

СОВМЕСТНАЯ ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДОМ

1. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА И ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА В МАССЕ И В РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. Г. САЯДЯН и Д. А. СИМОНЯН

Показана возможность получения сополимера винилацетата и диаллилцианамида путем совместной полимеризации в присутствии свободно-радикальных инициаторов. Исследован процесс сополимеризации этих мономеров в массе и в растворителях. Выведены некоторые закономерности процесса сополимеризации.

При радикальной сополимеризации винилацетата и диаллилцианамида наряду с обычной винильной сополимеризацией имеет место также циклизация молекулы диаллилцианамида с образованием растворимых и плавких линейно-циклических сополимеров, содержащих пиперидиновые кольца в главной цепи макромолекулы.

Довольно подробно исследован процесс образования циклических полимеров путем внутримолекулярной циклизации с одновременным межмолекулярным нарастанием цепи [1].

Еще до открытия циклической полимеризации несопряженных диенов была известна сополимеризация виниловых мономеров с изолированными диенами [2]. Доказана также возможность совместной „циклической“ полимеризации, сопровождающейся образованием циклов [3]. Описана циклическая сополимеризация дивинилацетата с виниловыми мономерами с образованием циклов [4].

По литературным сведениям, полимеризация N-замещенных диаллиламинов, содержащих у атома азота полярные группы, в присутствии свободно-радикальных инициаторов протекает по циклическому механизму с образованием пиперидиновых циклов в главной полимерной цепи. Из продуктов циклической полимеризации N-замещенных диаллиламинов особый интерес представляет полидиаллилцианамид, который отличается плохой растворимостью и высокоплавкостью [5].

Известно, что непосредственное применение такого ценного пластика, как поливинилацетат частично ограничивается из-за низкой теплостойкости, хладотекучести, а также малой твердости и водно-химической стойкости.

В последние годы синтез полимеров и сополимеров методом цепной циклической полимеризации привлекает широкое внимание, так как циклическая полимеризация дает возможность получить новые полимерные соединения с разнообразными циклическими группировками в цепи, с ценными техническими свойствами, в частности, высокой термостойкостью [6].

Можно было ожидать, что внесение циклических группировок в полимерную цепь поливинилацетата путем его совместной линейно-циклической полимеризации с N-замещенными диаллиламидами, содержащими у атома азота полярные группы, приведет к улучшению его технических свойств. С целью выяснения влияния наличия циклических группировок в полимерной цепи на технические свойства

поливинилацетата нами изучена совместная циклическая полимеризация винилацетата (ВА) с диаллилцианамидом (ДАЦ).

Сополимеризацию проводили в массе, в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере азота в присутствии 1,0 мол. % инициатора (от общего количества мономеров). В качестве инициатора применяли перекись бензоила (ПБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Исходное молярное соотношение ВА : ДАЦ изменяли в пределах от 90 : 10 до 50 : 50.

Сополимеры выделяли и очищали переосаждением с помощью пар растворитель—осадитель и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по содержанию азота. Удельную вязкость 0,5%-ных растворов в бензоле определяли вискозиметром Оствальда при 20°.

Данные о сополимеризации винилацетата с диаллилцианамидом и результаты анализов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Сополимеризация ВА с ДАЦ в массе в присутствии 1,0 мол. % ДАК при 80°

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность сополимеризации, часы	Глубина сополимеризации, %	Содержание в сополимере		Т. размягчения сополимера, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного р-ра сополимера	
ВА	ДАЦ			азота, %	звеньев, мол. %			
				ВА	ДАЦ			
90	10	8	73,9	2,50	91,65	8,35	110—120	0,295
85	15	10	62,6	4,00	87,00	13,00	105—110	0,241
80	20	10	54,8	5,12	83,10	16,90	105—115	0,225
75	25	12	49,7	6,25	79,12	20,88	95—110	0,190
70	30	12	42,9	6,95	76,65	23,35	95—110	0,198
60	40	14	35,2	7,70	73,75	26,25	90—102	0,167
50	50	14	30,2	8,5	70,62	29,38	90—100	0,159

Таблица 2

Сополимеризация ВА с ДАЦ в массе в присутствии 1,0 мол. % ПБ при 80°

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность сополимеризации, часы	Глубина сополимеризации, %	Содержание в сополимере		Т. размягчения сополимера, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного р-ра сополимера	
ВА	ДАЦ			азота, %	звеньев, мол. %			
				ВА	ДАЦ			
90	10	10	60,2	2,4	92,01	7,99	110—120	0,285
80	20	10	49,1	4,0	83,42	11,58	110—120	0,247
70	30	12	39,2	5,7	81,25	18,75	105—115	0,201
60	40	14	32,5	6,9	76,72	23,28	95—105	0,182
50	50	14	30,5	7,8	73,25	26,75	95—100	0,165

Совместная полимеризация ВА с ДАЦ была проведена также в среде растворителей (бензол, метанол, ацетон), в присутствии свободно-радикальных инициаторов (ПБ и ДАК).

С целью повышения глубины превращения в этом случае инициатор подается отдельными порциями через определенные промежутки времени. При сополимеризации ВА с ДАЦ в среде метанола и ацетона получается сополимерный раствор, из которого сополимер выделяется путем осаждения, промывается и высушивается при 50° , в то время как в бензоле наблюдается частичное осаждение сополимера.

Для нахождения наилучшего соотношения мономер:растворитель были проведены предварительные опыты, результаты которых приведены в таблице 3.

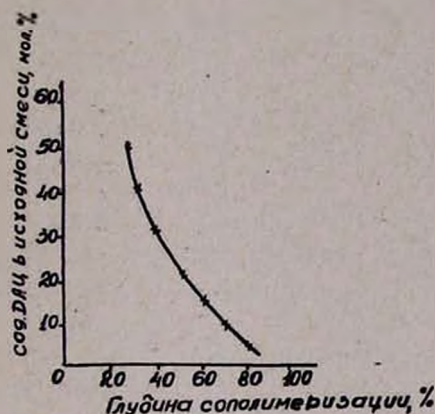


Рис. 1. Зависимость глубины сополимеризации от состава исходной смеси в присутствии 1,0 мол. % ДАК, при 80° .

С целью выяснения влияния природы растворителя на глубину превращения и на длину макромолекулярной цепи сополимера ВА—ДАЦ, были проведены опыты в трех растворителях. Результаты приводятся в таблице 4.

Таблица 3

Сополимеризация ВА с ДАЦ в метаноле в присутствии 1,0 вес. % ДАК, при мол. соотношении ВА:ДАЦ в исходной смеси 95:5 при 65°

Соотношение мономер:растворитель	Глубина сополимеризации	Удельная вязкость 0,5%-ного р-ра сополимера
1:2	40,0	0,118
1:1	55,0	0,136
1,5:1	68,2	0,155

Таблица 4
Сополимеризация ВА с ДАЦ в среде растворителя при мол. соотношении исходной смеси мономеров 97 ВА:3 ДАЦ, 1,0% вес. ДАК, продол.—10 часов и 65°

Растворитель	Глубина сополимеризации	Содержание в сополимере, %	Т. размягчения, $^{\circ}\text{C}$	Характеристическая вязкость	Мол. вес сополимера
Метанол	80,0	1,51	85—88	0,20	14500
Ацетон	76,0	1,35	80—85	0,16	10000
Бензол	60,0	1,22	78—80	0,13	6550

О длине макромолекулярной цепи сополимера судили по величинам молекулярных весов, определенных по существующим формулам для поливинилацетата, пренебрегая небольшим содержанием диаллилцианамид в полимерной цепи сополимера, состава 97ВА:3ДАЦ.

Дальнейшее исследование сополимеризации ВА и ДАЦ в растворе было проведено в среде метанола (таблица 5), при соотношении М:Р=1,5:1,0.

Таблица 5

Сополимеризация ВА и ДАЦ в метаноле в присутствии 1,0 вес. % ДАК, при 60°

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность сополимеризации, часы	Глубина сополимеризации, %	Содержание N в сополимере, %	Содержание звеньев в сополимере, мол. %		Т. размягчения, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера
ВА	ДАЦ				ВА	ДАЦ		
95	5	12	69,2	2,0	92,01	7,99	90,95	0,155
95	5	12	68,5	2,25	92,75	6,25	90,95	0,142
80	20	14	39,5	6,85	76,95	23,05	85,90	0,095
80	20	14	37,0	6,2	79,42	20,58	85,90	0,083

В этих опытах были взяты две концентрации ДАЦ в исходной смеси мономеров: 5 и 20 мол. %. Опыты показали, что при тщательном очищении продуктов циклической сополимеризации от непрореагировавших мономеров сополимеры выделяются в виде плавких и растворимых веществ; температуры размягчения сополимеров, полученных сополимеризацией ВА и ДАЦ в массе и в растворителях при различном молярном соотношении ВА:ДАЦ в исходной смеси лежат в пределах 85—120°, а температуры стеклования, определенные из термомеханической кривой, 36, 38, 40°, в то время как температура стеклования поливинилацетата, полученного в аналогичных условиях, 31°.

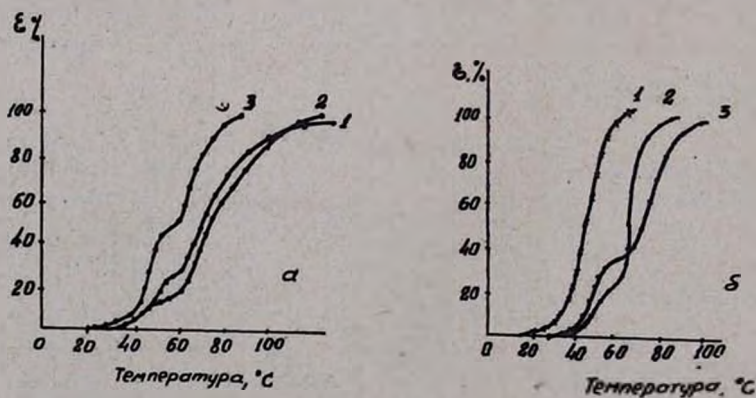


Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров, полученных сополимеризацией ВА и ДАЦ в массе (а), при мол. соотношении ВА и ДАЦ: 1 — 95:5; 2 — 90:10; 3 — 85:15 и в растворителе (б): 1 — поливинилацетат; 2 — 95:5; 3 — 90:10.

Сополимеры растворяются в обычных органических растворителях (бензол, метанол, ацетон, четыреххлористый углерод, хлороформ), в уксусной и муравьиной кислотах и др.

Строение полученных сополимеров изучалось химическим и спектроскопическим методами. Химическим путем было определено содержание остаточной ненасыщенности сополимеров, полученных сополимеризацией в массе и в растворе при различном соотношении ВА:ДАЦ в исходной смеси. Для определения остаточной ненасыщенности был использован способ бромирования бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся растворителем.

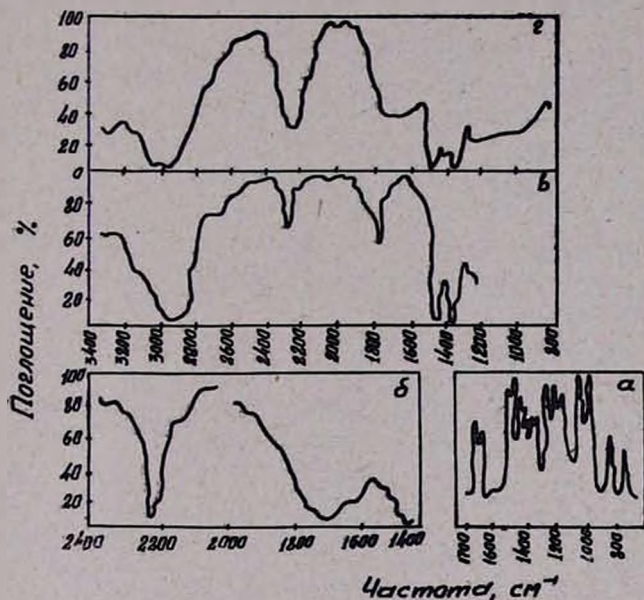


Рис. 3. ИК спектры поглощения: а — диаллилцианамид; б — сополимер ВА и ДАЦ при мол. соотношении ВА и ДАЦ 90:10; в — 97:3; г — 85:15.

На рисунке 3 приводятся ИК спектры мономера ДАЦ и образцов сополимера, полученных при различном содержании ДАЦ в исходной смеси.

Экспериментальная часть

Диаллилцианамид получили реакцией цианамиды кальция с бромистым аллилом [7].

Сополимеризация ВА и ДАЦ в массе. ВА и ДАЦ предварительно очищали двойной перегонкой (ДАЦ — в вакууме: т. кип. 98—99°/12 мм). После очистки мономеры обладали следующими показателями: ВА $d_4^{20}=0,9342$, $n_D^{20}=1,3956$; ДАЦ $d_4^{20}=0,9145$, $n_D^{20}=1,4648$.

После введения соответствующих количеств свежеперегнанных винилацетата, диаллилцианамиды и инициатора (1,0 мол. % от общего

количества мономеров), ампулу охлаждали, продували азотом, откачивали в вакууме, запаивали и нагревали в термостате при 80° . Сополимер освобождали от непрореагировавших мономеров или перегонкой с водяным паром, или растворением в ацетоне и осаждением, путем медленного (по каплям) внесения раствора и петролейный эфир при энергичном перемешивании, после чего высушивали в вакууме при 50° до постоянного веса.

Сополимеризация ВА с ДАЦ в растворе. Смесь 20 г метанола, 30 г смеси мономеров (27,91 г ВА + 2,09 г ДАЦ, при соотношении ВА : ДАЦ = 95 : 5) и 0,3 г инициатора (ДАК) нагревалась при 60° в течение 4 часов, затем снова добавлялось 0,1 г инициатора, продолжался нагрев еще 4 часа, после чего добавлялось остальное количество инициатора—0,1 г, температура повышалась до 65° и выдерживалась на этом уровне еще 4 часа. Общая продолжительность—12 часов. В конце процесса получался сополимерный лак с содержанием 35,8%, из которого сополимер выделяли путем разбавления раствора метанолом и осаждением в эфире. После выделения сополимер высушивали при 50° до постоянного веса. Глубину сополимеризации устанавливали по весу образовавшегося сополимера. Температуру размягчения определяли при нагревании порошкообразных образцов сополимера в капилляре.

Определение ненасыщенности сополимера. К раствору 0,04—0,06 г точной навески сополимера в 50 мл уксусной кислоты добавляли 10 мл 0,2 н бромид-броматного раствора, смесь оставляли в темноте в течение определенного времени (2, 6, 8...48 часов). Затем прибавляли 10 мл 10%-ного раствора йодистого калия и оттитровывали выделившийся йод 0,1 н раствором тиосульфата натрия. Параллельно проводили контрольный опыт. Бромирование практически завершается в течение 24—48 часов.

Обсуждение результатов

Из данных таблиц видно, что при замене динитрила азоизомасляной кислоты перекисью бензоила и с увеличением содержания диаллилцианамиды в исходной смеси мономеров реакции сополимеризации ВА и ДАЦ замедляется. Так, например, при молярном соотношении ВА : ДАЦ в исходной смеси 90 : 10 за 8 часов глубина превращения составляет 73,9%, в то время, как при соотношении мономеров 50 : 50 за 14 часов последняя составляет всего 30,2%.

Данные таблиц 1 и 5, а также термомеханические кривые показывают, что температура размягчения и температура стеклования сополимера, найденная экстраполированием прямолинейной части термомеханической кривой на ось абсцисс (рис. 2), выше по сравнению с поливинилацетатом.

Следовало ожидать, что при увеличении содержания ДАЦ в исходной смеси и, следовательно, в составе сополимера, температура

размягчения должна была увеличиваться. Однако, как видно из данных таблицы 1, она уменьшается примерно на 20° при изменении молярного соотношения ВА:ДАЦ в исходной смеси от 90:10 до 50:50. Это объясняется тем, что увеличение содержания ДАЦ в исходной смеси приводит к уменьшению молекулярного веса сополимера, вследствие того известного факта, что аллиловые и диаллиловые соединения являются активными замедлителями процесса при радикальной полимеризации [8], что подтверждается также уменьшением удельной вязкости 0,5%-ного бензольного раствора от 0,295 до 0,159 при проведении сополимеризации ВА и ДАЦ в массе (табл. 1).

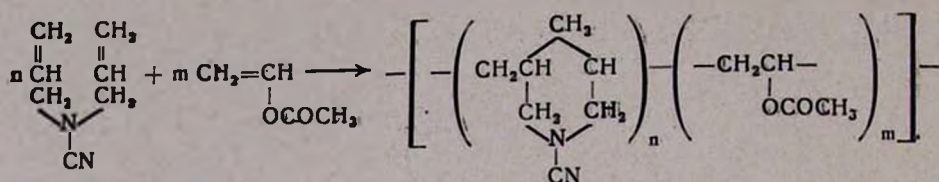
Данные, приведенные в таблице 3, показывают, что при проведении сополимеризации в среде растворителей из испытанных соотношений мономер (смесь мономеров): растворитель, наилучшим оказались 1,5:1. Результаты опытов, данные которых приводятся в таблице 4, показывают, что из испытанных растворителей наилучшим является метанол, в среде которого получаются сополимеры с наибольшей глубиной превращения и наибольшим молекулярным весом.

При сополимеризации винилацетата и диаллилцианамид в среде растворителя наблюдается та же закономерность, что и при сополимеризации в массе, а именно: с увеличением содержания ДАЦ в исходной смеси уменьшается глубина превращения и температура размягчения сополимеров.

Данные бромирования очищенных образцов сополимеров с различным содержанием ДАЦ в исходной смеси показывают незначительное содержание (0,2—4,5%) остаточной ненасыщенности. Отсутствие остаточной ненасыщенности в сополимере винилацетата и диаллилцианамид подтверждается также данными ИК спектроскопии—отсутствием поглощения в области валентных колебаний двойной связи. В ИК спектрах образцов сополимеров, полученных сополимеризацией в массе и в растворе при различном молярном соотношении ВА:ДАЦ в исходной смеси частоты, характеризующие ненасыщенность ($1630\text{—}1660\text{ см}^{-1}$) отсутствуют (рис. 3).

Растворимость и плавкость сополимеров винилацетат—диаллилцианамид, а также отсутствие остаточной ненасыщенности показывают, что при радикальной сополимеризации ВА и ДВА происходит внутримолекулярная циклизация диаллилцианамид с одновременным межмолекулярным нарастанием между собой и с винилацетатными звеньями, с образованием линейно-циклических сополимеров.

Таким образом, при радикальной сополимеризации винилацетата и диаллилцианамид наряду с обычной винильной сополимеризацией имеет место также сополимеризация по циклическому механизму с образованием пиперидиновых циклов в главной цепи макромолекулы и, следовательно, строение элементарных звеньев их сополимеров может быть выражено следующей структурной формулой:



Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Поступило 17 I 1968

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

I. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՑԻԿԼԻԿ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԵՎ ԼՈՒՏԻԶՆԵՐՈՒՄ

Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ ԵՎ Զ. Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ուսումնասիրվել է վինիլացետատին համատեղ պոլիմերացումը դիալիցիանամիդի հետ զանգվածում և լուծիչներում ազատ ռադիկալային հարուցիչների՝ բենզոիլ պերօքսիդի և ազոբիզոկարբոնատի դինիտրիլի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ ռադիկալային հարուցիչների ներկայությամբ վինիլացետատը համատեղ պոլիմերանում է դիալիցիանամիդի հետ, առաջացնելով լուծելի և հալվող գծային-ցիկլիկ համատեղ պոլիմերներ: Ուսումնասիրված են համատեղ պոլիմերացման պրոցեսի որոշ օրինաչափությունները:

Ստացված համատեղ պոլիմերների քիմիական և սպեկտրալ ուսումնասիրությունների հիման վրա պարզված է, որ վինիլացետատի և դիալիցիանամիդի ռադիկալային պոլիմերացման ժամանակ գոյանում է համատեղ պոլիմեր, որը գլխավոր մակրոմոլեկուլային շղթայում պարունակում է պիպերիդինային օղակներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюк, Усп. хим., 35, 70 (1966).
2. G. Milford, J. Polymer. Sci., 41, 295 (1959). G. B. Butler, J. Polymer. Sci., 48, 279 (1960).
3. С. Г. Мацюк, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед., 2, 314 (1960).
4. С. Г. Мацюк, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед., 3, 1140 (1961); Высокомол. соед., 4, 882 (1962).
5. С. Г. Мацюк, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян, Высокомол. соед., 5, 854 (1963).
6. М. М. Котон, „Успехи химии и технология полимеров“, 1960, сб. 3, стр. 107; М. М. Котон, „Химия и технология полимеров“, 1960, № 7—8, 54, М. М. Котон, Усп. хим., 31, 153 (1962).
7. „Синтезы органических препаратов“, сб. I, ИЛ, Москва, 1949 г., стр. 180.
8. Ч. Уоллинг, „Свободные радикалы в растворе“, ИЛ, Москва, 1960 г., стр. 140.