

СОВМЕСТНАЯ ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ВИНИЛАЦЕТАТА С ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДОМII. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА И ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА  
В ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ

А. Г. САЯДЯН и Д. А. СИМОНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 17 I 1968

Изучена совместная полимеризация винилацетата и диаллилцианамида в эмульсионной системе. Установлены некоторые закономерности этого процесса. Выяснен состав сополимера и его некоторые физико-механические свойства. Определены константы сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$ ) и факторы активности  $Q$  и  $e$ . Показано, что водная дисперсия сополимера винилацетат — диаллилцианамид своими физико-механическими свойствами намного превосходит водную дисперсию поливинилацетата.

Рис. 4, табл. 4, библиографические ссылки 5.

Ранее нами была показана возможность совместной циклической полимеризации диаллилцианамида с винилацетатом. Описаны некоторые закономерности процесса сополимеризации этих мономеров в массе и растворителях [1]. При исследовании сополимеризации винилацетата (ВА) с диаллилцианамидом (ДАЦ) в эмульсионной системе первоначальной задачей был выбор подходящей эмульсионной системы и установление оптимального режима процесса. Испробованные иницирующие редокс-системы (перекись водорода—сульфат железа—уксусная кислота, а также персульфат аммония—аскорбиновая кислота) оказались неподходящими для сополимеризации указанной пары мономеров в эмульсии. Для этой цели наиболее эффективной оказалась простая эмульсионная система, где в качестве эмульгатора (защитного коллоида) рекомендуется поливиниловый спирт (ПВС), инициатора—персульфат аммония и буфера среды—карбонат (бикарбонат) натрия [2]. Для выбора оптимального состава эмульсионной системы был проведен ряд опытов, в которых изменялись концентрации ПВС, персульфата аммония и бикарбоната натрия, а содержание ДАЦ в мономерной смеси оставлялось постоянным и составляло 7 вес. % (5 мол. %). Результаты этих опытов приведены в таблице 1.

На основании этих данных выбран следующий оптимальный состав эмульсионной системы (в %): вода — 50; смесь мономеров — 46; ПВС — 3,2; персульфат аммония — 0,4; бикарбонат натрия — 0,4.

Ранее нами было показано, что в подобной эмульсионной системе полимеризация винилацетата завершается за 4—5 часов [3]. Между тем, при содержании в винилацетате всего 5% мол. диаллилцианамида за 12 часов глубина сополимеризации не превысила 70%. В приведенной эмульсионной системе изучалось влияние содержания ДАЦ в мономерной смеси на скорость сополимеризации. Результаты этих испытаний приведены на рисунке 1.

Таблица 1  
Результаты сополимеризации ВА—ДАЦ при 65° и продолжительности 12 часов

Концентрация компонентов, вес. %			Глубина сополимеризации, вес. %
ПВС	персульфат аммония	бикарбонат натрия	
3,5	0,15	0,4	48,2
3,5	0,30	0,4	63,8
3,5	0,45	0,4	70,1
3,5	0,40	0,2	61,5
3,5	0,40	0,3	66,3
3,5	0,40	0,5	69,7
2,0	0,40	0,4	64,8
3,0	0,40	0,4	67,9
4,0	0,40	0,4	70,2

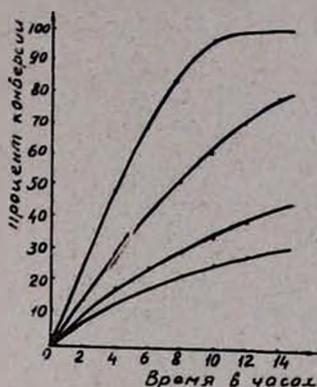


Рис. 1. Влияние содержания диаллилцианамида в исходной смеси на скорость сополимеризации. Весовое содержание ДАЦ: 1—5; 2—7; 3—10; 4—15%.

Одновременно были определены состав, удельная вязкость и температуры размягчения полученных сополимеров. Эти данные приводятся в таблице 2; они дают представление о влиянии концентрации ДАЦ в мономерной смеси на молекулярный вес сополимера.

Таблица 2  
Влияние содержания ДАЦ в мономерной смеси на физико-химические показатели сополимера (температура полимеризации 65°, продолжительность 15 часов)

Содержание ДАЦ в мономерной смеси, вес. %	Глубина сополимеризации, %	Содержание ДАЦ в сополимере, вес. %	Уд. вязкость 0,5% раствора сополимера	Темп. размягчения, °С
5	98,2	5,6	0,68	110—125
7	78,5	9,8	0,70	145—155
10	45,0	17,4	0,62	125—135
15	30,0	32,1	0,57	110—120

С целью увеличения глубины сополимеризации при относительно больших содержаниях ДАЦ в мономерной смеси (10% и более) были поставлены опыты, в которых инициатор вводили в эмульсионную

систему отдельными порциями через определенный промежуток времени: в начале 0,3%, а через 5 и 10 часов еще по 0,15%. Результаты этих опытов даны на рисунке 2 и в таблице 3.

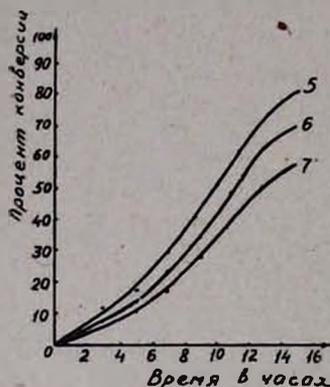


Рис. 2. Влияние содержания ДАЦ в мономерной смеси на скорость сополимеризации при порционном введении инициатора. Весовое содержание ДАЦ: 5 — 10; 6 — 12; 7 — 15%.

Таблица 3  
Результаты опытов сополимеризации ВА—ДАЦ при порционном введении инициатора, температуре полимеризации 65° и продолжительности процесса 15 часов

Содержание ДАЦ в мономерной смеси, вес. %	Глубина сополимеризации, %	Содержание ДАЦ в сополимере, вес. %	уд. вязкость 0,5% раствора сополимера	Темп. размягчения, °С
10	79,0	14,2	0,35	110—120
12	68,0	18,5	0,31	105—115
15	56,0	26,3	0,24	100—110

Полученные в вышеприведенных опытах дисперсии сополимеров после отгонки непрореагировавших мономеров (в основном, винилацетата) являются довольно устойчивыми; они разбавляются водой без разрушения коллоидной системы, а величина частиц дисперсии находится в пределах от 0,1 до 1,0 м.

По данным термомеханических кривых (см. рис. 3), температуры стеклования сополимеров, полученных при содержании ДАЦ в исходной смеси мономеров 7, 10 и 15%, соответственно, составляют 70, 68 и 65°, т. е. намного выше температуры стеклования поливинилацетата. Температуры вязко-текучего состояния этих же сополимеров, соответственно, составляют 170, 142 и 128°.

Химическим анализом установлена незначительная остаточная ненасыщенность сополимера (0,3—2,7%). Эти данные подтверждаются также ИК спектрами образцов сополимера, содержащих 9, 8 и 18,5% ДАЦ (см. рис. 4), где частоты, характеризующие ненасыщенность (1630—1660 см<sup>-1</sup>), отсутствуют.

Для количественной характеристики способности диаллилцианамида вступать в сополимеризацию с винилацетатом были вычислены относительные активности мономеров с помощью дифференциального уравнения Майо и Люиса графическим способом (метод „пересечения“) [4]. Найдены следующие значения относительных активностей мономеров:  $r_1=0,6 \pm 0,02$  для винилацетата и  $r_2=1,62 \pm 0,01$  для диаллилцианамида, ( $r_1 \cdot r_2 = 0,97$ ). На основании найденных величин  $r_1$  и  $r_2$ , применяя для винилацетата известные значения факторов актив-

ности  $Q = 0,026$  и  $e = -0,22$  из эмпирического уравнения Алфрея и Прейса [5], были определены удельная активность  $Q = 0,206$  и полярность  $e = -0,399$  для диаллилцианамида.

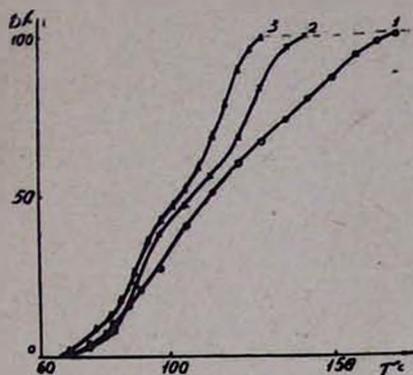


Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров при содержании ДАЦ в исходной смеси: 1—7; 2—10; 3—15%.

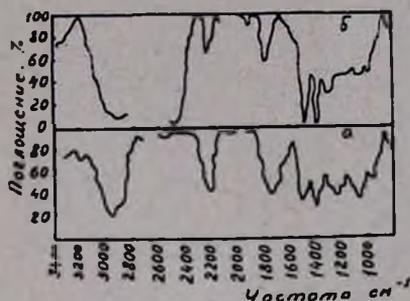


Рис. 4. ИК спектры поглощения сополимера ВА—ДАЦ при содержании ДАЦ в мономерной смеси: а—7; б—12%.

Для проверки практической пригодности водной дисперсии сополимера ВА—ДАЦ и сравнения его качественных показателей с водной дисперсией поливинилацетата два образца сополимерной водной дисперсии были испытаны в качестве связующего при изготовлении стеклопластика во ВНИИ стекловолокна и стеклопластики. Результаты испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4

Физико-механические свойства стеклопластики на связке водной дисперсии поливинилацетата и сополимера ВА—ДАЦ

Наименование связки	Толщина стеклохолста, мм	Поверхностное натяжение связки, дин/см <sup>2</sup>	Предел прочности		Уд. ударная вязкость, кг·см/см <sup>2</sup>
			при изгибе, кгс/см <sup>2</sup>	при растяжении, кг/см <sup>2</sup>	
Водная дисперсия поливинилацетата	0,93	58,9	1338	620	51,9
Водная дисперсия сополимера ВА—ДАЦ-7*	1,18	89,3	2067	929	74,5
Водная дисперсия сополимера ВА—ДАЦ-10*	1,20	70,9	2407	1091	102,5

\* Цифры 7 и 10 в марках сополимера указывают на процентное содержание ДАЦ в исходной смеси мономеров.

### Экспериментальная часть

Сополимеризация винилацетата и диаллилцианамида в эмульсии. В колбу загружалось 80 г 10%-ного водного раствора ПВС, 53 мл дистиллированной воды, 1 г  $\text{NaHCO}_3$  и 1 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . В опы-

тах 5, 6 и 7 (рис. 2) в начале загружалось 0,75 г инициатора, а через 5 и 10 часов—еще по 0,375 г. Смесь при перемешивании нагревалась до 65° и из мерной воронки загружалась половина заранее приготовленной смеси мономеров (57,5 г). Остальная половина загружалась через 0,5 часа. Глубина сополимеризации определялась по сухому остатку пробы эмульсии, взятой через определенный промежуток времени. При этом учитывалось содержание в нем ПВС и соли. По истечении установленной продолжительности сополимеризации через прямой холодильник отгонялся незаполимеризовавшийся винилацетат; полученная водная дисперсия сополимера, в зависимости от глубины сополимеризации, содержала от 30 до 45% сухого остатка. Сополимер из водной дисперсии выделялся растворением в уксусной кислоте и осаждением в воде. (При относительно больших содержаниях ДАЦ в сополимере осадок получался мелкодисперсным и необходимо было прибегнуть к центрифугированию). Сополимер тщательно промывался дистиллированной водой и высушивался в вакууме при 40—50°.

*Определение некоторых химических и физических величин.* Состав сополимера определялся по содержанию в нем азота, определяемому по методу Дюма—Пригля. Температуру размягчения определяли при нагревании порошкообразных образцов сополимера в капилляре. Измерение удельной вязкости проводили вискозиметром Оствальда при 20° для 0,5% раствора сополимера в муравьиной кислоте. (Образцы сополимеров при относительно больших содержаниях ДАЦ в обычных растворителях не растворялись). Остаточную ненасыщенность некоторых образцов сополимеров определяли бромид-броматным методом, а также по ИК спектрам сополимера по частотам, характеризующим ненасыщенность.

*Определение констант сополимеризации.* В этих опытах брались вещества, указанные в предыдущих опытах, в половинном количестве. Инициатор (0,4%) и смесь мономеров в количестве 57,5 г загружались одновременно. Глубина сополимеризации определялась по количеству выделенного сополимера, причем она не превышала 10%. Мономеры повторно перегонялись и их удельные веса и показатели рефракции соответствовали чистому винилацетату и диаллилцианамиду. Молярное соотношение мономеров (ВА—ДАЦ) в исходной смеси варьировалось в пределах 95 : 5 до 30 : 70.

### Обсуждение результатов

При сополимеризации винилацетата с диаллилцианамидом в эмульсионной системе во многом проявлялись те же закономерности, которые наблюдались при сополимеризации этих пар в массе и растворителях. Вместе с тем, ряд показателей (удельная вязкость, температура размягчения, температура стеклования и т. д.) сополимеров,

полученных в эмульсии, оказались значительно выше по сравнению с сополимерами, синтезированными в массе и растворителях [1].

Судя по кинетическим кривым сополимеризации (см. рис. 1), диаллилцианамид оказывает замедляющее действие на скорость полимеризации. С увеличением концентрации ДАЦ в мономерной смеси глубина полимеризации уменьшается, причем это влияние резко сказывается при содержании ДАЦ более 10%. Так, если при содержании ДАЦ в смеси мономеров 7% за 15 часов глубина полимеризации составляла 78%, то при содержании 15% она составила всего 30%. Увеличение содержания ДАЦ в исходной смеси приводит также к уменьшению удельной вязкости растворов сополимеров (см. табл. 2), что следует объяснить уменьшением молекулярного веса сополимера. Подтверждением этого предположения могут служить также температуры размягчения сополимеров, приведенные в таблице 2. С увеличением содержания ДАЦ в сополимере следовало ожидать увеличения температуры размягчения сополимера, между тем в действительности наблюдается обратная картина. Представляет интерес наблюдаемое явление обогащения сополимера диаллилцианамидом по сравнению с его содержанием в исходной смеси мономеров. При этом, чем выше концентрация диаллилцианамида в исходной смеси, тем в большей степени обогащен сополимер этим мономером. Применение метода введения инициатора в эмульсионную систему отдельными порциями позволяет значительно увеличить глубину сополимеризации (см. табл. 2 и 3, рис. 2). Но вместе с тем, как и следовало ожидать, судя по удельным вязкостям растворов сополимеров и температурам размягчения, молекулярные веса сополимеров уменьшаются (см. табл. 2 и 3, рис. 2).

Температуры стеклования сополимеров определялись из термомеханических кривых и оказались намного выше температуры стеклования поливинилацетата (см. рис. 3). Надо было ожидать увеличения температуры стеклования полимера с увеличением содержания ДАЦ в сополимере. Однако и в этом случае наблюдается обратное явление, что, по-видимому, следует объяснить понижением молекулярного веса сополимеров при повышенных содержаниях ДАЦ в исходной смеси.

Отсутствие ненасыщенности в сополимере позволяет думать, что и при эмульсионной сополимеризации, как и при сополимеризации в массе и растворителях, диаллилцианамид подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием пиперидиновых колец в главной цепи сополимера. Найденные значения относительной активности для винилацетата  $r_1 = 0,6$  и для диаллилцианамида  $r_2 = 1,62$  показывают, что в данной паре мономеров диаллилцианамид проявляет большую активность к сополимеризации и, следовательно, содержание диаллилцианамида в сополимере должно быть больше, чем в исходной смеси. Величина произведения относительной активности мономеров  $r_1 \cdot r_2 = 0,97$  показывает, что в данном случае склонность к чередованию этих мономеров невелика. Подтверждением этого служит также

небольшое различие в полярностях винилацетата ( $e = -0,22$ ) и диаллилцианамида ( $e = -0,399$ ).

Физико-механические испытания стеклопластиков, изготовленных на связке водной дисперсии сополимера ВА—ДАЦ с содержанием последнего в исходной смеси 7 и 10%, показывают преимущества этого сополимера по сравнению с поливинилацетатом (см. табл. 4). Прочность на изгиб и растяжение, а также ударная вязкость стеклопластиков, изготовленных на связке водной дисперсии сополимера, оказались в 1,5—2 раза выше по сравнению с стеклопластиком, изготовленным на связке водной дисперсии поливинилацетата.

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

### II. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ ԶՐԱՑԻՆ ԷՄՈՒԼՍԻԱՑՈՒՄ

#### 2. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ Ե Ջ. Ա. ՍԻՄՈՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է էմուլսիոն սխեմայում դիալիցիանամիդի հետ վինիլացետատի համատեղ պոլիմերացումը, լուսաբանված են այդ պրոցեսի մի քանի օրինաչափությունները և բացահայտված է գոյացած համատեղ պոլիմերի բաղադրությունը, որոշված են համատեղ պոլիմերի մի քանի ֆիզիկական հատկությունները և գտնված են մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները ( $r_1$  և  $r_2$ ): Նշված զույգերում դիալիցիանամիդը համատեղ պոլիմերացման ավելի մեծ ակտիվություն է ցուցաբերում: Պարզված է, որ պոլիմերացման պրոցեսում դիալիցիանամիդը ենթարկվում է ներմոլեկուլային ցիկլացման, պոլիմերի հիմնական շղթայում առաջացնելով պիպերիդինային օղակներ: Օուլց է տրված, որ համատեղ պոլիմերի շրային դիսպերսիան շատ ավելի բարձր ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններ ունի, քան պոլիվինիլացետատի դիսպերսիան:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. С. Симомян, Арм. хим. ж., 21, 1041 (1968).
2. Английский патент № 779557 (1957).
3. А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, Пластические массы, № 5, 4 (1967).
4. F. L. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1950).
5. Alfrey, Price, J. Pol. Sci., 2, 101 (1947).