

## ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА МЕЛОМ

С. М. АЙРАПЕТЯН, А. Ф. АМБАРЦУМЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН,  
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VII 1986

Исследовано полимеризационное наполнение полихлоропрена мелом в присутствии бинарной эмульгирующей системы поливиниловый спирт—канифолевое мыло. Показано, что составы «садовой» и «латексной» частей композита, распределение мела и полимера в них, а также конверсия зависят от концентрации поливинилового спирта, влияющей, предположительно, на вклад конкурирующих механизмов полимеризации.

Рис. 3, библиографические ссылки 6.

Резиновые смеси, помимо каучука, содержат различные ингредиенты, в том числе, как правило, в наибольшем количестве, наполнители. Наполнители вводятся в каучук в смесителях или на вальцах, однако могут смешиваться с каучуком также по ходу его образования. Полимеризационное наполнение позволяет осуществить в одну стадию два процесса—полимеризацию и наполнение и обеспечивает равномерное распределение наполнителя в полимере. Настоящая статья посвящена закономерностям полимеризационного наполнения полихлоропрена мелом.

Наиболее технологичным методом полимеризации хлоропрена является эмульсионная, при этом она исследована достаточно подробно [1] и естественно, что изучение полимеризационного наполнения полихлоропрена мы начали с известных оптимальных рецептур для эмульсионной полимеризации, использующих эмульгирующие системы на основе алкилсульфонатов (в нашем случае, Е-30) и канифолевого мыла. Однако предварительные исследования показали, что классические рецептуры эмульсионной полимеризации хлоропрена не годятся для осуществления полимеризационного наполнения полихлоропрена мелом: полимер в основном формируется не в зоне поверхности наполнителя, вследствие чего система крайне нестабильна и легко расслаивается. От том, что полимеризация протекает не в зоне поверхности мела, свидетельствует также тот факт, что качество полимерного покрытия резко зависит от режима коагуляции реакционной системы. Наполнитель неравномерно распределен, покрыт полимерной «шубой» и частично вымывается из готового продукта. Аналогичные закономерности получены также другими исследователями, изучавшими процесс полимеризационного наполнения полистирола мелом в системе эмульсионной полимеризации с использованием ионогенного эмульгатора Е-30 и канифолевого мыла [2]. Это, очевидно, связано с хемосорбцией части анионо-

активного эмульгатора Е-30 на основную поверхность карбоната кальция [3] и образованием на меле плотных тонких оболочек ПАВ с внешней органической поверхностью, что приводит к ухудшению совместности наполнителя со стабилизированными тем же, но противоположно ориентированным ПАВ полимер-мономерными частицами с гидрофильной поверхностью. По нашему мнению, применение дифильных ПАВ (как поногенных, так и неионогенных) с противоположно ориентированными молекулами при их концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), когда эмульгируются частицы мономера и наполнителя, должно приводить к расслоению системы.

На основании вышеизложенного была изучена возможность замены Е-30 на неионогенное ПАВ—поливиниловый спирт, т. е. осуществления процесса полимеризационного наполнения полихлоропрена мелом в присутствии смеси неионогенного (поливиниловый спирт) и поногенного (канифольное мыло) эмульгаторов.

При проведении процесса в присутствии смеси эмульгаторов также наблюдается расслоение реакционной смеси на две части, условно обозначенные как «осадочная» и «латексная» части. Однако в данном случае «осадочная» часть представляет собой не просто мел, а дисперсный порошок (с диаметром частиц 1 мк), в котором частицы мела достаточно прочно капсулированы полимерной матрицей, вследствие чего они не вымываются из композита. «Латексная» часть по внешнему виду представляет собой обычный устойчивый латекс полихлоропрена, хотя она также содержит в себе определенное количество мела. Эти части практически легко делимы, и мы анализировали их по составу в отдельности.

Как показали исследования, с увеличением концентрации поливинилового спирта в водном растворе процентное содержание мела в композите, составляющем «осадочную» часть, проходит через минимум, в то время как в «латексной» части—через максимум (рис. 1). При  $[ПВС] = 1,2—1,3$  масс. % содержание мела в обеих частях наполненного каучука максимально приближаются.

Следует отметить, что такая же картина наблюдается и для распределения абсолютных количеств мела в обеих частях системы в зависимости от концентрации поливинилового спирта. Как для «осадочной», так и для «латексной» частей кривые распределения наполнителя имеют аналогичные экстремальные зависимости, однако вид кривых и значения концентраций поливинилового спирта, которым соответствуют экстремумы, отличаются (рис. 2).

Распределение наполнителя в системе должно быть обусловлено его агрегативной и, как следствие этого, седиментационной устойчивостью, которая зависит от степени покрытия поверхности мела поливиниловым спиртом. Известно, что с увеличением концентрации поливинилового спирта количество адсорбированного на меле ПАВ проходит через максимум и уменьшается, т. е. над силами адсорбции начинают превалировать силы межмолекулярного взаимодействия макромолекул в растворе [4]. Этим можно объяснить наблюдаемый харак-

тер распределения мела в «осадочной» и «латексной» частях системы. Наибольшая седиментационная устойчивость мела в исследованных условиях проявляется при концентрациях ПВС=1,6 масс. %. Логично предположить, что максимум адсорбции поливинилового спирта на мел в условиях полимеризационного наполнения проявляется именно при этой концентрации ПАВ. Однако максимум адсорбции, по данным работы [4], проявляется при значительно более низких концентрациях поливинилового спирта. Условия исследования зависимости адсорбции поливинилового спирта на мел от его концентрации и условия полимеризационного наполнения, естественно, неодинаковы. Наличие углеводородной фазы (хлоропрена) обуславливает расходование поливинилового спирта на ее эмульгирование. Кроме того, в исследованных системах основность среды регулируется щелочью (рН 9), наличие которой приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия макромолекул поливинилового спирта. Оба фактора должны приводить к смещению максимума адсорбции поливинилового спирта на мел к более высоким значениям его содержания в полимеризационной массе, при сохранении общих закономерностей.

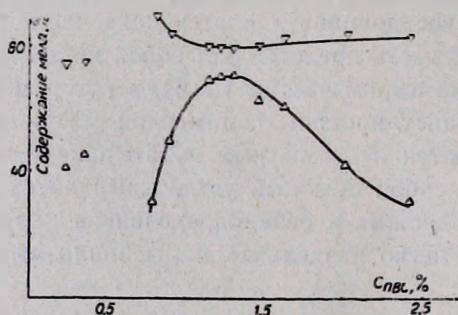


Рис. 1. Зависимость содержания мела в «осадочной» (○) и «латексной» (△) частях композита от концентрации поливинилового спирта в полимеризационной массе.

Как было отмечено выше, экстремальное относительное (процентное в композите, рис. 1) и абсолютное (рис. 2) содержание мела в «латексной» и «осадочной» частях проявляется при несколько отличающихся значениях концентрации поливинилового спирта, а именно, при 1,2—1,3 масс. % в первом и 1,6 масс. % во втором случаях. Это обусловлено неравномерностью распределения абсолютных количеств полимера в указанных частях системы, с одной стороны, и непостоянством конверсии при изменении концентрации поливинилового спирта, с другой (рис. 3). Общий выход полимера в зависимости от концентрации поливинилового спирта (следовательно, от соотношения поливиниловый спирт: канифолевое мыло) проходит через минимум, по всей вероятности, как результат адекватной зависимости скорости полимеризации, зависящей, по литературным данным [5], для хлоропрена от соотношения ионогенного и неионогенного компонентов бинарной эмульгирующей системы.

Известно, что молекулы поливинилового спирта сорбируются на поверхности мела отдельными сегментами цепи [6] и могут образовать

вать так называемые «петельные» структуры. В «петлях» поливинилового спирта может локализоваться мономер и, вследствие этого, часть хлоропрена полимеризуется непосредственно на поверхности частиц мела. Вероятно, композит, составляющий «осадочную» часть, образуется практически таким механизмом.

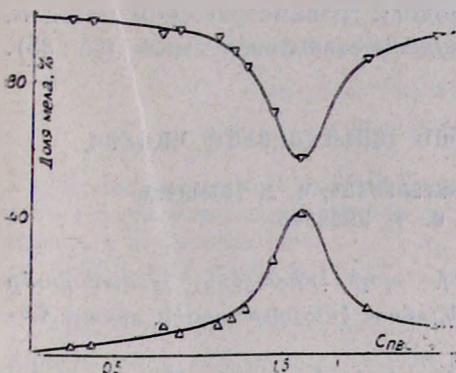


Рис. 2. Распределение абсолютных количеств мела в «осадочной» ( $\nabla$ ) и «латексной» ( $\Delta$ ) частях системы в зависимости от концентрации поливинилового спирта.

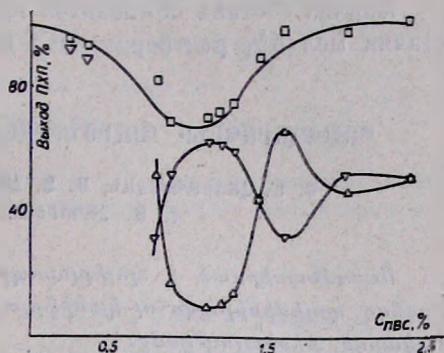


Рис. 3. Влияние концентрации поливинилового спирта на общую конверсию ( $\square$ ) и на распределение полихлоропрена в «осадочной» ( $\nabla$ ) и «латексной» ( $\Delta$ ) частях композита.

В коагулированной «латексной» части композита заметны участки ненаполненного каучука. По-видимому, в «латексной» части полимеризация протекает как на поверхности наполнителя (благодаря сорбции поливинилового спирта), так и в частицах, стабилизированных смесью ионогенного и неионогенного ПАВ, не связанных с мелом.

Таким образом, можно предположить, что полимеризация хлоропрена в исследованной системе протекает по разным механизмам: в «осадочной» части в зоне локализованного на поверхности мела мономера, а в «латексной» — наряду с первым, за счет полимеризации по эмульсионному механизму.

### Экспериментальная часть

В реактор, термостатированный при  $40 \pm 0,5^\circ$ , загружали деаэрированный азотом водный раствор поливинилового спирта и КОН (рН 9—10), при барботаже азотом диспергировали в нем 22,5 г мела (природный, обогащенный), добавляли углеводородную фазу, состоящую из раствора 0,18 г дипроксидов и 0,45 г канифоли в 8,63 г свежеперегнанного хлоропрена (т. кип.  $54,5$  при  $680$  Торр), перемешивали в течение 30 мин, после чего подавали раствор 0,45 г персульфата калия в 25 мл воды и 10 мл 23% раствора аммиака. Полимеризацию проводили в течение 4,5 ч под азотной подушкой. По завершении процесса, полимеризационную массу стабилизировали 2 мл бензолного раствора НГ-22/46 концентрации 200 г/л, охлаждали до  $20^\circ$ , декантацией отделяли «латексную» часть, «осадочную» часть промывали водой и водный слой объединяли с «латексной» частью, которую коагулировали

добавлением метанола (при высоких концентрациях поливинилового спирта для полной коагуляции «латексной» части после добавления метанола приходилось 2—3 раза повторять цикл нагрев-охлаждение смеси). «Осадочную» и «латексную» части композита фильтровали, промывали водой для удаления остатков эмульгаторов и сушили при 40° и 12 Торр до постоянной массы.

Анализ состава композитов проводили гравиметрическим методом, удаляя мел 5% раствором HCl в водно-метанольной смеси (65 : 35).

### ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՓԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ԼՅՈՆԱՎՈՐՈՒՄԸ ԿԱՎՃՈՎ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ֆ. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ  
Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՅՈՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի պոլիմերիզացիոն լցոնավորումը կավճով պոլիվինիլալկոհոլ-կանիֆոլային օճառ էմուլգատորային բինար համակարգի ներկայությամբ:*

*Ցույց է տրված, որ ստացվող կոմպոզիտի «նստվածքային և լատեքսային» մասերի բաղադրությունները, կավճի և պոլիմերի բաշխումը այդ մասերում, ինչպես նաև մոնոմերի կոնվերսիան կախված են պոլիվինիլալկոհոլի կոնցենտրացիայից, որն, ըստ երևույթին, ազդում է պոլիմերիզացիայի մրրցակցող մեխանիզմների ներդրման վրա:*

### THE IMPREGNATION OF POLYCHLOROPRENE WITH CHALK:

S. M. HAYRAPETIAN, A. F. HAMBARTSUMIAN, V. H. DANIELIAN,  
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The impregnation of polychloroprene with chalk in the presence of poly(vinylalcohol)-colophony soap binar emulsifying system has been studied. It has been shown that the constitutions of the „sedimentary“ and the „latex“ parts of the composition, polymer and chalk distributions in each of them, as well as a conversion depend on poly(vinylalcohol) concentration, influencing, presumably, on the contribution of competitive-polymerization mechanisms.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бадасян Г. Б., Рахманькова Т. Н. — Основы технологии и синтеза хлоропренового каучука. М., Химия, 1971, с. 97.
2. Иванов А. А., Горячева Г. К., Варгасова Н. А., Норская О. В., Романович Ю. К., Праведников А. Н. — ЖПХ, 1985, т. 58, № 3, с. 719.
3. Толстая С. Н., Шабанова С. А. — Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., Химия, 1976, с. 17.
4. Ильичев И. Е., Нечаев А. Ф., Паус К. Ф. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1985, т. 28, №4, с. 116.
5. Малюкова Е. Б., Крайнов А. А., Грицкова И. А. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1973, т. 16, № 3, с. 451.
6. Капиллярная химия. Под ред. Тамару К. — М., Мир, 1983, с. 226.