

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИС- γ -ХЛОРКРОТИЛ- ИЗОЦИАНУРАТА С ВИНИЛКАРБОКСИЛАТАМИ

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА, ВИНИЛПРОПИОНАТА С ТРИС- γ -ХЛОРКРОТИЛИЗОЦИАНУРАТОМ В ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ

К. С. КОЧАРЯН, Г. П. ОГАНЕСЯН, Г. А. ИСАЯН,
 Д. А. СИМОНЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 30 III 1976

Изучена совместная полимеризация винилацетата (ВА), винилпропионата (ВПр) с трис- γ -хлоркротилизоциануратом (ТХКИЦ) в эмульсионной системе. Установлены некоторые закономерности этого процесса. Выяснены состав сополимера и его некоторые физико-механические свойства. Показано, что сополимерная водная дисперсия своими адгезионными и некоторыми физико-механическими свойствами, а также липкостью превосходит водную дисперсию гомополимеров.

Рис. 2. табл. 4, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами была показана возможность введения в полимерную цепь винилкарбоксилатов изоциануровых звеньев путем совместной полимеризации в присутствии свободно-радикальных инициаторов в массе и растворителях, приводящей к получению растворимых и плавких форсополимеров [1]. При исследовании сополимеризации винилкарбоксилатов с ТХКИЦ в эмульсионной системе первоначальной задачей был выбор подходящей эмульсионной системы и установление оптимального режима процесса, позволяющих получить дисперсию, пригодную для применения в качестве адгезивов. Испробовались кислая и щелочная иницирующие системы: редокс [2] (перекись водорода—сульфат железа—уксусная кислота) и персульфат аммония, бикарбонат натрия [3]. В обеих системах в качестве эмульгатора применялись оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) или поливиниловый спирт (ПВС).

Для сополимеризации винилкарбоксилатов с ТХКИЦ в редокс системе нами была выбрана следующая рецептура (вес. %): смесь мономеров—54, ОЭЦ—1,6, сернокислое закисное железо—0,003, уксусная кислота—0,8, перекись водорода—0,597, вода—43.

Исследования показали, что наилучшая воспроизводимость по конверсии и молекулярному весу сополимера обеспечивается 3-кратной подачей мономеров и инициатора, причем половина инициатора вводится в начале процесса.

Для выбора оптимального состава эмульсионной щелочной системы был проведен ряд опытов, в которых изменялись концентрации (%) защитного коллоида (ПВС) в пределах 2—3,5, пересульфата аммония 0,15—0,45 и буфера среды (бикарбонат натрия) 0,2—0,4, а содержание ТХКИЦ в мономерной смеси оставлялось постоянным и составляло 5 вес. %.

На основании полученных данных выбран следующий оптимальный состав эмульсионной системы (вес. %): вода—50, смесь мономеров 46,2, ПВС—3,0, персульфат аммония—0,4, бикарбонат натрия—0,4.

Ранее нами было показано, что в подобной эмульсионной системе полимеризация винилацетата завершается за 4—4,5 часа [4]. Между тем при содержании в винилацетате всего 5% ТХКИЦ в течение 6,5 час. глубина полимеризации не превышала 72%. Следует отметить, что с увеличением продолжительности процесса глубина полимеризации возрастает. Однако в этом случае образуется сшитый нерастворимый полимер, ввиду чего конверсия доводится до 80—85%.

В приведенной эмульсионной системе изучалось влияние содержания ТХКИЦ в мономерной смеси на скорость сополимеризации (рис. 1).

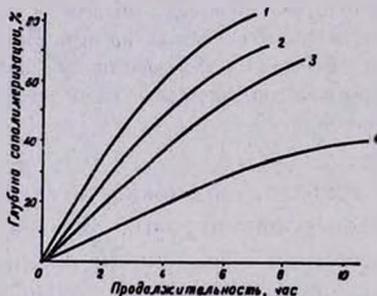


Рис. 1. Влияние содержания ТХКИЦ в исходной смеси на скорость сополимеризации. Весовое отношение ВА/ТХКИЦ: 1 — 95 : 5, 2 — 93 : 7, 3 — 90 : 10, 4 — 85 : 15.

Были определены также состав, удельная вязкость и температуры размягчения полученных сополимеров (табл. 1).

Таблица 1

Влияние содержания ТХКИЦ в мономерной смеси на физико-химические показатели сополимера при 65° и продолжительности 7,5 час.

Содержание ТХКИЦ в мономерной смеси, вес. %	Глубина сополимеризации, %	Содержание ТХКИЦ в сополимере, %	Уд. вязкость 0,5% р-ра сополимера, <i>сп</i>	Температура размягчения, °С
5	73,6	6,8	0,72	110—120
7	71,0	9,8	0,76	130—135
10	63,5	15,5	0,68	125—135
15	39,8	35,8	0,52	100—110

С целью увеличения глубины сополимеризации были поставлены опыты с введением инициатора отдельными порциями через определенные промежутки времени: в начале 0,2%, через 2 часа—0,1%, а через 3,5 и 5 час. еще по 0,05% (рис. 2, табл. 2).

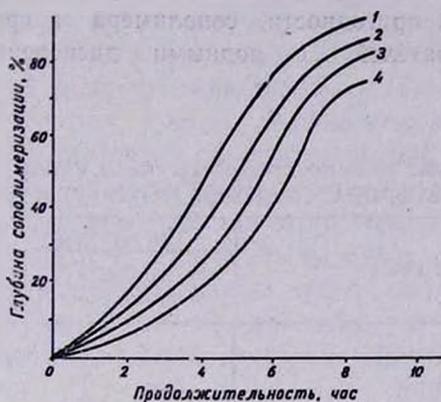


Рис. 2. Влияние содержания ТХКИЦ в мономерной смеси на скорость сополимеризации при порционном введении инициатора. Весовое содержание ВПр/ТХКИЦ: 1 — 97:3, 2 — 95:5, 3 — 93:7, 4 — 90:10.

Таблица 2

Сополимеризация при 65° и продолжительности 7,5 час.

Содержание ТХКИЦ в мономерной смеси, вес. %	Глубина сополимеризации, %	Удельная вязкость 0,5% р-ра сопол., <i>сП</i>	Температура размягчения, °С
3	86,7	0,61	90—100
5	83,8	0,57	105—115
7	79,9	0,40	115—120
10	72,5	0,35	100—110

Полученные в опытах дисперсии сополимеров после отгонки непрореагировавших мономеров довольно устойчивы и разбавляются водой без разрушения коллоидной системы.

Таблица 3

Физико-механические показатели до и после термической обработки пленок

Соотношение мономеров в смеси	Прочность на разрыв, кгс/см ²		Относительное удлинение, %		Электрическое сопротивление, Ом·см		Прочность на расслаивание, кгс/см ²	
	20°	1 ч—120°	20°	120°	20°	1 ч—120°	20°	1 ч—120°
ВПр	39,8	45,6	230	290	8·10 ¹²	7,7·10 ¹³	0,8	2,4
ВПр:ТХКИЦ, 93:7	60,7	72,0	260	376	1,4·10 ¹⁴	7·10 ¹⁴	2,1	6,5
ВПр:ВА:ТХКИЦ, 47,5:47,5:5	88,4	139,0	113	148	1·10 ¹³	1·10 ¹³	3,6	9,8

Пленки гомополимеров и сополимеров подвергались испытаниям до и после термической обработки при 120° в течение часа (табл. 3).

Образцы сополимерных дисперсий были испытаны в качестве связующих для нетканых армирующих материалов из рубленых стеклянных нитей во ВНИИ стекловолокна и стеклопластика для проверки практической пригодности сополимера и сравнения его качественных показателей с водными дисперсиями гомополимеров (табл. 4).

Таблица 4
Физико-механические свойства стеклопластика на связке водной дисперсии ПВПр, ПВА, сополимера ВА-ВПр-ТХКИЦ

Наименование связки	Предел прочности		Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²
	при изгибе, кгс/см ²	при растяжении, кг/см ²	
Водная дисперсия ПВА	1330	620	51,9
Водная дисперсия ПВПр	1640	634	75,3
Водная дисперсия сополимера ТХКИЦ-ВА-ВПр	1860	832	76,0

Обсуждение результатов

При сополимеризации винилкарбоксилатов с ТХКИЦ в эмульсионной системе в основном наблюдались те же закономерности, что и при сополимеризации этих пар в массе и растворителях. Вместе с тем ряд показателей для сополимеров, полученных в эмульсии, оказался значительно выше по сравнению с показателями сополимеров, синтезированных в массе и растворителях [1]. Судя по кинетическим кривым сополимеризации (рис. 1), ТХКИЦ оказывает замедляющее действие на скорость полимеризации. С увеличением концентрации ТХКИЦ в мономерной смеси глубина полимеризации уменьшается, причем это влияние резко сказывается при содержании ТХКИЦ более 7%. Увеличение содержания ТХКИЦ в исходной смеси приводит также к уменьшению удельной вязкости растворов сополимеров (табл. 1), что следует объяснить уменьшением молекулярного веса сополимера. В пользу этого предположения свидетельствуют температуры размягчения сополимеров, приведенные в табл. 1. С увеличением содержания ТХКИЦ в сополимере следовало ожидать увеличения температуры размягчения сополимера, между тем наблюдается обратная картина. Представляет интерес наблюдаемое явление обогащения сополимера ТХКИЦ по сравнению с его содержанием в исходной смеси мономеров. При этом чем выше концентрация ТХКИЦ в исходной смеси, тем в большей степени обогащен сополимер этим мономером. Введение инициатора в эмульсионную систему отдельными порциями позволяет значительно увеличить глубину сополимеризации (табл. 2), но вместе с тем, как и следовало

ожидать, исходя из удельных вязкостей растворов сополимеров и температур размягчения, молекулярные веса сополимеров уменьшаются (табл. 2). Наличие ТХКИЦ в сополимере приводит к повышению прочности на разрыв на 20—50%, а прочность при расслаивании повышается в 3—4 раза. Как показывают данные табл. 3, термическая обработка хорошо влияет на некоторые свойства сополимера. Так, прочность на разрыв повышалась на 15—50%, а адгезия увеличивалась примерно в 3 раза, что объясняется частичной сшивкой сополимера при 120° в течение 1 часа. Физико-механические испытания стеклопластиков, изготовленных на связке водной дисперсии сополимера ТХКИЦ-ВА-ВПр с мономерными соотношениями соответственно 5:47,5:47,5, показывают преимущества этого сополимера по сравнению с гомополимерами (табл. 4). Прочность на изгиб и растяжение стеклопластиков, изготовленных на связке водной дисперсии сополимера, оказались в 1,5—2 раза выше по сравнению со стеклопластиками, изготовленными на связке водной дисперсии ПВА и ПВПр.

ՏՐԻ Ս- γ -ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ՀՄՄԱՏՆԴ ԳՈՒԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ
ՎԻՆԻԿԱՐՐՕՔՄԻԼԱՏՆԵՐԻ ԶԵՏ ԶՐԱՅԻՆ ԷՄՈՒԼՍԻՍԻԱՑՈՒՄ

Կ. Ս. ԲՈՉԱՐՅԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ջ. Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ,
Գ. Ա. ԻՍԱՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված են վինիլացետատի և վինիլպրոպիոնատի հալածանդ պոլիմերացումը տրիս- γ -քլորկրոտիլիզոցիանուրատի հետ էմուլսիան սխառնում, ինչպես նաև սուպոլիմերների բաղադրությունները և նրանց որոշ ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունները: Հաստատված են այդ պրոցեսի որոշ օրինաչափություններ:

Ապացուցված է, որ սուպոլիմերի ջրային դիսպերսիան իր կաշտղականությամբ և որոշ ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով, ինչպես նաև շտրաքող սունձայնությամբ դերազանցում է հոմոպոլիմերի ջրային դիսպերսիային:

COPOLYMERIZATION OF VINYL CARBOXYLATES WITH TRIS- γ -
CHLOROCROTYL ISOCYANURATE IN EMULSIONS

K. S. KOCHARIAN, G. P. HOVHANESSIAN, J. A. SIMONIAN,
G. A. ISAYAN and H. G. SAYADIAN

The emulsive copolymerization of vinyl acetate and vinyl propionate with tris- γ -chlorocrotyl isocyanurate has been investigated. The composition and some physical and mechanical properties of the copolymers obtained were described.

It has been proved that the aqueous dispersion of copolymers acquires better sticking and higher physical and mechanical properties than that of polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. СССР № 458561 (1975). Бюлл. изобр. № 4 (1975).
2. *C. S. Marvel, R. Deanin, C. G. Overberger, B. M. Kuhn, J. Polymer Science, 3, 128 (1948).*
3. Англ. пат. 779557 (1957), [С. А. (1959), 6, 458].
4. *А. Г. Сядян, К. С. Кочарян, Пласт. массы, 5, 4 (1967).*