

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Р. С. АРУТЮНЯН, В. В. ГРИГОРЯН, И. М. ПИРОЕВА,
Ю. К. КАБАЛЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 27 II 1989

Получен частично сшитый полихлоропрен с добавками N,N-диметиламиноэтилметакрилата. С увеличением концентрации последнего увеличиваются скорость эмульсионной полимеризации хлоропрена и среднемолекулярная масса полихлоропрена, а растворимость полимера в хлороформе уменьшается. Полученный полимер обладает высокими физико-механическими показателями.

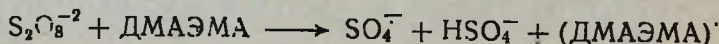
Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 10.

Поперечно сшитые каучуки широко используются в резинотехнической промышленности [1—4]. Эти каучуки синтезируются в основном методом эмульсионной радикальной полимеризации (ЭП) [5]. Отличительной особенностью их получения является образование на стадии латекса пространственно сшитой структуры в отдельных микрообъемах эластомеров. При этом используются как химические, так и физические способы структурирования. Суть химического способа заключается в том, что сополимеризация исходных мономеров протекает в присутствии сшивающего агента, в качестве которого применяются вещества, содержащие реакционноспособные полифункциональные группы [6].

В качестве сшивающего агента нами был выбран N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА) с учетом того, что, во-первых, в отношении хлоропрена он может быть сомономером; во-вторых, этот амин с персульфатом калия составляет иницирующую систему [7]; в-третьих, являясь передатчиком цепи, что характерно для третичных аминов, он должен привести к образованию пространственно сшитых структур [8].

Полимеризация осуществлялась при $30 \pm 1^\circ$, конверсия мономера в полимер 99,6—99,8%. В конце процесса полимеризации латекс стабилизировался водной дисперсией НГ-2246 [2,2-метилтен-бис-(4-метил-6-третбутилфенол)]. Полимер из латекса был выделен 20% водным раствором NaCl, высушен при 60° . Средние молекулярные массы (СММ) определены вискозиметрически [9], физико-механические параметры измерялись стандартными приборами [10].

Показано, что с ростом концентрации ДМАЭМА скорость полимеризации увеличивается (рис. 1). Это, по-видимому, связано с актом иницирования цепи:



Однако ДМАЭМА участвует и в других актах полимеризации (роста, передачи, обрыва и сшивки цепей). Причем с увеличением концентрации амина увеличивается степень сшивания, растворимость полимера уменьшается, а СММ увеличивается (табл.).

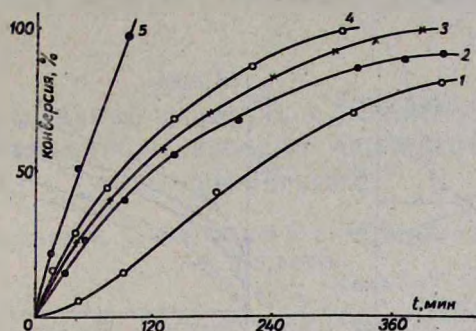


Рис. 1. Кинетические кривые ЭП хлоропрена при различных концентрациях ДМАЭМА. %: 1—0, 2—0,1, 3—0,2, 4—0,3, 5—0,5.

Увеличение количества ДМАЭМА в каучуке до 0,2% приводит к снижению исходной вязкости по Муни и увеличению разрывной прочности вулканизата (рис. 2). Следует указать, что прочностные показатели вулканизатов намного выше, чем аналогичные для наирита ПС, серийно освоенного на опытном заводе ВНИИПолимер. Эластические свойства вулканизатов при этом не изменяются. Увеличение количества ДМАЭМА выше 0,2% в каучуке приводит к росту вязкости по Муни и снижению физико-механических показателей стандартных вулканизатов.

Таблица

Свойства каучуков и резиновых смесей

[ДМАЭМА], %	10^{-5} СММ	Исходная раствори- мость в хлоро- форме, %	Вязкость резиновой смеси по Муни	Скорчинг по Муни (120°), мин	Усадка резино- вой смеси, %		Темп. начала потери веса, °С
					по пло- щади	по длине	
0	4,2	100	38	6	57,0	61	120
0,2	7,5	100	27	8	58,0	60	148
0,3	9,1	95	23	4	61	65	152
0,5	10,0	80	50	3	54	56	155
2,0	—	<30	—	10	58	52	175
ПС	—	<15	51	—	—	—	100

В таблице приведены некоторые показатели полученных каучуков и резиновых смесей на их основе. Увеличение количества ДМАЭМА до 0,3% приводит к некоторому росту СММ каучуков, когда их растворимость в исходном состоянии почти полная. Резиновые смеси характеризуются достаточно низкой усадкой как по площади, так и по длине образца.

На рис. 3 приведены кинетические кривые кристаллизации синтезированных каучуков при $+5^\circ$. Как видно из полученных данных, введение в сополимер ДМАЭМА до 0,2% достаточно резко снижает скорость кристаллизации. Однако большие количества ДМАЭМА приводят к некоторому повышению скорости кристаллизации каучука.



Рис. 2. Зависимость свойств каучуков (1) и вулканизатов (2, 3) от содержания ДМАЭМА: 1 — вязкость по Муни при 100° , 2 — предел прочности при разрыве, 3 — относительное удлинение при разрыве.

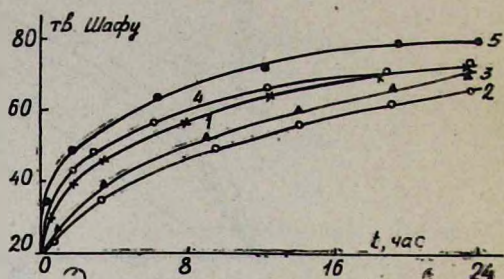


Рис. 3. Изменение твердости каучуков с различным содержанием ДМАЭМА от времени выдержки при 5° , %: 1 — 0,0, 2 — 0,2, 3 — 0,8, 4 — 0,5, 5 — 2.

На рис. 4 приведены кинетические кривые процесса вулканизации синтезированных каучуков. Как следует из рисунка, введение ДМАЭМА в сополимер в незначительных количествах приводит к резкому росту прочностных показателей резин при малых временах вулканизации. Увеличение времени вулканизации выше 10 мин приводит к некоторому снижению прочности резин, однако их эластические показатели остаются достаточно высокими.

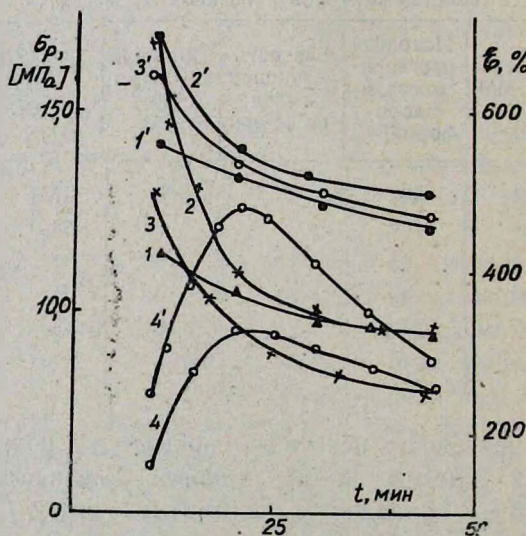


Рис. 4. Зависимость предела прочности (1, 2, 3, 4) и относительного удлинения (1', 2', 3', 4') резин на основе каучуков с различным содержанием ДМАЭМА от времени вулканизации при 145° , %: 1, 1' — 0,0, 2, 2' — 0,2, 3, 3' — 0,3, 4, 4' — 0,5.

Для сравнения в таблице и в работе [8] имеются некоторые показатели сополимеров на основе хлоропрена, выпускаемых промышленностью под маркой ПС и КВС, которые являются поперечно сшитыми полимерами с маленькой усадкой. Как следует из вышеприведенных результатов, сополимер хлоропрена с ДМАЭМА можно рекомендовать для применения в резинотехнической и кабельной промышленности.

**ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ N,N-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼՄԵՏԱԿ-
ՐԻԼԱՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՆՄՈՒՇՆԵՐԻ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ի. Մ. ՊԻՐՈԵՎԱ, ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ և
Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ**

Ստացված է մասնակի կարված պոլիքլորոպրեն N,N-դիմեթիլամինա-
էթիլմեթակրիլատի (ԴՄԱԷՄ) հավելույթներով: ԴՄԱԷՄ-ի կոնցենտրացիայի
մեծացմամբ քլորոպրենի էմուլսիոն պոլիմերացման արագությունը և պոլի-
քլորոպրենի միջին մոլեկուլային զանգվածը աճում են, իսկ պոլիմերի լուծե-
լիությունը քլորոֆորմում նվազում է: Ստացված պոլիմերը ունի բարձր ֆի-
զիկա-մեխանիկական ցուցանիշներ:

KINETICS OF CHLOROPRENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF N,N-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE AND THE PROPERTIES OF THE OBTAINED SAMPLES OF POLYCHLOROPRENE

**R. S. HAROUTYUNIAN, V. V. GRIGORIAN, I. M. PIROEVA,
Yu. K. KABALIAN and N. M. BEYLERIAN**

Partially crosslinked polychloroprene containing N,N-dimethylami-
noethyl methacrylate (DMAEMA) additives has been obtained. It has
been found that DMAEMA concentration increase causes the rise of the
rate of the emulsion polymerization and the mean molecular weight as
well, at the same time the decrease of a solubility in chloroform is ob-
served.

The polymer obtained has high physical and mechanical characte-
ristics.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Никогосян М. Г., Бошняков И. С., Кабалян Ю. К. — Пром. Армении, 1974, № 3, с. 68.
2. *Zvi Rigbi* — Rubb. Chem. Technol. 1968, v. 41, № 5, S. 1132.
3. Уральский М. Л., Горелик Р. А., Буканов А. М. — Каучук и резина, 1976, № 1, с. 18.
4. Уральский М. Л., Горелик Р. А., Буканов А. М. — Каучук и резина, 1977, № 5, с. 12.
5. Догадкин Б. А. — Химия эластомеров, М., Химия, 1972, с. 95.
6. Уральский М. Л., Горелик Р. А., Буканов А. М. — Поперечно сшитые каучуки. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977, с. 63.
7. Акопян Р. М., Кайфаджян А. М. — Межвуз. сб. научн. трудов, химия и хим. технология, Ереван, 1988, № 3, с. 19.

8. Авт. свид. № 1548185 (1989), СССР/Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Пироева И. М., Кабалай Ю. К., Мартиросян Г. Т., Аствацатрян С. А., Айрян С. М. — Бюлл. изобр., № 9, 1990.
9. Геворкян А. В., Багдасарян Р. В., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 3, с. 245.
10. Резниковский М. М., Луковская А. И. — Механические испытания каучуков и резины. М.—Л., Химия, 1964.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 608—610 (1990 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.095.253—541.124

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ С 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНОМ

Г. П. МАЦОЯН, Ф. Х. СНГРЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

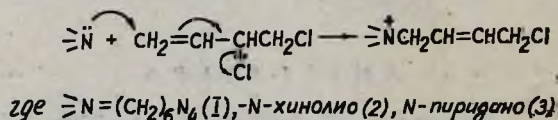
Поступило 27 III 1989

Как известно, четвертичные аммониевые соли (ЧАС) находят широкое применение в качестве смачивателей, ПАВ, ингибиторов, анионнообменных смол. Известно также, что взаимодействие 3,4-дихлор-1-бутена с первичными и вторичными аминами сопровождается образованием как продуктов замещения, так и отщепления [1].

Целью данной работы является синтез четвертичных аммониевых солей на основе 3,4-дихлор-1-бутена и доступных третичных аминов. а также изучение кинетики этих реакций.

Результаты и их обсуждение

По аналогии с первичными и вторичными аминами [2], следовало ожидать, что алкилирование третичных аминов 3,4-дихлор-1-бутеном будет происходить в основном за счет аллильного атома хлора с переносом реакционного центра:



Реакция алкилирования была проведена в среде метанола. Показано, что в результате взаимодействия третичных аминов с 3,4-дихлор-1-бутеном при 50—60° образуются в основном ЧАС с 4-хлор-2-бутенильной группой с 89—95% выходом. Строение полученных моноаммониевых солей установлено встречным синтезом—взаимодействием третичных аминов с 1,4-дихлор-2-бутеном.

