

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.744.428+678.763.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ХЛОРОПРЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ЭМУЛЬСИИ

И. С. БОШНЯКОВ, Н. К. НАЗАР, Э. О. АЖАНДЖЯН,  
Р. К. ЖАМАГОРЦЯН и А. С. МАРГАРЯН

С целью синтеза новых полимеров нами исследована реакция совместной полимеризации хлоропрена с винилацетатом.

В литературе имеются описания сополимеров хлоропрена с олефинами, содержащими сопряженные двойные связи: метилметакрилатом [1], метакриловой кислотой [2] и др., но отсутствуют данные по относительным активностям для хлоропрена и олефинов, в которых не имеется сопряженных двойных связей—винилацетат, винилиденхлорид и др. Представляло интерес установление возможности получения сополимеров хлоропрена с этими мономерами.

Экспериментальная часть .

Для опытов применяли свежеперегнанные мономеры: хлоропрен с  $d_4^{20}$  0,9572,  $n_D^{20}$  1,4584; винилацетат с  $d_4^{20}$  0,9348,  $n_D^{20}$  1,3957.

Полимеризацию проводили в круглодонной колбе емкостью 3 л, с двумя тубусами, снабженной термометром, обратным холодильником и гидрозатвором. Соотношение мономеров в исходной смеси варьировали в широких пределах.

Состав водной эмульсии мономеров в весовых частях: хлоропрен 60—90, винилацетат 10—40, диизопропилксантогендисульфид 0,6, натриевые соли сульфированного газойлевого контакта 4, персульфат калия 0,5, вода 143.

Температуру полимеризации поддерживали на уровне  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Об окончании полимеризации судили по повторяющемуся удельному весу латекса. После окончания полимеризации полимер высаживали из латекса добавлением концентрированного раствора NaCl и в растянутом виде тщательно промывали горячей водой до прекращения образования мути при добавлении  $\text{AgNO}_3$ . Сушку полимера производили в вакуум-сушильном шкафу при температуре  $50^\circ$ . В высушенных образцах полимера определяли содержание хлора по Карюсу. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Содержание винилацетата в исходной смеси мономеров (в вес. %)	Содержание хлора в полимере (в вес. %)
0	39,4
20	39,2
30	38,9
40	39,1

Анализ приведенных в таблице данных показывает, что винилацетат не вступает в реакцию сополимеризации с хлоропреном.

Так как при определении хлора погрешность достигает значительной величины, что может привести к неправильному заключению о составе полученных полимеров, состав полимеров изучали также по их ИК спектрам.

Определение присутствия винилацетатных звеньев в полимере основывалось на обнаружении инфракрасных полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям группы  $C=O$  в винилацетате, лежащих в области  $1776 \text{ см}^{-1}$  [3]. Так как после длительного хранения полихлоропрена (в особенности при высокой температуре) в его ИК спектре также появляется полоса поглощения в этой области вследствие образования карбонильных групп при окислении полимера [4], для испытания брали только свежеприготовленные образцы полимера. ИК спектры полимеров были сняты на спектрофотометре ИКС-14 в растворе  $CCl_4$ .

На рисунках 1, 2, 3 приведены спектры полимера, полученного при совместной полимеризации хлоропрена с винилацетатом (при соотношении мономеров 60:40) и гомополимеров хлоропрена и винилацетата. При рассмотрении их видно, что спектр полимера, полученного путем совместной полимеризации хлоропрена с винилацетатом, идентичен спектру гомополимера хлоропрена и не имеет характерной полосы поглощения в области  $1776 \text{ см}^{-1}$ , присущей спектру гомополимера винилацетата (рисунки 1, 2, 3).

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что при совместной полимеризации в эмульсии с инициаторами, действующими по радикальному механизму, винилацетат не вступает в реакцию сополимеризации с хлоропреном и не образует в этих условиях гомополимера. Гомополимер винилацетата не образуется даже при повышении температуры до  $65^\circ$  и уменьшении доли хлоропрена в исходной смеси мономеров до  $5\%$ .

Таким образом, эта пара мономеров относится к случаю, когда один радикал (радикал хлоропрена  $M_1$ ) больше склонен взаимодействовать с одноименным „своим“ мономером ( $M_1$ ), а второй радикал (радикал винилацетата  $M_2$ ), наоборот, склонен взаимодействовать с неоднотипным „чужим“ мономером—хлоропреном [5]. В результате

получается полимер, состоящий почти исключительно из полихлоропрена.

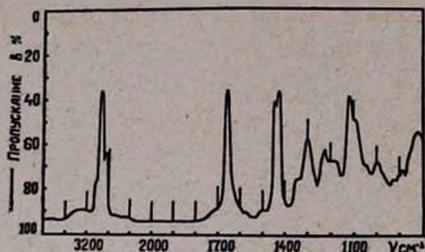


Рис. 1. ИК спектр полимера, полученного при полимеризации смеси хлоропрена с винилацетатом.

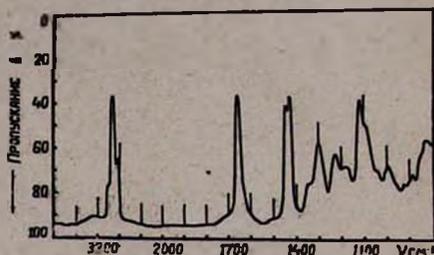


Рис. 2. ИК спектр гомополимера хлоропрена.

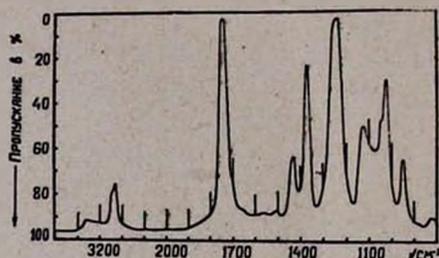


Рис. 3. ИК спектр гомополимера винилацетата.

Следует отметить, что при увеличении доли винилацетата в исходной смеси мономеров выше 50%, наблюдается расслаивание эмульсии после прекращения механического перемешивания и образование гомополимера винилацетата. Это происходит в результате полимеризации винилацетата в гомогенной массе. Полимер винилацетата, набухший в своем мономере, располагается под слоем хлоропренового латекса.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 22 III 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисева, Н. Г. Каралетян, И. С. Бошняков, А. С. Маргарян, *Высокомоля. соед.*, 7, 497 (1965); *Лакокрас. матер.* № 3, 15 (1965).
2. Н. Г. Каралетян, И. С. Бошняков, А. С. Маргарян, А. А. Кенкулян, С. Г. Жамкочян, *Научно-техн. сб. ГНТК* № 3, 16, Ереван (1962).
3. Л. Беллами, *„Инфракрасные спектры сложных молекул“*. ИЛ, Москва, 1963, стр. 262.
4. Н. М. Кочарян, М. Е. Мовсесян, К. А. Асланян, *ДАН АрмССР*, 38, № 1, 23 (1964); И. Кеслер, В. Матыска, Я. Полачек, *„Международный симпозиум по макромолекулярной химии“*. Доклады и авторефераты. Москва, 1960 г.
5. В. В. Коршак, *„Методы высокомолекулярной органической химии“*, т. I, стр. 298, АН СССР, 1953.