ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 8, 1975,

УДК 678.02

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛМЕЛАМИНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И ВИНИЛПРОПИОНАТОМ В ЭМУЛЬСИИ. II

А. Т. ТОРОСЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 7 I 1974

Показано, что введение в полимерную цепь винилацетата или сополимера винилацетата и винилпропионата небольшого числа циклических звеньев диаллилмеламина путем совместной полимеризации этих мономеров в эмульсионной системе приводит к значительному улучшению некоторых физико-механических свойств полимеров.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 2.

Ранее было показано, что совместная радикальная полимеризация диаллилцианамида (ДАЦ) с винилацетатом (ВА) в массе и растворе протекает через внутримолекулярную циклизацию ДАЦ [1]. Образовавшиеся при этом низкомолекулярные растворимые сополимеры не отличаются высокими физико-механическими свойствами. Между тем, путем совместной полимеризации этих мономеров в эмульсионной системе удается получить полимеры с достаточно хорошими физико-механическими свойствами [2]. В этой связи представляло интерес изучить совместную полимеризацию диаллилмеламина (ДАМ) и винилацетата в эмульсии. Наряду с этим нами изучена также полимеризация ВА и ДАМ совместно с винилпропионатом (ВП) с целью получения более пластичного полимера.

Экспериментальная часть

Эмульсионную полимеризацию ВА-ДАМ и ВА-ВП-ДАМ проводили двумя способами: а) в качестве регулятора pH среды применялась уксусная кислота (УК), в качестве эмульгатора—оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ), б) регулятор—бикарбонат натрия (БН), эмульгатор—поливиниловый спирт (ПВС).

Эмульсионные системы имели следующий оптимальный состав (в вес. %): а) вода 50, ОЭЦ 1,25, УК 0,2, персульфат аммония 0,4, смесь мономеров 48,15; б) вода 50, ПВС 3,2, БН 0,4, персульфат аммония 0,4, смесь мономеров 46. Содержание ДАМ в мономерной смеси варьировалось в пределах 2—5% веса, соотношение ВА к ВП в тройной системе составляло 1:1. Температура полимеризации 60±2°, тройной сополимериза-

ции 70±2°. Общая продолжительность процесса во всех опытах 10 час. Глубина полимеризации определялась по сухому остатку проб водной дисперсии, взятых через определенные промежутки времени. Содержание ДАМ в сополимерах определялось по данным анализа на азот. Полимер осаждался из эмульсии растворением в уксусной кислоте с последующим осаждением. Сушка полимера проводилась под вакуумом при 30—40°.

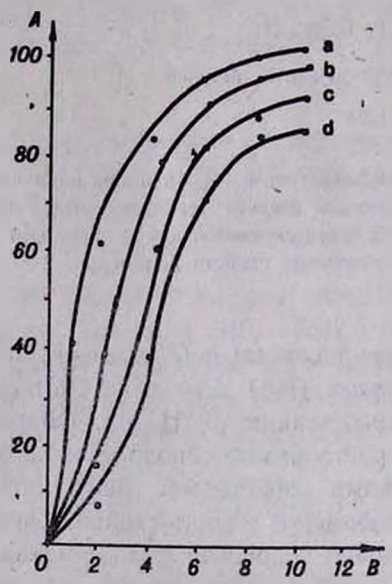

Рис. 1. Влияние содержания ДАМ в исходной мономерной смеси на скорость сополимеризации ВА и ДАМ (способ *а*): А — глубина сополимеризации, %, В—продолжительность, час. Содержание ДАМ в мономерной смеси (вес. %): *a* — 2, *b* — 3, *c* — 4, *d* — 5.

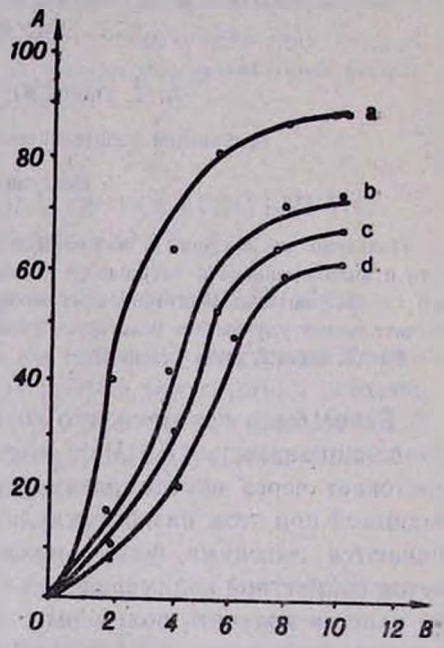

Рис. 2. Влияние содержания ДАМ в исходной мономерной смеси на скорость сополимеризации ВА и ДАМ (способ *б*): А — глубина сополимеризации, %, В — продолжительность, час. Содержание ДАМ в мономерной смеси (вес. %): *a* — 2, *b* — 3, *c* — 4, *d* — 5.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые совместной полимеризации ВА-ДАМ соответственно по а и б. Сополимеризация тройной мономерной смеси ВА—ВП—ДАМ изучалась только по а (рис. 3).

Были изучены некоторые физико-механические свойства сополимеров ВА—ДАМ и ВА—ВП—ДАМ, полученных по а. С этой целью из водных дисперсий сополимеров в вакууме удалялись оставшиеся свободные мономеры (ВА и ВП), отливались пленки, которые сперва сушились в комнатных условиях, затем в вакуумном шкафу. Перед изготовлением пленок из водной дисперсии сополимера ВА—ДАМ последний подвергался пластификации смешением с дибутилфталатом (15% на сухой вес дисперсии).

Результаты физико-механических испытаний приводятся в табл. 1 и 2.

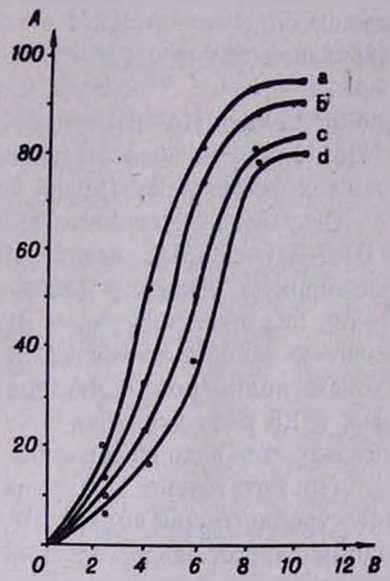

Рис. 3. Влияние содержания ДАМ в исходной мономерной смеси на скорость сополимеризации ВА—ВП—ДАМ (способ *а*): А — глубина сополимеризации, %, В — продолжительность, час. Содержание ДАМ в мономерной смеси (вес. %): *а* — 2, *b* — 3, *c* — 4, *d* — 5.

Таблица 1

Сополимер ВА—ДАМ (пластифицированный)

Содержание ДАМ в полимере, вес. %	Прочность при растяжении, *кгс/см²*	Относительное удлинение, %	Водопоглощение за 24 часа, %	Т. разм., °С
2,10	85,2	402	12,8	120—125
3,25	103,0	395	14,2	125
4,50	112,0	350	15,6	135
5,60	102,0	315	19,8	135—140
Поливинилацетатная эмульсия (пластифиц.)	40,0	600	32,0	78—85

Таблица 2

Сополимер ВА—ВП—ДАМ

Содержание ДАМ в полимере, вес. %	Прочность при растяжении, *кгс/см²*	Относительное удлинение, %	Водопоглощение за 24 часа, %	Т. разм., °С
2,2	80	350	13,0	120
3,4	125	260	13,5	120—125
4,4	118	250	14,8	125—130
5,6	100	220	18,5	130
Сополимер* ВА—ВП	32	500	25,0	76—80

* Водная дисперсия сополимера ВА—ВП в соотношении 1:1, приготовленная по *а*.

Обсуждение результатов

Судя по кинетическим кривым, приведенным на рис. 1 и 2, с увеличением содержания ДАМ в мономерной смеси ВА-ДАМ скорость полимеризации заметно падает. Полимеризация практически заканчивается через 8—10 час. Такая же картина наблюдается и при полимеризации тройной смеси ВА—ВП—ДАМ (рис. 3), однако скорость полимеризации в этом случае несколько меньше скорости полимеризации двойной смеси в тех же условиях (рис. 1 и 3).

Результаты физико-механических испытаний сополимеров ВА—ДАМ и ВА—ВП—ДАМ, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что введение в полимерную цепь винилацетата или винилацетата и винилпропионата 2—5% циклических звеньев ДАМ путем совместной полимеризации приводит к значительному улучшению некоторых физико-механических свойств полимеров. В частности, намного возрастает прочность на разрыв, в 1,5 раза увеличивается температура размягчения и значительно уменьшается водопоглощение.

Примечательно, что относительное удлинение непластифицированного тройного сополимера ВА—ВП—ДАМ мало отличается от пластифицированного двойного полимера ВА—ДАМ, что следует объяснить пластифицирующим действием звеньев ВП. Это дает основание рекомендовать тройной сополимер для непосредственного применения без предварительной искусственной пластификации, что придает ему известное преимущество перед двойным сополимером ВА—ДАМ.

ԴԻԱԼԼԻԼՄԵԼԱՄԻՆԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱՏԻ ՀԵՏ

Ա. Թ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիալլիլմելամինի ցիկլիկ օղակների ոչ մեծ քանակների ներմուծումը վինիլացետատի կամ վինիլացետատ և վինիլպրոպիոնատ համապոլիմերի պոլիմերային շղթա բերում է պոլիմերի ֆիզիկա-մեխանիկական մի քանի հատկությունների լավացման,

EMULSION COPOLYMERIZATION OF DIALLYLMELAMINE WITH VINYLACETATE AND VINYLPROPIONATE

A. T. TOROSSIAN and H. G. SAYADIAN

It has been shown that some of the physico-chemical properties are improved when a limited number of cyclic diallylmelamine groups are introduced in vinylacetate polymers and its copolymers with vinyl propionate by means of emulsion copolymerization.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Г. Саядян, Д. А. Симонян,* Арм. хим ж., 21, 1041 (1968).
2. *А. Г. Саядян, Д. А. Симонян,* Арм. хим. ж., 22, 528 (1969).