

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

### I. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА С ВИНИЛХЛОРИДОМ

А. Г. САЯДЯН, О. А. ДЖАНИКЯН и В. А. МИРЗОЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 23 XII 1975

Радикальной сополимеризацией винилхлорида с диаллилцианамидом получен сополимер винилхлорида, содержащий в главной цепи цианпиперидиновые звенья. Рассчитаны относительные активности мономеров.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Было показано, что сополимеризация винилацетата с диаллилцианамидом (ДАЦ) приводит к образованию сополимера винилацетата, содержащего в полимерной цепи цианпиперидиновые звенья. Сополимеры, полученные в массе или растворе, не отличаются высокими физико-механическими показателями [1], в то время как сополимер, полученный эмульсионной полимеризацией, имеет более высокие физико-механические свойства, чем поливинилацетат [2, 3].

В настоящей работе в качестве винилового сополимера для полимеризации с ДАЦ взят винилхлорид (ВХ).

#### Экспериментальная часть

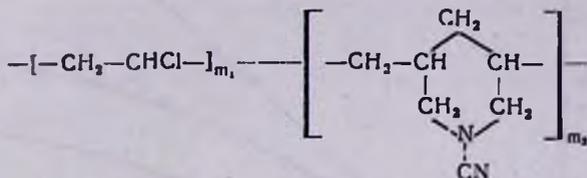
ДАЦ синтезировали по методике [4], перед использованием сушили над хлористым кальцием и перегоняли под вакуумом ( $n_D^{20}$  1,4648). Промышленный ВХ использовали после сушки пропусканием в виде газа через хлоркальциевую колонку.

*Методика эксперимента.* В ампулу, помещенную в жидкий азот, под током газообразного азота конденсировали ВХ. Определив количество ВХ при комнатной температуре, добавляли при охлаждении соответствующие количества ДАЦ и инициатора—динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК). Содержимое подвергали дегазации под вакуумом последовательным замораживанием и оттаиванием с промежуточным эвакуированием. Ампулу запаивали и помещали в ультратермостат. По истечении установленного времени образовавшийся сополимер осаждали этиловым спиртом. В случае образования комков полимер переосаждали из раствора в дихлорэтаноле, промывали этиловым спиртом и сушили в вакуум-термостате при 40°. Состав сополимера определяли по со-

держанию хлора. Вязкость растворов сополимеров измеряли вискозиметром Уббелюде.

### Результаты и их обсуждение

В ИК спектре сополимера с содержанием 40 мол. % ДАЦ отсутствуют частоты поглощения, соответствующие аллильной двойной связи ( $1640$  и  $3070 \text{ см}^{-1}$ ). Насыщенный характер полимера при отсутствии поперечных сшивок указывает на вхождение звеньев ДАЦ в сополимерную цепь исключительно в виде циклов



Изучена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при значениях конверсии до 10%. Из кривой состава сополимера (рис. 1) видно, что в пределах содержания ДАЦ 0—40 мол. % состав сополимера близок к азеотропному. Методом Майо и Льюиса определены относительные активности сомономеров, оказавшиеся равными  $r_{\text{ВХ}} = 0,68 \pm 0,05$  и  $r_{\text{ДАЦ}} = 0,44 \pm 0,05$ .

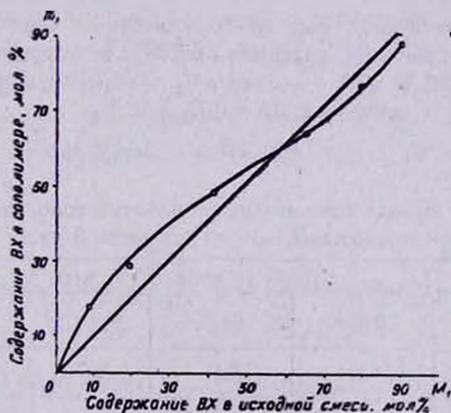


Рис. 1. Кривая состава сополимера ВХ-ДАЦ.

На рис. 2 приведена зависимость глубины конверсии от продолжительности сополимеризации и состава мономеров при  $60^\circ$  и концентрации ДАК 0,75 мол. %. Как видно из рисунка, ДАЦ значительно ингибирует сополимеризацию, причем тем сильнее, чем больше его содержание в исходной смеси. Аналогичная картина наблюдается в интервале температур  $50\text{--}70^\circ$  при концентрации ДАК 0,25—1 мол. % (табл. 1). Судя по характеристическим вязкостям, с увеличением содержания ДАЦ

в исходной смеси уменьшается молекулярный вес сополимера (табл. 2). Обрыв кинетической и материальной цепи следует, очевидно, приписать аллильным группам ДАЦ, способным участвовать в передаче цепи с образованием нового пассивного радикала. Сам ДАЦ имеет малую склонность к гомополимеризации, степень его полимеризации не превышает 7—8 [5].

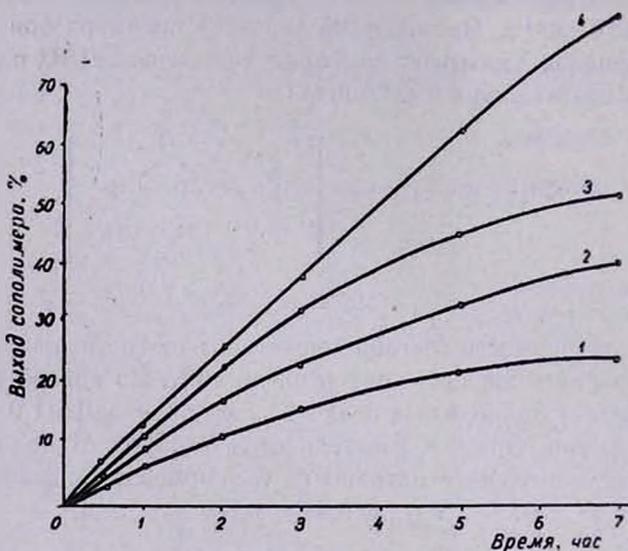


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера от продолжительности процесса при содержании ДАЦ в исходной смеси: 1—20, 2—15, 3—10, 4—5 мол. %. Температура 60°, концентрация ДАК 0,75 мол. %.

Таблица 1

Зависимость выхода сополимера от условий сополимеризации при продолжительности процесса 3 часа

Содержание ДАЦ в мономерной смеси, мол. %	Концентрация ДАК, мол. %					
	0,25			1,00		
	60°	60°	60°	50°	60°	70°
0	92,5	96,0	97,0	—	97,0	—
5	20,5	33,4	37,8	13,4	40,0	66,8
10	17,1	28,6	32,8	8,8	36,5	46,7
15	7,9	14,0	22,0	7,5	26,4	34,9
20	6,7	12,3	15,6	6,1	19,0	27,5

Термомеханические испытания образцов сополимеров показали, что они не отличаются высокими физико-механическими свойствами по сравнению с поливинилхлоридом. Как и в случае сополимера винилацетат-ДАЦ, термические и механические показатели понижаются с увели-

чением звеньев ДАЦ в сополимере. Так, например, при содержании 6 мол. % циклических звеньев в сополимере, разрывная прочность пленок уменьшается вдвое, а температура стеклования на  $10^\circ$ . Судя по предыдущим работам [2, 3], образования сополимера ВХ—ДАЦ с высокими физико-механическими свойствами можно ожидать при полимеризации в эмульсионной системе.

Таблица 2

Зависимость характеристической вязкости от состава сополимера, полученного при  $60^\circ$ , концентрации ДАК—0,75 мол. % и продолжительности сополимеризации 7 час.

Содержание звеньев ДАЦ в сополимере, мол. %	0	6,0	11,7	17,5	22,1
$[\eta]$ в ТГФ при $20^\circ$ , $dl/g$	0,64	0,41	0,25	0,17	0,14

### ԴԻԱԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ. I.

Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Հ. Հ. ՋԱՆԻԿՅԱՆ և Վ. Ա. ՄԻՐՉՈՅԱՆ

Վինիլքլորիդի և դիալիցիանամիդի (ԴԱՑ) համատեղ ռադիկալային պոլիմերացումով ստացված է պոլիմերային շղթայում ցիանպիպերիդինային օղակներ պարունակող պոլիվինիլքլորիդ: Որոշված են մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները ( $r_{VC} = 0,68$  և  $r_{DAC} = 0,44$ ), ծույց է տրված, որ ելային մոնոմերային խառնուրդում ԴԱՑ-ի պարունակության մեծացումը բերում է պրոցեսի արագության, համապոլիմերի ելքի և պոլիմերացման աստիճանի փոքրացման:

### CYCLIC COPOLYMERIZATION OF DIALLYLCYANAMIDE WITH VINYL MONOMERS. I.

H. G. SAYADIAN, H. H. JANIKIAN and V. A. MIRZOYAN

Polyvinyl chlorides containing cyanopiperidine rings in the polymer chain have been obtained by radical copolymerization of vinyl chloride (VC) and diallylcyanamide (DAC). The relative activities of monomers have been determined ( $r_{VC} = 0,68$  and  $r_{DAC} = 0,44$ ). It has been shown that an increase in the DAC component in the initial mixture of monomers brings to a decrease of reaction rate, copolymer yield and polymerisation degree.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. А. Симосян, Арм. хим. ж., 21, 1041 (1968).
2. А. Г. Саядян, Д. А. Симосян, Арм. хим. ж., 22, 699 (1969).
3. Д. А. Симосян, А. Г. Саядян, Пласт. массы, 9, 10 (1971).
4. А. Г. Саядян, Д. С. Симосян, Э. Б. Сафарян, Авт. свид. № 278681. Бюл. изобр. № 26 (1970).
5. U. Tsuruoka, Y. Iwakura, J. Pol. Sci., A-1, 6, 85 (1968).