

# N- (β-ՔԼՈՐԷԹԻԼ) ԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Մ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Ա. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Կոնդենսացնելով N- (β-քլորէթիլ) ամինն ալիֆատիկ, ալիցիկլիկ արոմատիկ և հետերոցիկլիկ ալդեհիդներին ու կետոններին հետ ստացված են համապատասխան ալդիմիններ և կետիմիններ:

## SYNTHESIS OF N-(β-CHLOROETHYL)ALDIMINES AND KETIMINES

M. H. AVETIAN, A. V. GHAZARIAN and S. G. MATSOYAN

Corresponding aldimines and ketimines have been obtained by condensing N-(β-chloroethyl)amines with aliphatic, alicyclic aromatic, and heterocyclic aldehydes and ketones.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Bohme, M. Hillp, Chem. Ber., 103, 104 (1970).
2. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Э. А. Абрамова, А. Д. Николаев, Р. К. Исаева, Е. А. Британ, Н. Д. Зуева, Л. Ю. Пинегина, Л. Г. Кудимова, М. В. Кошелева, Тр. Перм. с.-х. ин-та, 68, 3 (1970).
4. R. Tiolais, Bull. soc. chim. France, 1947. 708.
5. W. E. Naslardsian, M. Zatlif, Chem. and Ind., 1959, 51.

Армянский химический журнал, т. 38, № 10, стр. 660—665 (1985 г.)

УДК 678.031 : 66.095,262.3 : /678.763.2+547.831 : 9/

## ФАЗОВЫЕ ОБРАЩЕНИЯ В ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦАХ В ПРОЦЕССЕ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА С МЕТАКРИЛАТАМИ

А. В. ГЕВОРКЯН, В. И. ЕЛИСЕЕВА, Л. Н. НАЗАРЯН и Н. В. ТИТОВА

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван  
Институт физической химии АН СССР, Москва

Поступило 14 V 1982

Изучены механизм формирования и фазовая структура латексных частиц, а также свойства латексов, синтезированных полунепрерывным методом затравочной полимеризации хлоропрена ХП с метакрилатами. Показано фазовое обращение в частицах микрокомпозиционных полимеров. Проведены опыты по получению покрытий на коже с использованием синтезированных различными методами латексов и показано различие в их свойствах.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылок 7.

С развитием и углублением представлений о механизме эмульсионной полимеризации расширяются возможности регулирования морфологии латексных частиц и, соответственно, пленкообразующей способности микрокомпозиционных полимеров и их физико-механических свойств [1—3]. Как было показано в [2, 3], при полунепрерывном ме-

тоде эмульсионной полимеризации многокомпонентных систем мономеров (акриловых, метакриловых виниловых) изменением последовательности введения мономеров в реакционную среду можно направленно регулировать фазовую структуру полимера в индивидуальных латексных частицах, получая при этом микрокомпозиционные полимеры с различными свойствами.

В настоящей работе методом электронной микроскопии изучены механизм образования, морфология частиц и их влияние на свойства латексов и пленок при полимеризации различными методами композиции ХП-бутилметакрилат (БМА)-метакриловая кислота (МАК).

Из ранее опубликованных работ были известны другие хлоропренакрилатные латексные сополимеры [4, 5], которые в настоящее время широко используются в различных областях современной техники в качестве пленкообразующих и пропитывающих составов и т. д.

Латексы получали тремя методами полунепрерывной полимеризации при использовании одних и тех же рецептов и условий синтеза.

1). Сополимеризацией ХП-БМА-МАК (70 : 30 : 50), осуществляемой постепенным введением этой смеси в реакционную систему.

2). Полимеризацией смеси I (ХП-МАК) в присутствии затравочно-го латекса II (БМА-МАК) в соотношении 70 : 30.

3). Полимеризацией смеси II в присутствии затравочного латекса I в соотношении 30 : 70.

Эмульсионную полимеризацию осуществляли в термостатированном стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, мешалкой, капельными воронками. В реактор вводили 1/3 часть раствора эмульгатора, устанавливали температуру синтеза (313 К), затем постепенно при постоянном перемешивании дозировали мономеры, растворы эмульгатора и инициатора. Соотношения компонентов, вводимых в реакционную среду, следующие (масс. ч.): мономеры—100, эмульгаторы Е-30—4, ОП-10—1, персульфат аммония—0,2, вода-бидистиллят—200.

О механизме образования и фазовой структуре частиц судили по электронным микрофотографиям (препараты контрастировали с помощью тетраоксида осмия).

Электронная микрофотография частиц латекса 1 представлена на рис. 1, из которого видно, что частицы сополимерного латекса в основной массе однородны, с небольшими включениями более резкой контрастности, связанной, по-видимому, с наличием в сополимерных цепях отдельных блоков ХП и БМА.

В процессе синтеза латексов 2 и 3 отбирали пробы на различных стадиях и исследовали их методом электронной микроскопии. Как видно из рис. 2, образующийся во второй стадии полимер концентрируется вокруг затравочных частиц, причем их диаметр существенно увеличивается, затем наблюдаются вкрапление в объем затравочных частиц микроблосков полимерной диеновой фазы, их постепенное срастание в сплошной шарообразный блок, внедряющийся в ядро частиц; при этом происходит обращение фаз с дезинтеграцией метакрилатного латекса и «выталкиванием» более полярного метакрилатного полимера на по-

верхность, граничащую с водной фазой. В результате дезинтегрированный метакрилатный полимер располагается на поверхности частиц конечного латекса в форме концентрической оболочки толщиной  $\sim 20$  нм. Лабильность частиц метакрилатного латекса, дезинтегрирующихся при обращении фаз при температуре полимеризации (313 К), связана с его размягчением ( $T_{\text{п.б.ма}} = 293$  К), а также содержанием в частицах некоторого количества остаточного мономера (5 масс.%).



Рис. 1. Электронная микрофотография частиц сополимерного латекса, полученного методом 1.



Рис. 2. Электронные микрофотографии частиц в процессе синтеза латексов методом 2: а — затравочного латекса II (БМА—МАК); б — латекса после введения первых порций ХП; в — латекса при дальнейшем введении ХП; г — конечного латекса.

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что латексы 2 и 3 одного и того же композиционного состава, но полученные при разной последовательности введения мономеров, резко различаются агрегативной устойчивостью при замораживании-оттаивании. Интересно отметить, что латекс 3 неморозостоек, в то время как латекс 2 выдерживает 7 циклов замораживания (243 К)-оттаивания. Появление агрегативной устойчивости «обращенного» латекса 1 связано с большей концентрацией карбоксильных групп в поверхностной зоне оболочки частиц в результате их самопроизвольной термодинамически выгодной ориентации на границе с водной фазой в процессе дезинтеграции сополимера II (БМА-МАК) и выхода его в форме доменов на поверхность частиц. В оболочке же частиц латекса 3 имеет место случайное распределение карбоксильных групп, происходящее при сополимеризации БМА с МАК

во второй стадии полимеризации, ввиду чего концентрация их на поверхности частиц меньше. Различие в распределении карбоксильных групп в латексах 2 и 3 подтверждается и приведенными в табл. 2 данными о свойствах пленок: существенное увеличение прочности и снижение водопоглощения пленки и латекса 2 объяснено большей концентрацией межчастичных водородных связей между карбоксильными группами при пленкообразовании и, соответственно, большей плотностью пленки.

Таблица 1

Коллоидные свойства латексов (ХП—БМА—МАК, 70:30:5),  
полученных разными методами

| Метод получения                   | Коллоидные свойства латексов |      |       |                             |          |
|-----------------------------------|------------------------------|------|-------|-----------------------------|----------|
|                                   | концентрация, %              | pH   | D, нм | $\eta$ , мДж/м <sup>2</sup> | $\eta^*$ |
| 1. Сополлимеризация               | 34,5                         | 1,02 | 180   | 36,1                        | 0        |
| 2. Затравочная полимеризация II/I | 34,4                         | 1,15 | 140   | 33,5                        | 7        |
| 3. Затравочная полимеризация I/II | 34,3                         | 0,90 | 130   | 32,5                        | 0        |

\* Устойчивость к замораживанию (243 К)-оттаиванию, число циклов.

Таблица 2

Свойства пленок латексов (ХП—БМА—МАК, 70:30:5),  
полученных разными методами затравочной полимеризации

| Метод получения латекса | Водопоглощение, % | Разрушающее напряжение при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % |
|-------------------------|-------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|
| 2                       | 3,8               | 4,44                                       | 410                                    |
| 3                       | 90,0              | 2,11                                       | 540                                    |

В табл. 2 и 3 приведены результаты испытаний свойств покрытий на кожах [6] с использованием в качестве пленкообразующих синтезированных новых латексных сополимеров хлоропрена.

Полученные результаты свидетельствуют о преимуществе композиционного латексного полимера для эксплуатационных свойств покрытий на коже.

Таблица 3

Свойства покрытий на коже с использованием латексов (ХП—БМА—МАК, 70:30:5),  
полученных разными методами

| Метод получения латекса | Устойчивость к мокрому трению, обороты | Адгезия к мокрой коже, Н/м |
|-------------------------|----------------------------------------|----------------------------|
| 1                       | 176                                    | 183                        |
| 2                       | 194                                    | 218                        |

Из приведенных данных можно сделать вывод о значении явления обращения фаз в частицах карбоксилсодержащих латексов микрокомпозиционных полимеров для их коллоидных и пленкообразующих свойств. Оно приводит, с одной стороны, к увеличению морозостойкости латекса и, с другой, к повышению прочностных характеристик и водостойкости получаемых на их основе покрытий.

# ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ՓԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏՆԵՐԻ ՀԵՏ ԵՐԿՓՈՒԼ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Վ. Ե. ԵԼԻՍԵՅԵՎԱ, Լ. Ն. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ն. Վ. ՏԻՏՈՎԱ

Ուսումնասիրված է լատեքսային մասնիկների կառուցվածքը, առաջացման մեխանիզմը, ինչպես նաև թաղանթ առաջացնող նյութերի հատկությունները: Առաջին անգամ հայտնաբերված են ֆազային և կառուցվածքա-մորֆոլոգիական փոխարկումները, որոնք տեղի ունեն թլորոպրեն-ակրիլատային սոսուլիմերային լատեքսների մասնիկներում, միկրոկոմպոզիցիոն լատեքսային պոլիմերների ստացման ժամանակ:

Ցույց է տրված, որ այդ փոխարկումները կապված են սկզբնական (նախապես տրված) մասնիկների ապահոնտեզացման և մասնիկների կառույցի փոփոխության հետ: Ստացված արդյունքներից կարելի է եզրակացնել, որ պոլիմերիցման սխեման տրվող մոնոմերների հերթականության փոփոխմամբ հնարավոր է դառնում կարգավորել միկրոկոմպոզիցիոն լատեքսային պոլիմերների մորֆոլոգիական հատկությունները, համապատասխանաբար նաև նրանց հիման վրա ստացվող թաղանթ առաջացնողների ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները:

## PHASE TRANSFORMATIONS IN LATEX PARTICLES IN A TWO-STAGE EMULSION COPOLYMERIZATION OF CHLOROPRENE WITH ACRYLATES

A. B. GUEVORKIAN, V. I. YELISSEYEVA, L. N. NAZARIAN and N. V. TITOVA

The mechanism of latex particle formation, its structure, as well as the properties of film-forming materials produced by semicontinuous emulsion copolymerization of chloroprene and acrylates with a sequence of successive monomer introduction into the reaction zone have been investigated. On the basis of results obtained it can be concluded that a variation in comonomer successive introduction gives new possibilities to regulate the morphological properties of microcompositional latex polymers and consequently certain physicochemical parameters of film-forming materials produced on their basis.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Елисеева, Н. В. Титова, А. Е. Чалых, Г. Л. Слонимский, ВМС, А20, 1265 (1978).
2. Н. В. Афанасьева, Т. И. Борисова, Е. Р. Чичагова, В. А. Шелев, Н. В. Титова, В. И. Елисеева, ВМС, А24, 1027 (1982).

3. В. И. Елисева, А. С. Герасимова, Э. С. Француз, Н. В. Титова, Н. В. Афанасьева, Т. И. Борисова, ВМС, А26, 1382 (1984).
4. В. И. Елисева, Н. Г. Каралетян, И. С. Бошняков, А. А. С. Маргарян, ВМС, А7, 497 (1965).
5. Авт. свид. СССР № 971841, Бюлл. изобр., № 41 (1982).
6. В. И. Елисева, Полимерные пленкообразователи для отделки кож, Ростехиздат, 1961, стр. 183, 204.

Армянский химический журнал, т. 38, № 10, стр. 665—667 (1985 г.)

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.439+542.928.9

### КОКСОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ РАСПАДЕ ДИ-ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИДА

М. Т. ЧАЛТЫКЯН, Э. Г. ЛАЗАРЕВ, К. Г. ГАЗАРЯН,  
Т. А. ГАРИВЯН и Р. К. АЛИЕВ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 X 1984

В работе [1] было показано, что ди-трет-бутилпероксид (ДТБП) прочно хемосорбируется на катализаторе 5%  $\text{KCl/SiO}_2$ , в то время как на поверхности чистого аэросила адсорбируется только физически. При изучении кинетики распада ДТБП на вышеуказанных катализаторах нами было обнаружено явление коксования поверхности, причем визуально на 5%  $\text{KCl/SiO}_2$  оно происходило интенсивнее, чем на  $\text{SiO}_2$ . Представляло интерес изучение природы и свойств образующегося кокса на  $\text{SiO}_2$  и 5%  $\text{KCl/SiO}_2$ .

Процесс коксообразования исследовался при распаде ДТБП и взаимодействии ацетона—основного продукта распада ДТБП—[2] с поверхностью. За коксованием следили по спектрам ЭПР парамагнитных центров кокса [3]. Метод приготовления образцов описан в [1].

Опыты проводились в проточной бессмазочной ампуле, помещенной в резонатор ЭПР-спектрометра. Образцы навеской в 0,02 г помещались в размельченном виде на дно ампулы. Газ-носитель—гелий, проходя через жидкий пероксид, насыщался его парами и поступал в ампулу с образцом. Время контакта реакционной смеси с поверхностью катализатора равнялось  $5 \cdot 10^{-3}$  с. Образец предварительно обрабатывался в токе кислорода при  $500^\circ$  в течение 2 ч, а затем в токе гелия 1 ч. Коксование проводилось при  $250\text{—}300^\circ$ . Спектры ЭПР записывались при комнатной температуре на радиоспектрометре «Varian—104 А» после обработки образца парами пероксида в течение 30 мин.

Сигнал ЭПР парамагнитных центров образующегося кокса как на  $\text{SiO}_2$ , так и на 5%  $\text{KCl/SiO}_2$ , имел ширину  $\Delta H = 5$  Гс,  $g = 2,0036$ . В одинаковых условиях эксперимента пиролиз пероксида протекал с обра-