

6. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 101.
7. М. Kucharsku, E. Sokaszewski, Chem Stosow, 18, 451 (1974), РЖХим. 1975, 5Н177.
8. R. Wedler, Ang. Chem., 67, 58 (1965).
9. Авт. свид. НРБ № 12520, РЖХим. 24Н 187П, 1973.
10. С. Р. Рафиков, П. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 210.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 196—199 (1984 г.)*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.763.2.031—13 : 478.029.34

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

С. А. АСТВАЦАТРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 XII 1982

Карбоксилсодержащие диеновые полимеры все больше привлекают внимание исследователей [1, 2], т. к. они находят широкое применение в различных областях народного хозяйства.

В работе [3] показано получение новой марки полихлоропренового латекса (наирит Л-М), обладающего высокими физико-механическими свойствами и агрегативной устойчивостью. В этой связи определенный научный и практический интерес представляют исследования кинетических особенностей сополимеризации хлоропрена с метакриловой кислотой.

Во всех опытах использован свежеперегнанный хлоропрен (ХП) — ректификат. Сомономер — метакриловая кислота (МАК) перегонялась в присутствии стабилизатора (гидрохинон,  $n_D^{20}$  1,4312). Инициатор — персульфат калия (ПК) был 2-кратно перекристаллизован из бидистиллята. Йодометрически определенная чистота персульфата не менее 99,6%. Триэтаноламин перегонялся в вакууме (при 1—2 тор,  $T_{кип}^{\circ} = 174—176^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1,4848).

Опыты проводились при  $40 \pm 0,5^{\circ}$  в колбах емкостью 0,3—0,5 л на воздухе. Скорость, выраженная в % превращения/время, определялась по изменению плотности латекса во времени с использованием предварительно составленной калибровочной кривой плотность—конверсия.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сополимеризации ХП-МАК, из которых следует, что при варьировании [МАК] в интервале 0÷1 вес.% стационарная скорость почти не меняется. [МАК]<sub>0</sub> влияет только на скорость в достационарной области.

Изучение влияния концентраций компонентов инициирующей системы ПК и ТЭА показало, что

$$W_{\text{cop}} \sim [\text{ПК}]_0^{1/2} \left\{ C + \frac{[\text{ТЭА}]_0}{a + b[\text{ТЭА}]_0} \right\} \quad (1)$$

(рис. 2 и 3). Следует учесть, что  $[\text{ТЭА}]_0$  изменялась в интервале  $0 \div 0,2$  вес. %.

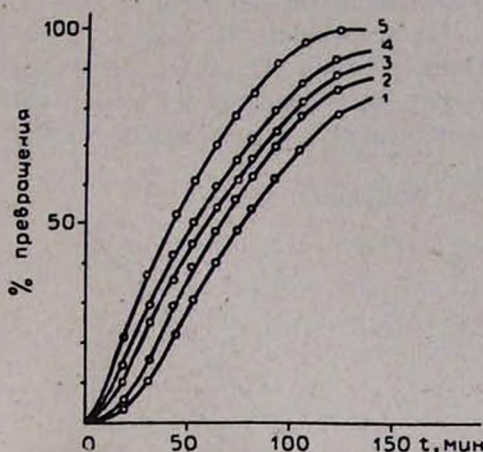


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации ХП с МАК при различных ее содержаниях в исходной смеси сомономеров: 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,5; 4 — 0,8; 5 — 1,0 вес. %.

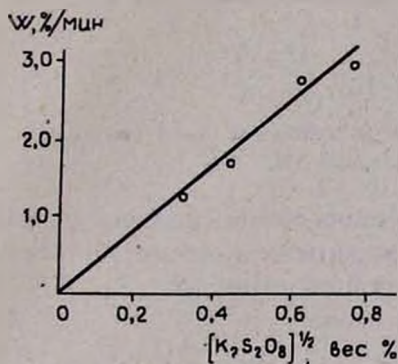


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ХП с МАК от содержания инициатора — ПК в системе.

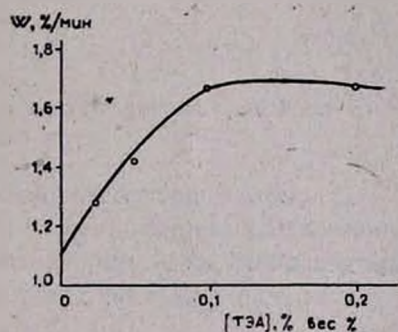


Рис. 3. Влияние концентрации ТЭА на скорость сополимеризации ХП.

Исследовано также влияние только двух компонентов, играющих роль эмульгатора-стабилизатора исходной эмульсии и латекса, пентадецилсульфоната натрия— $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$  (Е-30) и канифоли (К).

Из рис. 4 следует, что при  $[\text{Е-30}]_0 \leq 6\%$  и  $[\text{К}]_0 \leq 3\%$

$$W_{\text{cop}} \sim \{d + \sigma[\text{Е-30}]_0\} + \{z + e[\text{К}]_0\} \quad (2)$$

когда Е-30 и К присутствуют вместе (одна канифоль не обеспечивает устойчивости системы).



Отсюда следует, что скорость сополимеризации в стационарной области описывается уравнением:

$$W_{\text{соп}} = K_{\text{эф}} [\text{ПК}]_0^{1/2} \left( a + \frac{[\text{ТЭА}]_0}{a + b [\text{ТЭА}]_0} \right) (B + c [\text{Е-30}]_0 + e [K]_0) \quad (3)$$

где  $B = d + g$ . В уравнениях (1–3)  $a, b, c, d, e, C$  и  $B$  — эмпирические константы. На основании (3) можно утверждать, что скорость эмульсионной сополимеризации ХП с МАК при условии  $[\text{ХП}]_0 \gg [\text{МАК}]_0$  не подчиняется закону, вытекающему из теории Смита-Эварта. Он в большей мере укладывается в рамки теории Медведева [4].

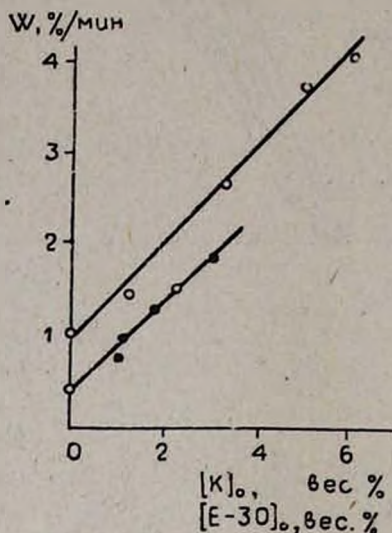
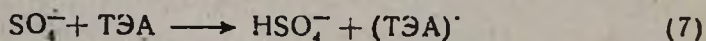
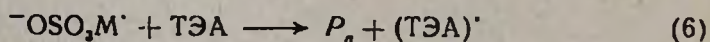
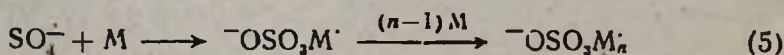
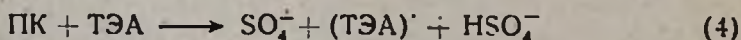


Рис. 4. Влияние эмульгатора Е-30 (о) и канфольной смолы (•) на скорость сополимеризации ХП.

Для объяснения своеобразного действия триэтанолamina можно воспользоваться общими положениями, развитыми в работе [5] и относящимися к пероксид-аминным иницирующим системам.

Согласно принятой кинетической схеме\*,

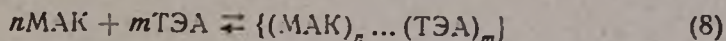


амин играет двоякую роль в процессе. В реакции (4) он участвует как компонент иницирующей системы (функция, приводящая к увеличению

\* В этой схеме  $(\text{ТЭА})^{\cdot} = (\text{НОС}_2\text{Н}_4)_2\text{NCCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{М} \equiv$  мономер,  $\text{Р}_n$  — мертвая макромолекула,  $n$  — степень полимеризации.

скорости полимеризации), а в актах (6) и (7) конкурирует с МАК в захвате  $\text{SO}_4^-$  и растущего радикала. Естественно, что акты (6) и (7) приводят к замедлению полимеризации.

При совместном присутствии ТЭА и МАК необходимо учесть также следующее равновесие:



которым можно регулировать концентрацию свободного, несвязанного ТЭА в водной фазе. Ввиду того, что  $[\text{МАК}]_0 \ll [\text{ХП}]_0$  равновесие (8), по-видимому, не может влиять на скорость роста цепи. К сожалению, изучаемая система очень сложна с точки зрения не только многокомпонентности, но и неоднородности. Поэтому количественное изучение равновесия (8) очень затруднено.

Из (2) следует, что  $W_{\text{сop}}$  зависит также от концентрации канифоли. Ввиду того, что в принципе можно использовать различные марки К, возникла необходимость исследовать также влияние марки К на скорость сополимеризации ХП с МАК. Во всех опытах количество К оставалось равным 1,2 вес. %. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Влияние марки канифоли на стационарную скорость сополимеризации ХП с МАК

| Марка К                          | Обычная | Диспроп.<br>(ЦНИПХИ) | Дистил.<br>(ЦНИПХИ) | Дистил. | Диспроп.<br>К-СК | Дистил.<br>«А» |
|----------------------------------|---------|----------------------|---------------------|---------|------------------|----------------|
| $W_{\text{сop}}, \% \text{ мин}$ | 1,7     | 1,6                  | 0,8                 | 2       | 2,7              | 3              |

Из таблицы следует, что лучше использовать канифоль К-СК или марки «А».

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтетический каучук, под. ред. И. В. Германова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 397.
2. Синтетические латексы, их модифицирование и применение в народном хозяйстве, Тезисы докладов 6-ой Всесоюзной латексной конф., Воронеж, 15—17 сентября 1981, стр. 30.
3. А. В. Геворкян, С. А. Аствацатрян, Л. К. Калантарян, Каучук и резина, № 12, 1982.
4. S. S. Medvedev, Kinetics and mechanism of polyreactions, 1971, стр. 39, Будапешт.
5. Н. М. Бейлерян, Докт. дисс., ЕГУ, 1974.