ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XV, № 1, 1962 Химические науки

Н. С. Лебедев, И. С. Бошняков и А. Н. Любимова

Определение состава сополимеров хлоропрена с хлоризопреном методом озонирования

При производстве многих резино-технических изделий склонность эмульсионного полихлоропрена-наирита к кристаллизации затрудняет технологию их изготовления.

Явление кристаллизации (затвердевания) полихлоропренов значительно уменьшается при нарушении правильности структуры полимера, что достигается двумя путями: проведением процесса полимеризации при повышенных температурах, что приводит к увеличению содержания в полимерной цепи цис-1,4, а также 1,2-и 3,4-структур [1], и введением в полимерную цепь мономеров диенового или винильного типа, способных сополимеризоваться с хлоропреном,—стирола, нитрила акриловой кислоты, изопрена, хлоризопрена и ряда других мономеров.

Одним из критериев выбора мономеров для сополимеризации с хлоропреном является сонзмеримость скорости их вхождения в полимерную цепь со скоростью полимеризации самого хлоропрена, что обеспечивает максимальное использование выбранного второго мономера. Так, например, каучук с хорошими технологическими свойствами и резко сниженной склонностью к кристаллизации был получен путем сополимеризации хлоропрена со стиролом.

Однако вследствие резко отличающихся скоростей полимеризации этих мономеров в состав готового полимера входит только около 30% от заданного в исходную смесь мономеров количества стирола.

С точки зрения максимального использования второго мономера, а также получения продукта с важными технологическими свойствами большой интерес представляет сополимер хлоропрена с хлоризопреном. Скорости полимеризации этих мономеров приблизительно одного порядка [2]*. Исходя из этого, можно ожидать, что при определенном соотношении указанных мономеров сополимеризация будет иметь азеотропный характер, т. е. соотношение звеньев мономеров в готовом полимере будет таким же, как в исходной смеси мономеров.

В данной работе сообщаются результаты исследования состава указанного сополимера в зависимости от концентрации хлоризопрена в исходной смеси мономеров и глубины превращения мономеров.

Для определения состава хлоропрен-хлоризопренового сополимера был использован метод озонирования [3] с последующим определением в продуктах озонолиза количества левулиновой кислоты,

* Если принять за единицу скорость полимеризации изопрена, то для хлоропрена она составляет 700, а для хлоризопрена—500.

эквивалентного содержанию хлоризопрена в полимерной цепи, а также количества янтарной и муравьиной кислот для оценки звеньев хлоропрена.

Экспериментальная часть

Образцы сополимерного наирита перед озонированием подвергались очистке от примесей экстрагированием ацетоном и спиртом с последующей сушкой в вакуум-сушильном шкафе при температуре 30°С и остаточном давлении 30 *мм* рт. ст. [1].

Установка получения озона и методика озонирования описаны нами ранее [1].

Определение левулиновой кислоты основано на образовании йодоформа при взаимодействии левулиновой кислоты с йодом в щелочной среде [4].

Определение янтарной кислоты. Янтарная кислота определялась по разности между суммой янтарной и левулиновой кислот и количеством левулиновой кислоты. Суммарное количество этих кислот определялось по весу после отгонки под вакуумом воды и летучих кислот из водного раствора продуктов разложения озонидов и сушки остатка до постоянного веса.

Определение муравьиной кислоты. Муравьиная кислота определялась весовым способом, основанном на получении осадка хлористой ртути при восстановлении хлорной ртути муравьиной кислотой.

Опыты озонирования сополимеров

Для нахождения степени использования второго мономера—хлоризопрена при сополимеризации с хлоропреном были приготовлены в лабораторных условиях и подвергнуты озонолизу следующие образцы:

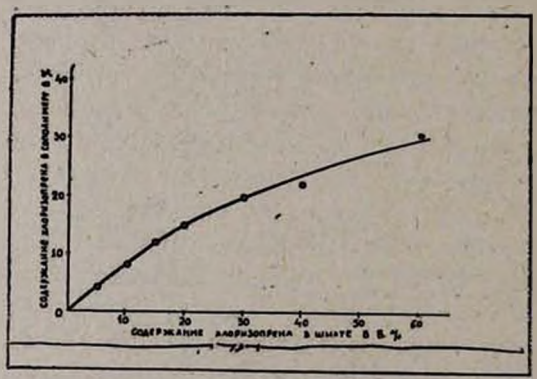

Рис. 1.

а) Образцы, полученные при постоянной максимальной глубине полимеризации с дозировкой в исходную смесь мономеров 5, 10, 15, 20, 30, 40 и 60% хлоризопрена.

б) Образцы, полученные при глубине полимеризации 50, 60, 70 и 90% и задаче в исходную смесь мономеров 10% хлоризопрена.

Результаты озонирования образцов сополимеров, полученных при дозировках хлоризопрена в исходную смесь мономеров до 60% и постоянной максимальной глубине полимеризации, приведены в таблице 1 и изображены на рисунке 1.

Результаты серии опытов (б) по влиянию глубины полимеризации на состав получаемого сополимера приведены в таблице 2 и иллюстрированы кривой на рисунке 2.

Таблица 1

% содержание хлоризопрена		Коэффициент использования хлоризопрена	% сод. звеньев	
в исходной смеси мономеров	в сополимере		1,4, опред. по кол. янтарной кислоты	1,2, (3,4), определ. по количеству муравьиной кислоты
5	4,7	94	80,9	9,2
10	8,4	84	79,3	11,3
15	12,2	81	73,3	11,7
20	15,0	75	72,4	8,3
30	19,8	66	66,6	11,3
40	22,0	55	67,4	9,7
60	31,3	52	52,2	12,3

Таблица 2

Глубина полимеризации в %	% содержание хлоризопрена в сополимере	Коэффициент использов. хлоризопрена	% сод. звеньев	
			1,4, опред. по кол. янтарной кислоты	1,2 (3,4), опред. по количеству муравьиной кислоты
50	8,45	84,5	83,0	7,9
60	8,60	85,0	81,4	9,1
70	8,10	81,0	80,8	7,7
90	8,40	84,0	79,3	11,3

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что при введении в исходную смесь мономеров 5% хлоризопрена последний практически полностью входит в состав сополимера. Последующее увеличение дозировок хлоризопрена приводит к уменьшению процента использования хлоризопрена. Так, при содержании в смеси мономеров 20% хлоризопрена в сополимер входит 75% от заданного количества, при дозировке 60% хлоризопрен используется только на 52%. В интервале концентраций хлоризопрена от 40 и 60% коэффициент использования изменяется незначительно— от 55 до 52%.

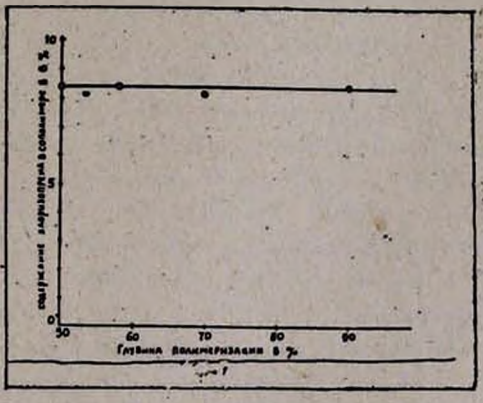

Рис. 2.

Таким образом, с изменением концентрации хлоризопрена в исходной смеси мономеров от 5 до 60% коэффициент использования этого мономера уменьшается с 94 до 52%.

Рассматривая результаты озонолиза образцов сополимерного наирита, полученных при различной глубине полимеризации, от 50 до 90%, и постоянной дозировке хлоризопрена в смеси мономеров 10% (табл. 2), можно сказать, что коэффициент использования хлоризопрена для всех образцов остается неизменным и равным 84%, что указывает на постоянство соотношения мономеров в полимере независимо от глубины полимеризации.

Выводы

1. Методом озонирования определен состав хлоропрен-хлоризопреновых полимеров и коэффициент использования хлоризопрена при различных соотношениях мономеров.

2. Доказано, что при повышении удельной доли хлоризопрена в сумме мономеров с 5 до 60% коэффициент использования последнего падает с 94 до 52% соответственно.

3. Сочетание звеньев мономеров в положении 1,2 и 3,4, определяемое по образованию муравьиной кислоты в продуктах озонолиза, приблизительно то же, что и в хлоропреновом полимере и в среднем составляет 10% всех звеньев полимерной цепи.

Ереванский филиал ВНИИСК

Поступило 5 X 1961

Ն. Մ. Լեբեդև, Ի. Մ. Բոշնյակով և Ա. Ն. Լյուբիմովա

ՔԼՈՐԻԶՈՊՐԵՆԻ ՀԵՏ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕԶՈՆՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ամփոփում

Էմուլսիոն պոլիքլորոպրենային կաուչուկի (նախրիտի) բյուրեղանալն անցնակալի հատկություն է, որը դժվարացնում է ռետինա-տեխնիկական իրեր պատրաստելու տեխնոլոգիան։

Հայտնի է նախրիտի բյուրեղանալու աստիճանն իջեցնելու երկու ուղի՝

ա) պոլիմերացման պրոցեսը բարձր ջերմաստիճաններում կատարելը և

բ) պոլիմերային շղթայի մեջ քլորոպրենի հետ համատեղ պոլիմերվելու ընդունակ դիենային կամ վինիլային տիպի մոնոմերներ (ստիրոլ, ակրիլաթթվի նիտրիլ, իզոպրեն, քլորիզոպրեն և այլն) մտցնելը։ Ընտրված երկրորդ մոնոմերի առավելագույն օգտագործումը պայմանավորվում է քլորոպրենի պոլիմերացման արագությամբ պոլիմերային շղթայի մեջ մտնելու նրա արագության համաչափելիությամբ։

Երկրորդ մոնոմերի առավելագույն օգտագործման, ինչպես նաև տեխնոլոգիական կարևոր հատկություններով պրոդուկտ ստանալու տեսակետից հետաքրքիր է քլորիզոպրենի հետ քլորոպրենի համատեղ պոլիմերը։

Ներկա աշխատանքում օզոնման եղանակով որոշված է քլորիզոպրենի հետ քլորոպրենի համատեղ պոլիմերի բաղադրությունը՝ կախված այդ մոնոմերների հարաբերակցությունից նրանց՝ էլանյուծ-խառնուրդում և մոնոմերները պոլիմերի փոխարկվելու աստիճանից։

Պարզված է, որ մոնոմերների՝ էլանյուծ-խառնուրդում քլորիզոպրենի կոնցենտրացիան 5-ից մինչև 60% փոփոխվելու հետ այդ մոնոմերի օգտագործման գործակիցը 94%-ից նվազում է մինչև 52%. Նախրիտի համատեղ պոլիմերացված այն նմուշների համար, որոնք ստացվել են պոլիմերացման տարբեր խորություններում 50—90%-ի և խառնուրդում քլորիզոպրենի 10% դոզավորման դեպքում վերջինիս օգտագործման գործակիցը մնում է անփոփոխ և հավասար է 84%։ Այդ ցույց է տալիս, որ պոլիմերի մեջ մոնոմերների հարաբերակցությունը հաստատուն է անկախ պոլիմերացման խորությունից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. T. Maynard, W. E. Mochel,* J. Polymer Sci. 13, 235 (1954); *H. W. Walker, W. E. Mochel,* Rubb. Chem. Technol. 23, 652 (1950); *Н. С. Лебедев, А. Н. Любимова,* Изв. АН АрмССР, ХН 14, 243 (1961).
2. *И. П. Лосев, Г. С. Петрова,* Химия искусственных смол. ГНТИХП, Москва, 1960, 109.
3. *А. Л. Клебанский, В. Г. Васильева,* ЖОХ 1, 359 (1936); *C. Harles,* Untersuchungen über natürliche und künstliche Kautschukarten. Belrin, 1919.
4. Beilsteins Handbuch der organische Chemie, 3, 674, 1921.