

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

### IV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭМУЛЬГАТОРА НА МИКРОСТРУКТУРУ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Э. О. АЖАНДЖЯН

Исследована микроструктура полихлоропрена, полученного с применением комбинированного эмульгатора (КЭ) (Е-30 и СНИМС). Показано, что природа этого эмульгатора влияет на микроструктуру полихлоропрена, полученного путем эмульсионной полимеризации. Использование КЭ приводит к изменению соотношения 1,4-цис и 1,4-транс микроструктур полихлоропрена и изменению содержания структур 3,4 и 1,2.

Согласно теории эмульсионной полимеризации, развиваемой Медведевым [1], процесс полимеризации протекает вблизи молекул эмульгатора, находящегося в виде мицелл или в виде адсорбционных защитных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц. Это приводит к тому, что эмульгатор принимает непосредственное участие в процессе полимеризации. Так, часто энергия активации инициирования при эмульсионной полимеризации имеет более низкое значение, чем в случае полимеризации в массе или в растворе. На этом основании можно предположить, что изменение состояния адсорбционных слоев эмульгатора будет влиять как на процесс полимеризации в целом, так и на структуру образующихся полимерных молекул. Для выяснения этого нами была изучена эмульсионная полимеризация хлоропрена в условиях изменения полярности мицелл эмульгатора. Такого рода условия создавались введением в эмульсию КЭ [Е-30 и натриевая соль сульфированного низкомолекулярного полистирола (СНИМПС)].

На рисунке 1 представлены данные о полимеризации хлоропрена в водной эмульсии при применении в качестве эмульгатора КЭ. Построенный на основании этих данных график показывает, что эта система (КЭ) является наиболее эффективной, когда указанные компоненты находятся в соотношении 1:3, соответственно.

Увеличение концентрации КЭ (Е-30 полистирола : СНИМПС = 1 : 3) от 1 до 6% приводит к росту скорости полимеризации (рис. 2).

Предполагается, что введение СНИМПС в полимеризационную систему не оказывает влияния на общий характер процесса эмульсионной полимеризации, но его присутствие увеличивает скорость полимеризации и приводит к изменению микроструктуры полученного полимера.

Исследование микроструктуры полихлоропрена методом ИК спектроскопии [2] показало, что изменение соотношения вышеуказанных эмульгаторов в эмульсионной полимеризации вызывает изменение соотношения *цис* и *транс* структур. При этом наиболее существенное влияние на структуру полихлоропрена оказывает эмульгатор с соотношением  $E-30 : \text{СНИМПС} = 1 : 1$  (см. таблицу).

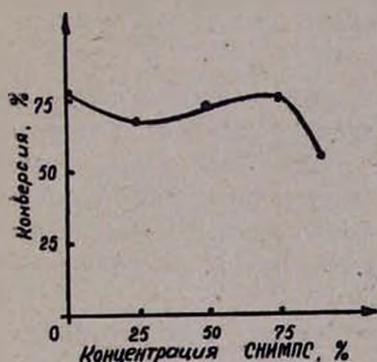


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена от соотношения комбинированного эмульгатора (E-30+СНИМПС): с КЭ—2 г/100 мл в. ф., (в. ф.—водная фаза), с  $K_2S_2O_8$  0,3 г/100 мл в. ф., соотношение фаз=1:2,  $t=40^\circ$ .

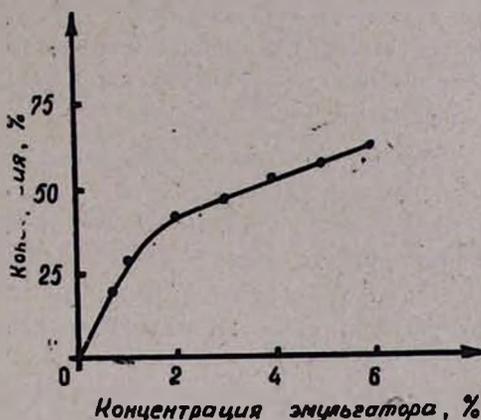


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена от концентрации эмульгатора (эмульгатор: 75% СНИМПС+25% E-30,  $t=40^\circ$ , соотношение фаз=1:2).

Недавно появилось сообщение [3] о значительном влиянии природы эмульгаторов—натриевых солей сульфокислот, отличающихся строением и молекулярным весом углеводородного радикала, на структуру полихлоропрена, получаемого при эмульсионной полимеризации.

Таблица

Содержание *цис*-, *транс*-3,4 и 1,2 микроструктур в эмульсионном полихлоропрене (соотношение фаз=1:2, концентрация инициатора 0,6% от веса мономера, температура полимеризации  $40^\circ$ )

Соотношение эмульгаторов	К-во эмульгатора, %	Структура, %			
		1,4		3,4	1,2
		<i>цис</i>	<i>транс</i>		
E-30	4	11,5	66,0	1,0	1,5
75% E-30: 25% СНИМПС	4	15,0	81,0	1,8	2,2
50% E-30: 50% СНИМПС	4	20,0	74,0	2,3	3,7
25% E-30: 75% СНИМПС	4	21,5	71,0	3,0	4,5
25% E-30: 75% СНИМПС	5	22,0	71,0	3,2	3,8
25% E-30: 75% СНИМПС	6	22,5	70,0	3,8	3,7
50% E-30: 50% СНИМПС	6	22,0	69,5	4,0	4,5

Таким образом, подтверждена принципиальная возможность влияния природы эмульгатора на структуру полимера, получаемого в процессе эмульсионной полимеризации.

### Экспериментальная часть

*Исходные продукты.* Хлоропрен-ректификат после трехкратной промывки 5%-ным раствором NaOH подвергался ректификации на лабораторной колонке. Очищенный хлоропрен имел  $d_4^{20}$  0,9558 и  $n_D^{20}$  1,4580.

Эмульгатор E-30 — натриевые соли сульфокислот жирного ряда среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_2Na$  — характеризующийся высокой степенью чистоты, подвергался дополнительной очистке от солей; высушенный до постоянного веса E-30 растворялся в спирте, нерастворившаяся часть отделялась центрифугированием. Спиртовый раствор подвергался отгонке в вакууме при 40°. Полученный в колбе осадок высушивался и выдерживался 10—12 часов в вакууме при 40—60°.

СНИМПС получен нами из Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

В качестве инициатора был использован дважды перекристаллизованный персульфат калия.

Полимеризация проводилась в трехтубусной колбе емкостью 200 мл с мешалкой и гидрозатвором, в атмосфере чистого аргона, при 40°. Выход полимера оценивался по величине сухого остатка латекса.

По окончании реакции полимер из латекса высаживался этиловым спиртом, тщательно отмывался от примесей и сушился в вакуумном шкафу при 35° после предварительного переосаждения метанолом из раствора в бензоле, после чего определялась его микроструктура на ИК спектрофотометре Н-800.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 15 XI 1967

## ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԱՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ:

IV. ԷՍՈՒԳԱՏՈՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱՋՐԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄԻԿՐՈՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻ ՎՐԱ

### 2. 2. ԱԺԱՆՋՅԱՆ

#### Ա մ ֆ ն ֆ ու մ

Ուսումնասիրված է պոլիքլորապրենի միկրոսարոակտուրան կոմբինացված էմուլգատորի օգտագործման ղեկըրում և ցուլց է տրված, որ օգտագործված էմուլգատորի քիմիական բնույթը ազդում է էմուլսիոն պոլիմերիզացիայի եղանակով ստացված պոլիքլորապրենի միկրոսարոակտուրայի վրա:

Կոմբինացված էմուլգատորի (E-30 և СНИМПС) օգտագործումը բերում է 1,4-ցիս, 1,4-տրանս, 3,4 և 1,2 միկրոստրուկտուրաների հարաբերութունների փոփոխմանը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физической химии, Труды научно-исследовательского ин-та им. Карпова, вып. 1, 5, 1958.
2. Э. О. Ажиджян, Л. Г. Мелконян. Арм. хим. ж., 20, 98 (1967).
3. А. Я. Черников, М. Ф. Маргаритова, Высокомоля. соед., 6, 227 (1964).