции к чередованию звеньев в полимерной цепи. Показано, что при содержании изопрена в исходной смеси 15 - 20 мол. % сополимер не содержит кристаллической фазы и обладает высокомодулем свойствами.

Фторэластомеры, благодаря высокой термической устойчивости, химической инертности, хорошим физико-механическим характеристикам находят широкое применение в различных отраслях промышленности.

Их получают как правило сополимеризацией фторированных мономеров различного строения с виниловыми и диеновыми сополимерами. При получении эластомеров на основе фторированных мономеров необходимо исключить или сильно уменьшить кристаллизацию за счет введения в полимерную цепь звеньев сополимеров.

Сведения о гомополимеризации фторсодержащих мономеров и их сополимеризации с мономерами различной природы ограничены. Имеющиеся патентные данные трудновоспроизводимы, по-видимому, из-за того, что в основном это низкокипящие мономеры и подобрать технологически простые условия их полимеризации весьма проблематично.

В ранее выполненных нами работах на примере 1,1,2-трифторбутадиена-1,3 (ТФБ) было показано, что его полимеры можно получить гомополимеризацией при атмосферном давлении и температуре 2°C в присутствии в качестве инициаторов хелатов органокобальта(III) [1]. Было высказано предположение, что применяя хелаты органокобальта(III) методом эмульсионной полимеризации можно получить и фторэластомеры.

Настоящая работа является продолжением этих исследований и ставит своей целью изучение кинетических закономерностей сополимеризации ТФБ с изопреном в присутствии комплекса этилкобальта(III) в качестве инициатора, а также

получение сополимера, обладающего высокомодулем свойствами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,2-Трифторбутадиен-1,3<sup>2</sup> очищали методом двойной переконденсации в вакууме. Степень чистоты мономера контролировали хроматографически.

Чистоту комплекса этилкобальта(III) с триентатными основаниями Шиффа – этил{2-[2-(2-аминоэтил)имино]пент-3-ен-4-олят}-1,2-этилен-диамин)кобальт(III) бромид<sup>3</sup> контролировали методом ТСХ на SiO<sub>2</sub> (пластины силуфол, элюэнт 0.1 N раствор ацетата натрия в смеси метанол : вода = 4 : 1 по объему).

Алкилсульфонат натрия (Е-30), n-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>SO<sub>3</sub>Na – импортный продукт. Буферные соли гидрофосфат натрия, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, дигидрофосфат калия KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – продукты квалификации ч. д. а.

### Методы исследования

Скорость эмульсионной сополимеризации ТФБ с изопреном определяли гравиметрическим методом. Эмульсию создавали вращением магнитной мешалки в колбе. Для записи ИК-спектров применяли образцы в виде таблеток CsI с помощью ИК-спектрометра (модель фирмы "Shimadzu"). Параметры фазовых и релаксационных переходов регистрировали на микрокалориметре ДСК-7 фирмы "Perkin-Elmer". Образцы массой 5 - 15 мг сканировали со скоростью 20 град/мин в интервале -150 ... +150°C. Исследо-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант NDP 000).

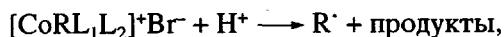
<sup>2</sup> Синтезирован в АО "Полимер и мономер".

<sup>3</sup> Синтезирован в ИНЭОС им. А.Н. Несмиянова РАН.

вание проводили по схеме нагревание—охлаждение—нагревание.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию ТФБ с изопреном осуществляли в тех же условиях, что и гомополимеризацию ТФБ [1]: при объемном соотношении мономеры: водная фаза, равном 1 : 2, температуре 2°C, атмосферном давлении и pH 5.5. Содержание изопрена в исходной смеси мономеров варьировали от 0 до 100%. В качестве эмульгатора применяли алкилсульфонат натрия (Е-30) в концентрации 4 мас. % в расчете на водную фазу. Выбранные для инициирования сополимеризации комплексы алкилкобальта [2, 3] являются pH-зависимыми монорадикальными инициаторами, которые генерируют свободные алкильные радикалы под действием протона по схеме



где  $\text{L}_1$  и  $\text{L}_2$  – органические лиганды.

Процесс протекает в мягких условиях при комнатной и более низкой (до -20°C) температурах, причем его скорость легко регулируется с помощью pH. В настоящей работе в качестве инициатора использовали комплекс этилкобальта(III), выбор которого определялся наиболее высокой скоростью гомополимеризации ТФБ [1]. Его концентрация составляла  $3.8 \times 10^{-3}$  моль/л (0.1 мас. % в расчете на мономеры).

На рис. 1 приведены кинетические кривые конверсия – время. Зависимости имеют S-образный вид, характерный для процессов эмульсионной и суспензионной полимеризации. Индукционный период составляет 5–10 мин. Видно, что скорость сополимеризации ТФБ с изопреном зависит от содержания изопрена в исходной смеси мономеров. Такая зависимость представлена на рис. 2. С увеличением содержания изопрена в мономерной смеси скорость сополимеризации уменьшается. Это может быть обусловлено как понижением реакционной способности растущего радикала, содержащего на конце цепи молекулу изопрена, так и высокими скоростями перекрестного обрыва.

Состав сополимеров изучали методом ИК-спектроскопии. Полученные данные позволили построить диаграмму состава сополимера (рис. 3).

Она имеет вид, типичный для случая, когда обе константы сополимеризации меньше единицы, что соответствует наличию тенденции к чередованию звеньев. Методом Майо–Льюиса были определены константы сополимеризации. Для сополимеризации ТФБ ( $M_1$ ) с изопреном ( $M_2$ ) они оказались равны:  $r_1 = 0.41$  и  $r_2 = 0.30$ . Из диаграммы состава сополимера видно, что при ма-

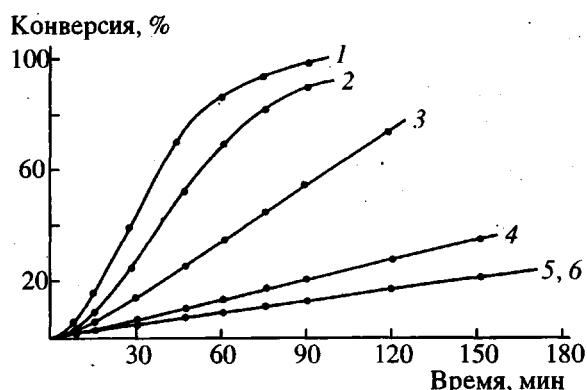


Рис. 1. Зависимость конверсии мономеров от времени сополимеризации. Содержание изопрена в мономерной смеси 0 (1), 4.5 (2), 20.5 (3), 33.0 (4), 65.0 (5) и 100 мол. % (6).

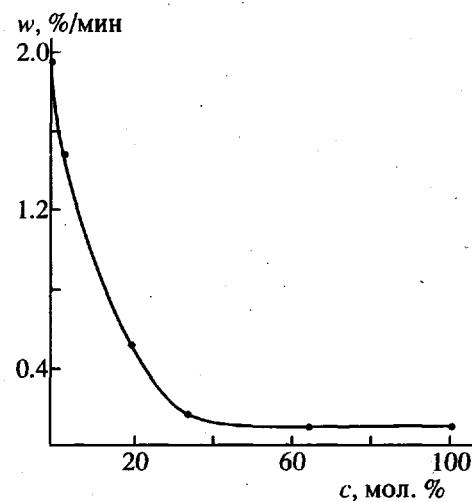


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ТФБ с изопреном от содержания изопрена  $c$  в мономерной смеси.

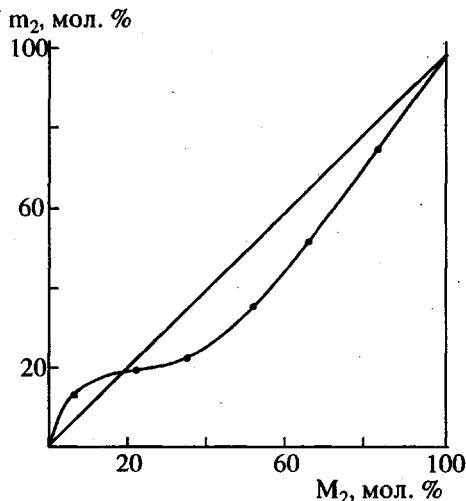


Рис. 3. Диаграмма состава сополимера при сополимеризации ТФБ с изопреном.  $M_2$  и  $m_2$  – содержание изопрена в исходной смеси и в сополимере соответственно.

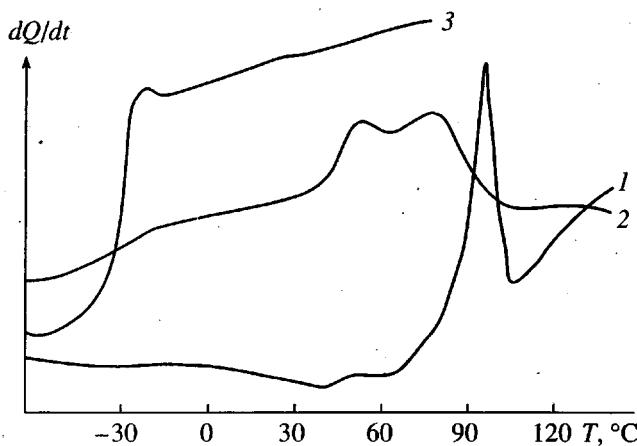


Рис. 4. Кривые ДСК при нагревании образцов ПТФБ (1) и сополимеров ТФБ с изопреном при содержании изопрена в мономерной смеси 4.5 (2) и 20.5 мол. % (3).

лых концентрациях изопрена в реакционной смеси происходит обогащение сополимера изопреном, а при концентрациях выше точки азеотропного состава, сополимер обогащен трифтобутадиеном.

Произведение констант сополимеризации  $r_1 r_2$  существенно меньше единицы. Следовательно, реакционная способность мономера зависит от природы атакующего радикала и всегда меняется в направлении, благоприятствующем реакции чередования, а не гомоприсоединения. В данном случае существенное влияние на химическую активность как мономера, так и образующегося из него радикала, оказывает фактор резонансной стабилизации из-за сопряжения в мономерах, а также полярный эффект. Поскольку ТФБ проявляет электроноакцепторные свойства, а изопрен –

электронодонорные, наблюдается тенденция к чередованию.

Из рис. 3 также следует, что экспериментальная кривая состава сополимера незначительно отклоняется от теоретической, а в интервале содержания изопрена в мономерной смеси от 15 до 25 мол. % состав сополимера практически не изменяется и соответствует азеотропному. Следовательно, в этом интервале изменение состава исходной смеси мономеров не будет оказывать значительного влияния на свойства образующихся сополимеров.

Влияние содержания изопрена в мономерной смеси на теплофизические свойства полученных сополимеров изучали методом ДСК (рис. 4 и таблица). Видно, что гомополимер ТФБ содержит кристаллическую фазу, которая плавится в интервале 50 - 100°C (рис. 4, кривая 1), и не является эластомером. Кривая ДСК при нагревании образца сополимера, полученного сополимеризацией ТФБ с 4.5 мол. % изопрена, имеет другой вид (кривая 2). Температура стеклования незначительно понижается, а кристаллическая фаза становится менее однородной (наличие двух пиков кристаллизации). Однако и этот сополимер в нормальных условиях не является эластомером. Анализ кривой ДСК при нагревании образца сополимера, полученного при сополимеризации ТФБ с 20.5 мол. % изопрена (кривая 3) показывает, что данный сополимер является типичным каучуком с температурой стеклования -34°C и не содержит в своем составе кристаллической фазы.

Таким образом, проведенные исследования позволили показать, что в присутствии в качестве инициатора хелата этилкобальта(III) возможно провести сополимеризацию ТФБ с изопреном и в определенных условиях (содержание изопрена в исходной смеси мономеров 15 - 20 мол. %) полу-

#### Теплофизические характеристики поли-1,1,2-трифтобутадиена-1,3 и сополимеров ТФБ с изопреном

Содержание изопрена в смеси с ТФБ, мол. %	Предыстория *	$T_c$ , °C	$T_{пл}$ , °C	$Q_{пл}$ , Дж/г	$T_1$ , °C	$T_{kp}$ , °C	$Q_{kp}$ , Дж/г
0	а	-29	98	35	41		
	б	-28	-	-	50	26	35
	в	-29	98	35	28		
4.5	а	-30	74	29	28		
	б	-33	-	-	-	43	21
	в	-30	75	24	23		
20.5	а	-34	-	-	-		
	б	-40	-	-	-		
	в	-33	-	-	-		

\* а – исходный сополимер при первом нагревании, б – при охлаждении, в – при повторном нагревании.

чить эластомеры. При этом реакционная система устойчива в процессе сополимеризации, полная конверсия мономеров в выбранных условиях достигается за 3.5 ч.

Авторы выражают благодарность сотрудникам АО "Полимер и мономер" С.М. Игумнову, С.И. Плетневу за предоставление ТФБ, а также сотрудникам ИНЭОС РАН И.Я. Левитину, М.В. Цикаловой за предоставление хелатов органокобальта(III).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогова Е.В., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Цикалова М.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1570.
2. Levitin I.Ya., Sigan A.L., Bodnar R.M., Gasanov R.G., Vol'pin M.E. // Inorg. Chem. Acta. 1983. V. 76. № 3. P. 169.
3. Ryabov A.D., Levitin I.Ya., Nikitaev A.T., Kitaigorodskii A.N., Bachmutov V.J., Gromov J.Yu., Yatsimirsky A.K., Vol'pin M.E. // J. Organomet. Chem. 1985. V. 292. № 1. P. 4.

### Emulsion Copolymerization of 1,1,2-Trifluoro-1,3-Butadiene with Isoprene Initiated by Organocobalt(III) Chelates

E. V. Rogova, M. S. Tsar'kova, and I. A. Gritskova

*Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

**Abstract** – Emulsion copolymerization of 1,1,2-trifluoro-1,3-butadiene with isoprene initiated by organocobalt(III) chelates was studied. Composition of copolymers was investigated. The calculated reactivity ratios suggest that the units tend to alternate in the polymer chain. It was shown that, when the isoprene content in the monomer feed is 15 - 20 mol %, the copolymer contains no crystalline phase and shows rubberlike properties.