

сой по сравнению с инициированием соединением IV в аналогичных условиях. Это свидетельствует о наличии реакций передачи цепи при полимеризации ММА в присутствии алкилов бора. В литературе отмечается способность боралкилов принимать участие в указанных реакциях [3, 7, 17]. В настоящей работе определены константы передачи цепи на соединения I и II [18]. Они составляют  $1,5 \cdot 10^{-2}$  и  $1,0 \cdot 10^{-2}$  соответственно (рис. 2).

Таким образом, композиции, состоящие из ЭОП и алкилов бора, являются эффективными инициаторами низкотемпературной радикальной полимеризации ММА. Боралкилы, наряду с функцией инициирования, выполняют функцию передатчиков цепи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Додонов В. А., Иванова Ю. А., Разуваев Г. А. А. с. 526165 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1979, № 30, с. 267.
2. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
3. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 113.
4. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 451.
5. Додонов В. А., Семенычева Л. Л., Горшкова М. Б. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 101.
6. Александров Ю. А., Цветков В. Г., Горбатов В. В., Яблокова Н. В. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, № 5, с. 1134.
7. Abuin E., Cornejo J., Lissi E. A. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 11, p. 779.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
9. Milas N. A., Surgenor D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 2, p. 205.
10. Разуваев Г. А., Зиновьева Т. И., Брилкина Т. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 9, с. 2007.
11. Кочешков К. А., Землянский Н. Н. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968. 704 с.
12. Buncel E., Davies A. G. J. Chem. Soc., 1958, № 4, p. 1550.
13. Юрженко Т. И., Литковец А. К. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1361.
14. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Киселев В. Г. Журн. общ. химии, 1966, т. 36, № 1, с. 62.
15. Стенли Э. В кн.: Аналитическая химия полимеров Под ред. Клайна Г. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 22.
16. Александров Ю. А. Жидкофазное окисление элементоорганических соединений. М.: Наука, 1978. 278 с.
17. Разуваев Г. А., Лопатин М. А., Додонов В. А. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, № 11, с. 2494.
18. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1959, с. 153.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
4.II.1985

УДК 541(64+183):542.952

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С КАТИОНАКТИВНЫМИ МОНОМЕРАМИ-ЭМУЛЬГАТОРАМИ

Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Зубов В. П.,  
Малюкова Е. Б., Грицкова И. А., Праведников А. Н.

Исследована эмульсионная полимеризация виниловых мономеров (стирола, хлорпрена, винилацетата), инициированная персульфатом калия или ДАК в присутствии катионактивных поверхностью-активных мономеров, имеющих различную реакционноспособность двойной связи.

Показано влияние природы основного и поверхностно-активного мономеров, природы и концентрации инициаторов на кинетические закономерности эмульсионной полимеризации. Найдено, что эффективное связывание поверхностно-активного мономера с полимер-мономерными частицами путем его сополимеризации с основным мономером происходит, когда реакционная способность двойной связи в молекуле мономера-эмульгатора выше (или одного порядка) реакционной способности основного мономера.

Ранее было найдено [1], что эмульсионная полимеризация стирола в присутствии мономеров-эмульгаторов на основе солей 2-метил-5-винилпиримидина протекает с высокой скоростью, а образующийся латекс характеризуется высокой стабильностью и отсутствием эмульгатора в водной фазе. Это связано с сополимеризацией поверхностно-активного мономера со стиролом, приводящей к полному расходу первого задолго до окончания процесса. Однако не всегда применение поверхностно-активных мономеров (ПАМ) в процессе эмульсионной полимеризации приводит к полному химическому связыванию их с полимером [2, 3].

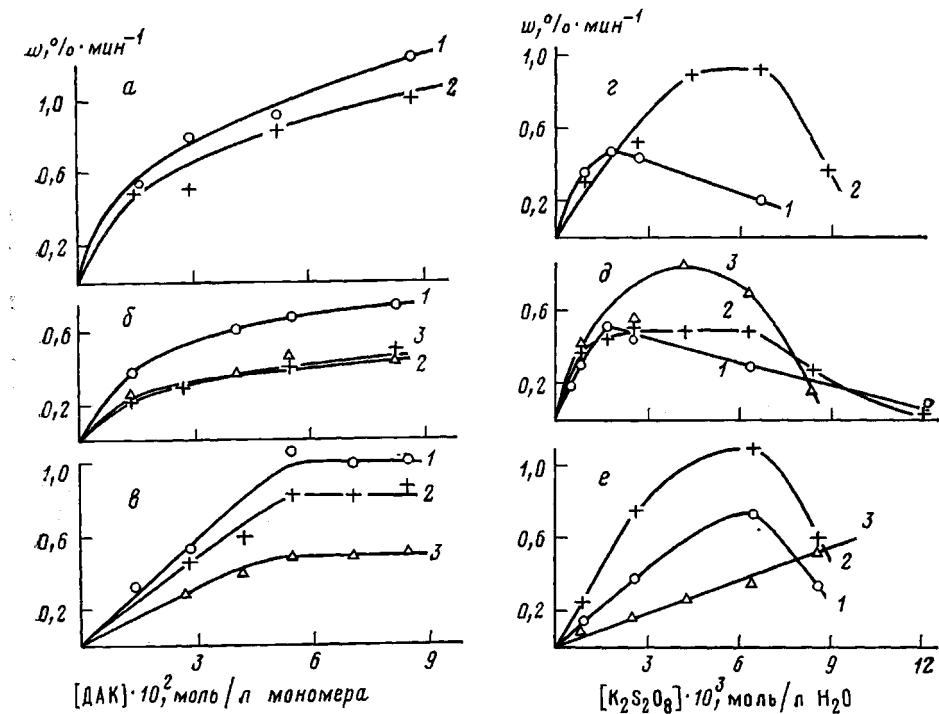
С целью выяснения условий, обеспечивающих сополимеризацию ПАМ с основным мономером и приводящих к получению латексов, не содержащих в водной фазе эмульгатора, в работе было исследовано влияние соотношения реакционной способности поверхностно-активного и основного мономеров на их способность к сополимеризации в эмульсии. В качестве основных мономеров были выбраны хлоропрен, стирол и винилацетат, значительно различающиеся по активности двойной связи в процессе радикальной полимеризации, а также по растворимости в воде. В качестве эмульгаторов использовали ПАМ: N-метил-N,N-диаллил, додецилоксикарбонилметиламмоний бромид (2А-12), N, N-диметил-N-метакрилоилоксистил, додецилоксикарбонилметиламмоний бромид (АЭМ-12) и неполимеризующийся структурный аналог последнего N, N-диметил-N-ацетилоксистил, додецилоксикарбонилметиламмоний бромид (АЭА-12).

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом. Полимеризацию хлоропрена проводили при 40°, стирола и винилацетата – при 50°. Соотношение фаз мономер: 0,03 м, водный раствор ПАМ = 1 : 2. Инициирование осуществляли персульфатом калия и ДАК. Поверхностное напряжение определяли методом Дю-Ни при 20° [4].

Изучение зависимости степени превращения мономеров (стирол, хлоропрен, винилацетат) от времени показало, что во всех системах (инициатор, эмульгатор) после небольшого индукционного периода скорость полимеризации достигает постоянной величины, сохраняющейся до значительных конверсий мономера (50–80%). На рисунке приведены зависимости скорости эмульсионной полимеризации исследуемых мономеров от концентрации инициаторов для различных ПАМ. Видно, что в случае маслорастворимого инициатора ДАК зависимости имеют типичный монотонный характер. В то же время для водорастворимого инициатора персульфата калия после начального возрастания скорость достигает максимального значения и при дальнейшем увеличении концентрации инициатора монотонно понижается. Ранее подобная зависимость была обнаружена в случае эмульсионной полимеризации стирола в присутствии катионных ПАМ и объяснялась уменьшением числа полимер-мономерных частиц в системе в результате понижения их стабильности за счет частичной нейтрализации стабилизирующего положительного заряда на их поверхности анионами и анион-радикалами инициатора. Существенно, что минимальных значений скорость процесса достигает в области концентраций инициатора, сравнимых с концентрацией ПАМ, что является дополнительным подтверждением выдвинутого предположения.

Как следует из данных, представленных на рисунке, кинетика полимеризации в исследуемых системах существенно зависит от строения молекулы эмульгатора.

С целью исследования способности ПАМ к сополимеризации с основным мономером в процессе эмульсионной полимеризации было изучено поверхностное натяжение латексов на границе вода – воздух. В таблице приведены значения поверхностного натяжения в изученных системах для конверсии основного мономера порядка 100%. Видно, что только латексы на основе ПС, полученные в присутствии АЭМ-12, имеют поверх-



Зависимости скорости эмульсионной полимеризации хлоропрена (*a*, *г*), стирола (*б*, *д*), винилацетата (*в*, *е*) от концентрации ДАК (*а* – *в*) и персульфата калия (*г* – *е*).  
1 – АЭМ-12, 2 – АЭА-12, 3 – 2А-12

ностное натяжение, равное σ чистой воды. Это указывает на отсутствие эмульгатора в водной фазе латекса в результате его сополимеризации со стиролом, что подтверждено данными ИК-спектроскопии [5]. Как видно из таблицы, значения поверхностного натяжения полистирольных латексов, полученных в присутствии диаллиламмонийного ПАМ 2А-12 и не-

Значения поверхностного натяжения латексов (мДж/м²)

Полимер	Инициатор вес. % к мономеру	Эмульгатор		
		АЭМ-12	2А-12	АЭА-12
Полистирол	K₂S₂O₈ (0,15)	72	56	61
	ДАК (1,0)	72	54	53
Полихлоропрен	K₂S₂O₈ (0,15)	43	–	47
	ДАК (1,0)	52	–	47
Поливинилацетат	K₂S₂O₈ (0,15)	47	45	36
	ДАК (1,0)	46	–	35

полимеризующегося эмульгатора АЭА-12 значительно ниже поверхностного натяжения чистой воды и близки между собой. Это свидетельствует о том, что значительное количество малореакционноспособного поверхностно-активного мономера 2А-12 после окончания процесса находится в несвязанном состоянии в водной фазе латекса.

Тот же вывод можно сделать, анализируя данные по  $\sigma$  полихлоропреновых латексов, полученных в присутствии АЭМ-12 и АЭА-12. Из таблицы следует, что значения поверхностного натяжения латексов для обоих эмульгаторов близки между собой. Методом ИК-спектроскопии было показано наличие в водной фазе латексов свободного эмульгатора, как в случае метакрилоиламмонийного ПАМ, так и его неполимеризующегося аналога. Очевидно, что в случае диаллиламмонийного ПАМ 2А-12, обладающего существенно менее реакционноспособной двойной связью по сравнению с метакрилатной, вероятность его сополимеризации с хлоропреном еще ниже.

Следует заметить, что переходу части эмульгатора в водную фазу латекса в случае полихлоропрена способствует, по-видимому, и то, что указанный полимер значительно полярнее ПС, в результате чего его частицы слабее адсорбируют ПАВ из воды на свою поверхность. Еще заметнее этот эффект должен проявиться в случае ПВА.

В таблице приведены значения поверхностного натяжения поливинилацетатных латексов. Латексы, полученные в присутствии поверхностно-активных мономеров АЭМ-12 и 2А-12, имеют поверхностное натяжение, превышающее в среднем на 10 мДж/м<sup>2</sup> поверхностное натяжение латекса, полученного в присутствии неполимеризующегося эмульгатора АЭА-12. Этот факт, а также ИК-спектроскопическое исследование водной фазы латексов, позволяют заключить, что оба поверхностно-активных мономера химически связаны с полимером. Обнаруженное понижение поверхностного натяжения латексов в данном случае по сравнению с водой (таблица) связано (как показано методом ИК-спектроскопии) с наличием в водной фазе олигомеров винилацетата [6].

Относительная реакционная способность мономеров ( $1/r_1$ ) по отношению к стирольным радикалам составляет: 13,5 для хлоропрена [8]; 3,0 для АЭМ-12 (найдено по методике [7] при исследовании сополимеризации со стиролом в дихлорэтане); 1,0 для стирола; 0,073 для 2А-12 (найдено аналогично АЭМ-12); 0,041 для винилацетата [8].

Таким образом, поверхностно-активные мономеры, имеющие метакрилоиламмонийную (АЭМ-12) и диаллиламмонийную (2А-12) активные группы, в процессе эмульсионной полимеризации не вступают в сополимеризацию с хлоропреном, наиболее реакционноспособным мономером в выбранном ряду, но сополимеризуются с наименее реакционноспособным мономером — винилацетатом. В случае стирола, занимающего промежуточное положение по активности двойной связи, полное связывание ПАМ с полимером происходит только в случае АЭМ-12. Иными словами, сополимеризация поверхностно-активного мономера с основным в процессе эмульсионной полимеризации происходит тогда, когда реакционная способность двойной связи молекулы ПАМ выше (или одного порядка) реакционной способности основного мономера. В противном случае после завершения полимеризации основного мономера значительное количество ПАМ остается непрореагировавшим. Изменяя соотношение реакционных способностей поверхностно-активного и основного мономеров, можно получать как латексы, в которых эмульгатор химически связан с полимером, так и латексы, на поверхности частиц которых сохраняются реакционноспособные двойные связи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Малюкова Е. Б., Егоров В. В., Зубов В. П., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 2, с. 375.
2. Pat 4081419 (USA).— Printed in Official Gazette of USA, 1978, v. 968, № 4, p. 1472.
3. Pat. 4246387 (USA).— Printed in Official Gazette of USA, 1981, v. 1002, № 3, p. 1213.
4. Путилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1961.
5. Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Симакова Г. А., Грицкова И. А., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2.
6. Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Зубов В. П., Грицкова И. А., Праведников А. Н. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 7777-84.— Опубл. в библ. указ. «Депонированные рукописи», 1985, № 3.
7. Езриелев А. И., Брохина Е. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1670.
8. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 161.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
5.II.1985

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:543,422.23

### ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ МОДИФИКАТОРОМ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

Ланцов В. М., Абдрахманова Л. А., Дериновский В. С.,  
Задонцев Б. Г., Ярошевский С. А., Хозин В. Г.,  
Гарипов Н. Г., Кустовская Л. И.

Изучение систем ПВХ — реакционноспособный модификатор представляет важную научную и практическую задачу. Ценность таких систем обусловлена возможностью целенаправленного регулирования свойств композиционных материалов за счет отверждения реакционноспособного компонента в полимерной матрице. Несмотря на ряд исследований в этой области [1–5], информация о динамическом состоянии компонентов таких систем крайне ограничена. В связи с этим цель данной работы — анализ изменений кинетических свойств молекул в композиции ПВХ — реакционноспособный модификатор.

Исследовали суспензионный ПВХ марки С-70 (плотность 1393 кг/м<sup>3</sup>, содержание хлора 56,8%) и фурфуролацетоновый мономер (ФА), представляющий собой смесьmonoфурфурилidenacetona и difurfurylicideneacetona в соотношении 0,8 : 0,2, а также композиции на их основе. ФА имеет плотность 1090 кг/м<sup>3</sup>, содержание свободного фурфуrola 2%.

Исследование проведено на лабораторном импульсном ЯМР-релаксометре (частота 17 МГц) на протонах в интервале температур 20–150°. Образцы готовили смешением компонентов при 60° в течение 25 мин за 24 ч до измерений. Перед каждым измерением они термостатировались в датчике прибора в течение 25 мин. Температурный интервал между измерениями 15–20°. Кривые затухания поперечной намагниченности (КЗПН) регистрировали по спаду свободной индукции или по методике Карра — Парселла — Мейбума — Джила.

Вид КЗПН в исходном полимере при температуре <90° свидетельствует о гауссовой форме линии ЯМР-поглощения и описывается единственным временем поперечной релаксации  $T_2$ , обозначенным  $T_{2c}^0$ . При 95–