

3. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
4. С. П. Папков, Химич. волокна, 1965, № 4, 52.
5. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, Т. П. Санфирова, Л. П. Зосин, Высокомолек. соед., А16, 2130, 1974.
6. Р. У. Монкриф, Химические волокна, «Легкая индустрия», 1966.
7. З. А. Роговин, Основы химии и технологии производства химических волокон, 1965.
8. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, В. П. Демичева, Заводск. лаб., 36, 626, 1970.
9. Ц. Каррол-Горчинский, Материалы будущего, «Химия», 1966.
10. Л. П. Зосин, А. В. Савицкий, Тезисы доклада на научно-техническом совещании «Термостойкие волокна», Мытищи, 1972.

УДК 541.64:547.315.2

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ХЛОРОПРЕНА С ИЗОПРЕНОМ

А. З. Меркулова, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев

В литературе имеются значения констант сополимеризации для системы хлоропрен — изопрен [1, 2], однако экспериментальные данные не приведены.

Представляет интерес определение констант сополимеризации для системы хлоропрен — изопрен в эмульсии и гомогенной массе, а также изучение свойств указанных сополимеров и сравнение их со свойствами производственного полимера хлоропрена — наирита.

Сополимеризацию хлоропрена с изопреном в эмульсии проводили при мольных соотношениях 9:1, 3:1, 1:1 и 1:3 в колбе, в токе азота при 30–40° с применением в качестве эмульгатора натриевых солей сульфопроизводных нефтяных углеводородов (СТЭК, ГОСТ 463-53), инициатора — персульфата калия и регулятора — диизопропилсантагендисульфида (дипроксид). Свежеперегнаный хлоропрен имел  $d_4^{20}$  0,9570 и  $n_D^{20}$  1,4585. Очищенный изопрен имел  $d_4^{20}$  0,6800 и  $n_D^{20}$  1,4200. Дипроксид перекристаллизовывали из этилового спирта, т. пл. 56°. Для прекращения процесса полиме-

Т а б л и ц а 1

Константы сополимеризации для систем хлоропрен ( $r_1$ ) —  
изопрен ( $r_2$ )

Условия полимеризации	Метод расчета	$r_1$	$r_2$
В эмульсии при 40° и 6% персульфата калия	1	4,25±0,28	0,113±0,028
То же	2	4,32±0,21	0,112±0,020
»	3	4,30±0,20	0,110±0,010
В массе при 35°, 0,22 мол.% гидроперекиси изопропилбензола и 0,36 вес.% воды	3	4,65±0,13	0,055±0,005
В массе при 50°, 0,1 мол.% перекиси бензоила [1,2]	Нет данных	3,65±0,11	0,133±0,025

ризации в латекс вводили стабилизирующую эмульсию из расчета 1,5% тетраэтилтиурамдисульфида (тиурам-Е с температурой начала плавления 140°) и 2% фенол-β-нафтиламина (неозон-Д, т. пл. ~104°). Полимер осаждали метиловым спиртом, очищали трех-четырёхкратным переосаждением из бензольных растворов и сушили в вакууме в токе азота. Очищенные бензол и метанол имели  $n_D^{20}$  1,5011 и 1,3295 соответственно.

Сополимеризацию хлоропрена с изопреном в гомогенной массе проводили при мольных соотношениях 4:1, 3:1, 1:1, 3:1 в ампулах, в среде азота, при 35°, в присутствии 0,22 мол.% гидроперекиси изопропилбензола (гипериза) и ~0,36% воды. Гипериза содержал 81% гидроперекиси изопропилбензола и 19% изопрено-

Таблица 2

## Физико-механические свойства сополимеров хлоропрена с изопреном

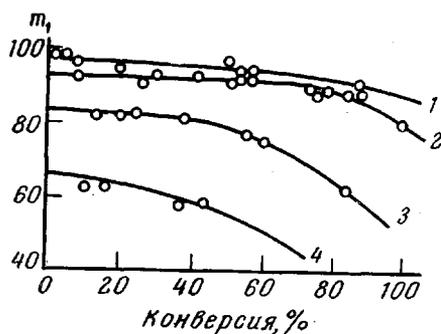
Содержание изопрена в сополимере, вес. %	Каучуки		Вулканизаты ненаполнен- ных смесей *				Вулканизаты сажевых смесей **				
	пластич- ность по ГОСТ 415-41	T, °C (на приборе Марел)	предел прочности при разры- ве, кг/см <sup>2</sup>	удлинение, %		твёрдость по Шору	предел прочности при разры- ве, кг/см <sup>2</sup>	удлинение, %		коэффициент морозостой- кости *** при темпе- ратуре	
				отно- си- тель- ное	оста- точное			отно- си- тель- ное	оста- точное	-35°	-45°
Производ- ственный наирит	0,53	-40	255	820	9	55	222	560	20	0,15	0,00
3,2	0,21	-45	226	1050	10	—	223	665	22	—	0,18
3,9	0,58	-47	215	1085	12	32	246	640	18	—	0,22
5,0	0,31	-48	188	985	8	30	250	650	14	—	0,20
5,2	—	-47	175	1040	10	32	252	600	16	—	0,13
14,5	0,41	-57	134	1175	14	27	195	480	10	0,53	—
14,7	0,71	-55	123	1220	16	19	153	520	12	0,40	—

\* Вес. % к сополимеру: MgO — 7, ZnO — 5, канифоль — 5, неозон-Д — 1.

\*\* Вес. % к сополимеру: MgO — 5, ZnO — 5, рубракс — 5, стеариновая кислота — 2, сажа газовая (канальная) — 50.

\*\*\* На приборе НИИРП при 100%-ном растяжении [5].

пилбензола. Полимер высаживали метиловым спиртом, очищали переосаждением и сушили в вакууме в токе азота до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию хлора, определенному методом Карюса. Отклонения в определениях хлора в эмульсионных сополимерах составляли в среднем  $\pm 0,07\%$ , что соответствовало  $\pm 0,20$  мол. % хлоропрена. Отклонения в определениях хлора в сополиме-



Зависимость состава сополимера хлоропрена ( $m_1$ ) с изопреном ( $m_2$ ) от конверсии мономеров при мольном соотношении  $M_1 : M_2 = 9 : 1$  (1),  $3 : 1$  (2),  $1 : 1$  (3) и  $1 : 3$  (4)

и изопрена в эмульсии, рассчитанные разными методами, почти не отличаются друг от друга. Произведения  $r_1 r_2$  для системы в эмульсии мало отличаются от литературных данных.

Как видно из табл. 2, введение в макромолекулы полимера хлоропрена от 3,0 до 14,5% звеньев изопрена приводит к значительному повышению морозостойкости. При этом температура стеклования сополимера понижается с  $-40$  до  $-57^\circ$  и несколько уменьшаются разрушающее напряжение

\* Значения составов при нулевой и 3%-ной конверсии совпадают, за исключением составов по кривой 4 рисунка.

рах, полученных в гомогенной массе, составили в среднем  $\pm 0,04\%$ , что соответствовало  $\pm 0,12$  мол. % хлоропрена. Расчет констант сополимеризации производили тремя методами: по дифференциальному уравнению Майо — Льюиса, преобразованному для случая начальной стадии сополимеризации [3]; использованы значения составов сополимеров, полученные экстраполяцией кривых состава к нулевой конверсии (метод 1) (рисунок); по упрощенному дифференциальному уравнению в интегральной форме [4]; использованы значения составов сополимеров при глубине превращения мономеров 3% по кривым рисунка \* (метод 2) и по полному дифференциальному уравнению Майо — Льюиса в интегральной форме; использованы значения составов сополимеров при глубине конверсии мономеров 8,5–39,6% (метод 3).

Из табл. 1 видно, что значения  $r_1$  и  $r_2$  при сополимеризации хлоропрена

