

УДК 678.01:53+678.744+678.763

ЛАТЕКСЫ СОПОЛИМЕРОВ ХЛОРОПРЕНА С АКРИЛАТАМИ

*В. И. Елисеева, Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков,
А. С. Маргарян*

В работе была исследована возможность получения латексов на основе эмульсионной сополимеризации хлоропрена с акрилатами. Такие продукты могут представить большой практический интерес в качестве пленкообразователей, клеящих материалов и для некоторых других целей. Химическое совмещение акрилатов с хлоропреном может привести к расширению температурного интервала эластичности полиакрилатов и повышению стойкости полихлоропрена к атмосферным условиям. Наличие звеньев хлоропрена в макромолекулах полимера создает возможность применения его в качестве клеевой прослойки путем использования процесса вулканизации.

Неблагоприятное соотношение параметров сополимеризации хлоропрена и акриловых эфиров [1] вызывает сомнение у исследователей в возможности сополимеризации этих мономеров.

В результате проведения опытов по эмульсионной сополимеризации хлоропрена с низшими эфирами акриловой и метакриловой кислот нами был разработан метод получения коллоидно-стабильных латексов на этой основе. При этом было установлено, что латексы с наиболее широким диапазоном механических свойств полимера могут быть получены при сополимеризации хлоропрена с метилметакрилатом, в связи с чем в работе изучался этот тип латексов.

Исследование кинетики эмульсионной сополимеризации хлоропрена (ХП) с метилметакрилатом (ММА) показало, что глубокая конверсия (93—100%) может быть достигнута при 60° за 4—5 час. При этом с увеличением относительного содержания ММА скорость процесса понижается.

Состав полученных сополимеров определяли растворением их в растворителях с селективной растворяющей способностью [2].

В качестве растворителя была выбрана уксусная кислота, хорошо растворяющая полиметилметакрилат (ПММА) и совершенно не растворяющая полихлоропрен (ПХП). Растворению подвергли две серии образцов — коагулюмы сополимерных латексов и коагулюмы латексов гомополимеров ММА и ХП, смешанных между собой в соотношениях, соответствующих составу сополимера. Полученные данные приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что при эмульсионной сополимеризации ХП и ММА в изученных соотношениях образуются полимеры, практически нерастворимые в уксусной кислоте; с другой стороны, смесь соответствующих гомополимеров в уксусной кислоте частично растворяется, и растворимая их часть количественно равна доли ПММА в смеси. Таким

образом, результаты опытов показывают, что весь ММА, использованный при синтезе, вступает в сополимеризацию с ХП.

Представляло интерес также выяснить, содержится ли в продуктах сополимеризации гомополимер ХП. Ввиду того что продукты сополимеризации не растворялись ни в одном из обычных растворителей (очевидно, в связи с образованием сетчатой структуры), были синтезированы латексы тех же сополимеров с применением регулятора — диизопропилксантогендисульфида, препятствующего образованию сетчатой структуры. Коагу-

Таблица 1

Растворимость в уксусной кислоте сополимеров и смеси гомополимеров хлоропрена и метилметакрилата

Весовое соотношение ХП:ММА		Содержание хлоропрена, % (по данным анализа)	Содержание метилметакрилата, % (по расчету)	Растворимость в уксусной кислоте, %
в исходной эмульсии при сополимеризации	в смеси гомополимеров			
70 : 30	—	70,2	29,8	0,8
60 : 40	—	60,1	39,9	1,2
50 : 50	—	49,9	50,1	1,5
—	70 : 30	69,0	31,0	29,7
—	60 : 40	60,5	39,5	38,8
—	50 : 50	51,0	49,0	47,1
—	0 : 100	0	100	100
—	100 : 0	100	0	0,2

люм таких латексов полностью растворялся в обычных растворителях ПХП — ароматических углеводородах, галогеносодержащих углеводородах, сложных эфирах, пиридине.

Было установлено, что при добавлении анилина к раствору ПХП в пиридине полимер выпадает в осадок; при добавлении же анилина к пиридиновому раствору продукта сополимеризации ХП и ММА осаждения полимера не происходит. Таким образом, было установлено, что в результате сополимеризации получался сополимер ХП и ММА, практически не содержащий гомополимеров.

С целью выяснения структуры цепей полученных сополимеров (расположения в них мономерных звеньев) нами были найдены константы сополимеризации мономеров, и на основе найденных констант был рассчитан вероятный состав сополимера. Для расчета констант сополимеризации определяли состав сополимера на разных стадиях (глубине конверсии) полимеризации при различном исходном молярном соотношении мономеров (табл. 2). О составе сополимера судили по содержанию в нем хлора, определенного по методу Кариуса. Расчет коэффициентов производили по полному уравнению Майо и Льюиса [3]. При этом были получены следующие результаты: для хлоропрена $r_1 = 3,9 \pm 0,25$, для метилметакрилата $r_2 = 0,18 \pm 0,06$.

Знание констант сополимеризации дало нам возможность определить не только состав, но и структуру сополимера. При сополимеризации мономеров M_1 и M_2 вероятность образования в макромолекулах связей M_1-M_1 ; M_1-M_2 ; M_2-M_1 ; M_2-M_2 определяется удельным весом соответствующей элементарной реакции в общей скорости процесса роста макромолекулы [4]. Расчет вероятности образования этих связей производили по приближенным уравнениям, предложенным Абкиным и Медведевым [5, 6]. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Приведенные графики показывают, что метилметакрилатные звенья в макромолекулах состоят преимущественно из одной мономерной единицы, тогда как хлоропреновые звенья состоят из разного количества мономерных единиц.

Таблица 2

Результаты расчета состава сополимера хлоропрена (M_1) с метилметакрилатом (M_2)

Содержание мономеров в исходной эмульсии, мол. %		K_1	Общая глубина полимеризации, мол. %	Состав сополимера, мол. %		Превращение ХП, %
M_1	M_2			M_1	M_2	
58,8	41,2	4,08	В началь- ный момент	85,3	14,7	В началь- ный момент
			10,4	84,6	15,4	15
			21,2	83,0	17,0	30
			32,7	80,7	19,3	45
			43,5	80,1	19,9	60
			55,9	78,9	21,1	75
69,5	30,5	4,02	65,0	75,1	24,9	83
			76,3	69,2	30,8	90
			В началь- ный момент	90,1	9,9	В началь- ный момент
			15,6	89,1	10,9	20
			31,4	88,5	11,5	40
			47,9	87,2	12,8	60
79,5	20,5	3,55	61,1	85,3	14,7	73
			74,0	83,8	16,2	85
			82,0	80,6	19,4	95
			В началь- ный момент	93,2	6,08	В началь- ный момент
			12,8	93,0	7,0	15
			25,8	92,25	7,75	30
			39,0	91,8	8,2	45
			52,6	90,7	9,3	60
			66,3	89,9	10,1	75
			76,0	88,8	11,2	85
84,6	87,4	12,6	93			

Механические свойства пленок латексов, полученных при молярных соотношениях ХП:ММА от 10:1 до 7:7*, определенные на приборе Поляни с автоматической записью напряжений на фотопленку осциллографа [7], приведены в табл. 3. Для сооставления в этой таблице приведены также данные о механических свойствах пленки из метилакрилатного латекса.

Из табл. 3 следует, что, меняя исходное соотношение ХП:ММА, можно получить латексы, образующие пленки различной степени эластичности. При старении эти пленки достаточно устойчиво сохраняют свои свойства, хотя и обнаруживают некоторую склонность к деструкции. Сравнение механических свойств пленок при различных температурах показывает, что температурный интервал их эластичности значительно шире, чем пленок из акриловых полимеров.

Исследование механических свойств сополимера ХП с ММА (весовое соотношение мономеров в исходной эмульсии 7:3), полученного при различной глубине полимеризации, показало, что сополимер в процессе синтеза постепенно обогащается ММА; жесткость

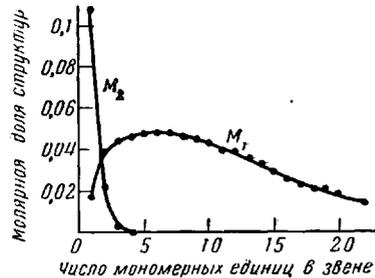


Рис. 1. Распределение звеньев в макромолекуле сополимера хлоропрен — метилметакрилат (молярное соотношение 8:3) при 50%-ной глубине полимеризации метилметакрилата

M_1 — хлоропрен; M_2 — метилметакрилат

* Латексы сополимеров с большим содержанием ММА не образуют при обычной температуре пленок ввиду жесткости полимера.

Таблица 3

Механические свойства пленок эмульсионных сополимеров хлоропрена и метилметакрилата

Исходное молярное соотношение ХП : ММХ при со- полимеризации	Свойство пленок					
	удлинение при разрыве, %			модуль эластичности, кг/см ²		
	при 20°		при -20° до старения	при 20°		при -20° до старе- ния
	до старе- ния	после старе- ния		до старе- ния	после старе- ния	
10 : 1	1143	1143	—	5,86	5,1	—
9 : 2	1300	1100	—	11,5	9,3	—
8 : 3	1071	857	501	24,0	14,5	98,6
7 : 4	681	650	292	28,8	21,0	11,09
5,7 : 5	512 *	—	0	33,0	—	—
Полиметилакри- лат	980	980	0	6,0	6,0	—

* Пленки были высушены при 60°, так как при 20° пленкообразования не происходило.

полимера с глубиной полимеризации возрастает так же, как и температура перехода второго рода (табл. 4).

К числу важных свойств латексных пленок относится их способность поглощать воду при увлажнении и намокании. В связи с этим была исследована кинетика поглощения воды погруженными в воду пленками латексов, полученных при различном соотношении мономеров. Кинетические кривые поглощения воды пленками приведены на рис. 2. Для сопоставления на том же рисунке приведена кривая поглощения воды пленкой акрилатного латекса. Это сопоставление показывает большое преимущество сополимерных латексов. Так, максимальное поглощение воды полученными

Таблица 4

Зависимость физико-механических свойств сополимера хлоропрена с метилметакрилатом от глубины полимеризации мономеров
(Весовое соотношение ХП : ММА = 7 : 3)

Глубина полимеризации, %	Удаление при разрыве, %		Сопротивление разрыву, Г/мм ²		Модуль при 10%-ном удлинении		Модуль при 100%-ном удлинении		Температура вязкого течения, °С
	+20°	-20°	+20°	-20°	+20°	-20°	+20°	-20°	
98	1517	886	588	908	136	395	212	533	113
93	1993	927	578	1073	54	288	111	556	95
88	1910	1150	334	750	31	119	84	226	97
84	2260	1290	337	347	44	66	69	127	80

из них пленками составляет ~10%, тогда как пленка акрилатного латекса в этих же условиях поглощает 40% воды, а максимальное поглощение ею воды составляет 100%.

Для характеристики коллоидных свойств сополимерных латексов определяли размеры и распределение по величине частиц, а также насыщенность их адсорбционным слоем эмульгатора [8—11]. При использовании электронномикроскопического метода получены данные о размере частиц латекса (молярное соотношение ХП : ММА = 8 : 3), представленные кривой распределения, изображенной на рис. 3. Из полученных данных видно, что латексы характеризуются относительной монодисперсностью; средний диаметр частиц составляет ~770 Å.

Для определения насыщенности эмульгатором поверхности частиц и одновременно их диаметра мы воспользовались методом, основанным на титровании латекса эмульгатором до достижения постоянного значения поверхностного натяжения, соответствующего критической концентрации

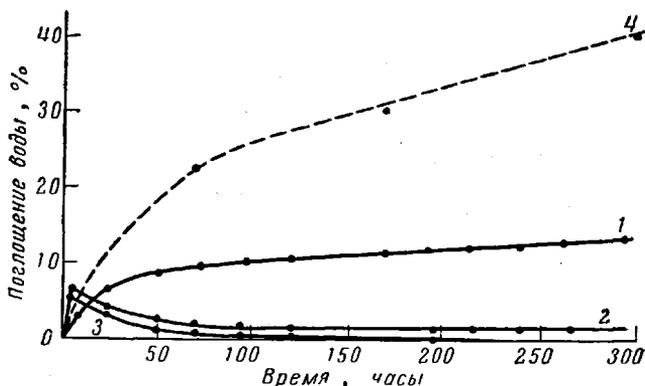


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения воды латексными пленками сополимеров

Молярное соотношение ХП:ММА (в молях): 1—10:1, 2—9:2, 3—8:3, 4—этилакрилат:ММА 6,5:3,5

мицеллообразования [12, 13]. Расчет показал, что в процессе синтеза латекса достигается степень насыщения эмульгатором 64% поверхности его частиц. Диаметр частиц, определенный по этому методу, составил 570 Å, что близко к величине среднего диаметра частиц, определенного электронно-микроскопическим методом.

Полученные данные о размерах частиц и степени насыщения их поверхности эмульгатором показывают, что новые сополимерные латексы характеризуются достаточной стабильностью.

Свойства новых сополимерных латексов позволили с успехом использовать их в качестве пленкообразователей и импрегнатов. В связи с этим организовано серийное производство таких материалов.

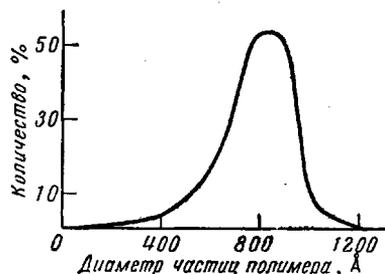


Рис. 3. Распределение частиц по величине в латексе сополимера хлоропрен — метилметакрилат (молярное соотношение 8:3)

Выводы

1. Проведена работа по получению и исследованию свойств латексов сополимеров хлоропрена с акрилатами.

2. Показано, что в результате сополимеризации указанных мономеров образуются сополимеры, отличающиеся по свойствам от механической смеси соответствующих гомополимеров.

3. На основе уравнения Майо и Льюиса экспериментально определены константы эмульсионной сополимеризации хлоропрена и метилметакрилата.

4. На основе найденных констант рассчитана вероятная структура сополимера (8 молей хлоропрена — 3 моля метилметакрилата), характеризующаяся чередующимся расположением в макромолекулах различного количества звеньев хлоропрена через одно звено метилметакрилата.

5. При определенных молярных соотношениях хлоропрена и метилметакрилата образуются латексы, представляющие интерес в качестве пленкообразующих материалов. Показано, что такие латексы характеризуются коллоидной стабильностью, высокой степенью дисперсности, обра-

зуют пленки, исключительно устойчивые против намокания в воде, с удовлетворительной устойчивостью к старению, сохраняющие эластичность в довольно широком температурном интервале.

Ереванский филиал Научно-исследовательского
института синтетического каучука

Поступила в редакцию
2 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. L. I. Young, J. Polymer Sci., **54**, 411, 1961.
2. C. S. Marvel, G. D. Jones, T. W. Martin, G. Schetz, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2356, 1942.
3. K. Mayo, M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
4. E. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 2050, 1944.
5. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **56**, 177, 1947.
6. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Тр. III конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1948.
7. В. И. Елисеева, Полимерные пленкообразователи для отделки кожи, Ростехиздат, 1961.
8. В. Ясоби, Angew. Chem., **64**, 539, 1952.
9. M. G. Zwicker, Industr. and Engng. Chem., **44**, 774, 1952.
10. В. Н. Цветков, Е. М. Александрова, Химич. пром-сть, 1958, № 5, 20.
11. А. В. Лебедев, Н. А. Фермор, С. М. Милиц, Сб. Синтез латексов и их применение, Госхимиздат, 1961, стр. 128.
12. S. H. Maron, M. K. Elder, J. N. Ullvitret, J. Colloid. Sci., **9**, 89, 236, 347, 1954.
13. S. H. Maron, W. W. Bowler, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3893, 1948.

CHLOROPRENE — ACRYLATE COPOLYMER LATEXES

*V. I. Eltseeva, N. G. Karapetyan, I. S. Boshnyakov,
A. S. Margaryan*

Summary

The preparation and properties of chloroprene — acrylate copolymer latexes have been investigated. The copolymerization leads to products differing in properties from a mechanical mixture of the corresponding homopolymers. The Mayo and Lewis constants have been experimentally determined for the emulsion copolymerization of chloroprene and methyl methacrylate. The possible structure of the copolymer (8 moles of chloroprene — 3 moles of methyl methacrylate) has been calculated. It is characterized by an alternating distribution of various numbers of chloroprene units and one methyl methacrylate unit. At certain molar ratios between chloroprene and methyl methacrylate, latexes are formed that show promise as film forming substances. The latexes display colloidal stability, high dispersion and give films that are exceptionally resistant to water and quite resistant to aging, retaining their elasticity within rather broad temperature limits.

К статье О. В. Смирновой и др., к стр. 503

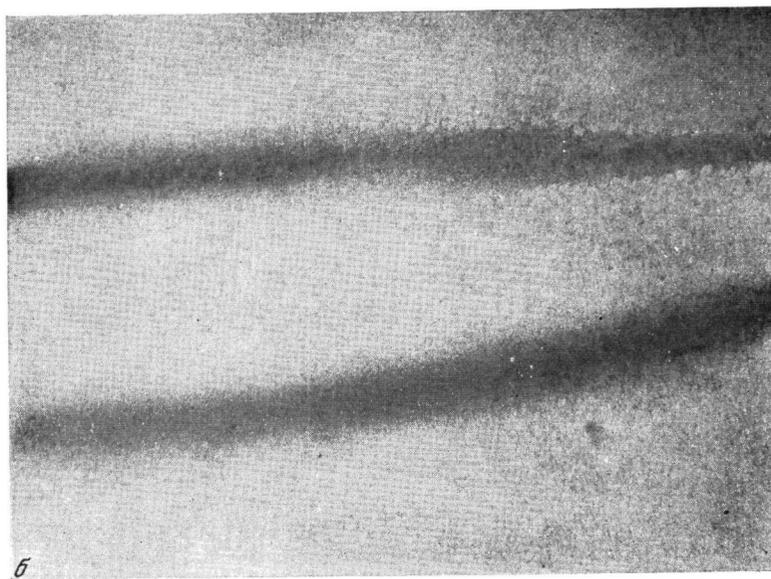
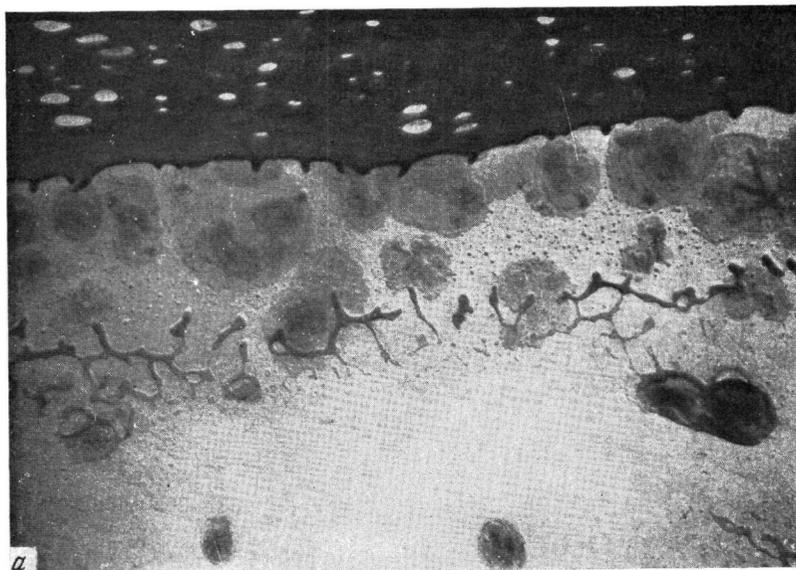


Рис. 6. Электронномикрофотография поликарбоната:
а — на основе ДОМІ, б — на основе ДОМЦ