

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-(β-ЦИАН)ЭТИЛ-1,3-ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ НА СИСТЕМЕ $Mn(AsAc)_3$ —ХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА

М. Л. ЕРИЦЯН, Б. В. ЗОЛОТУХИН и Г. И. ЗОЛОТУХИНА

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 22 IX 1975

Изучена сополимеризация 5-(β-циан)этил-1,3-диаллилизацианурата (ЦЭДАИЦ) с винилацетатом (ВА) в растворе дихлорэтана в присутствии иницирующей системы ацетилацетоната Mn^{3+} и монохлоруксусной кислоты. Рассчитаны константы сополимеризации γ_1 и γ_2 . Построены диаграммы интегрального и дифференциального составов сополимера.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Ранее нами была изучена сополимеризация 5-(β-циан)этил-1,3-диаллилизацианурата с винилацетатом в присутствии перекиси бензоила в растворе дихлорэтана. Были определены константы сополимеризации γ_1 и γ_2 для данной пары мономеров, равные $4,6 \pm 0,3$ и $0,06 \pm 0,01$, соответственно. Данная работа посвящена изучению сополимеризации 5-(β-циан)этил-1,3-диаллилизацианурата с винилацетатом на иницирующей системе ацетилацетоната Mn^{3+} — монохлоруксусная кислота с определением констант сополимеризации и построением диаграмм интегрального и дифференциального составов полученного сополимера.

Экспериментальная часть

5-(β-Циан)этил-1,3-диаллилизацианурат (ЦЭДАИЦ) получали и очищали по [1], ацетилацетонат Mn^{3+} [$Mn(AsAc)_3$] — по [2]. Винилацетат (ВА) очищали по [3], дихлорэтан (ДХЭ) — по [4]. Монохлоруксусную кислоту (МХУК) высушивали в вакуумном термостате при $35-40^\circ$ и $10-15$ мм. рт. ст.

Сополимеризацию проводили при $75 \pm 0,5^\circ$ в присутствии иницирующей системы $Mn(AsAc)_3$ —МХУК. По окончании реакции к раствору сополимера прибавляли этилацетат из расчета на 10 мл ДХЭ—5 мл этилацетата. Гомополимер ЦЭДАИЦ выпадает в осадок, сополимер ЦЭДАИЦ-ВА остается в растворе. После фильтрования сополимер осаждали из смеси ДХЭ-этилацетат диэтиловым эфиром, отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и затем метиловым спиртом для удаления гомополимера ВА. Осадок сополимера сушили при $10-15$ мм

рт. ст. и 40—45°. Структуру полученного сополимера определяли методом ИК спектроскопии на приборе UR-20. Для снятия спектров применяли сухие пленки сополимеров, полученные на пластинках NaCl из ДХЭ. Диапазон измерений 700—1700 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Сополимеризацию проводили при различных соотношениях мономеров $\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}$ при малых глубинах превращения (до 7 + 10%).

Константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали по уравнению Файнмена-Росса для диаллилпроизводных s-триазинов [5].

$$\frac{F}{f}(f-1) = \frac{r_1 F^2}{2f} - 2r_2$$

где $F = \frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}$ — мольное отношение компонентов в мономерной

фазе, $f = \left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}} \right)_{\text{пол}}$ — мольное отношение компонентов в полимерной фазе, r_1 и r_2 — константы сополимеризации.

f определяли методом ИК спектроскопии, используя градуировочные данные $\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}} \right)_{\text{пол}}$ от отношений оптических плотностей характерных полос поглощения данных мономеров. Мольные отношения мономерных звеньев в сополимерной цепи представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость $\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}} \right)_{\text{пол}}$ от мольных отношений компонентов в мономерной смеси

Мольное отношение компонентов в мономерной фазе, $\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}$	Время реакции, мин	Вес полимера, г	Мольное отношение компонентов в полимерной фазе, $\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}} \right)_{\text{пол}}$
0,125 : 1	40	0,109	0,56
0,18 : 1	50	0,124	0,70
0,25 : 1	60	0,140	1,06
0,37 : 1	75	0,178	1,22
0,5 : 1	100	0,247	1,66
0,7 : 1	140	0,350	2,08

Исходя из зависимости $\frac{F}{f}(f-1)$ от $\frac{F^2}{2f}$ были оценены численные значения r_1 и r_2 , равные $4,4 \pm 0,3$ и $0,97 \pm 0,01$, соответ-

ственно (рис. 1). Полученные значения в пределах экспериментальной ошибки соответствуют значениям r_1 и r_2 для данных мономеров при сополимеризации их в присутствии перекиси бензоила. Из значений r_1 и r_2 в присутствии как $Mn(AsAc)_3$ —МХУК, так и перекиси бензоила видно, что иницирующая система не влияет на общую картину роста сополимерной цепи. Механизм образования активных центров полимеризации можно представить следующим образом [6]:

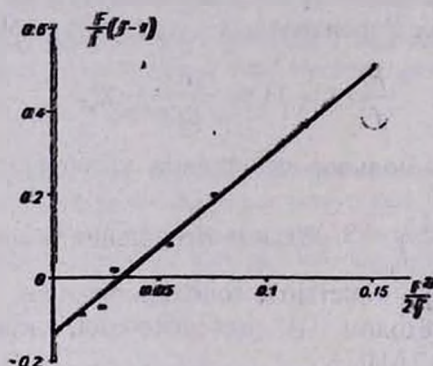
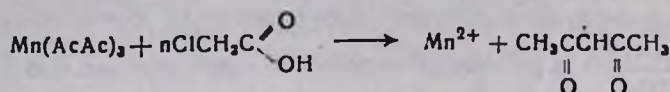


Рис. 1. Зависимость $\frac{F}{f} (f-1)$ от $\frac{F^2}{2f}$, где F и f равны мольному отношению $\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}$ в мономерной и полимерной фазах, соответственно.

В дальнейшем ацетилацетонатный радикал ведет процесс сополимеризации по свободнорадикальному механизму.

С целью проверки правильности определенных констант r_1 и r_2 были рассчитаны интегральный и дифференциальный составы сополимеров на основании уравнений, представленных в [7].

$$AB \frac{-m_1 - m_2 - 1}{m_1} = \gamma \quad (1)$$

$$M \frac{1}{m_1} (A - K_1 B) \frac{m_1}{m_1} = \gamma \quad (2)$$

где γ — произвольный параметр, $M = \frac{Z_0^{m_1}}{B_0} (Z_0 - K_1)^{m_2}$, $K_1 = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}$, $m_1 = \frac{\beta}{1 - \beta}$, $m_2 = \frac{1 - \alpha\beta}{(1 - \beta)(\alpha - 1)}$, $Z_0 = \frac{A_0}{B_0}$, $\alpha = \frac{r_1}{2}$, $\beta = 2r_2$ (для бифункциональных мономеров согласно [5]).

(1) представляет собой уравнение гиперболы, (2) — прямой. На основании различных значений γ построен ряд прямых и гипербол, точки

пересечения которых дают искомую теоретическую кривую зависимости $A = f(B)$. На рис. 2 приведена зависимость $A = f(B)$ для системы ЦЭДАИЦ—ВА, из которой видно, что по мере сополимеризации сополимер обогащается компонентом А (ЦЭДАИЦ). Кривая пересекает ось абсцисс, что указывает на исчерпывание компонента А при значительном количестве компонента В (ВА) в системе. Полученная зависимость $A = f(B)$ была использована для построения теоретических диаграмм составов (изменение интегрального и дифференциального составов с глубиной полимеризации). На рис. 3 приведены кривые изменения составов сополимера с увеличением степени превращения для системы ЦЭДАИЦ—ВА. По оси абсцисс отложены интегральный

$\frac{a}{a+b}$ и дифференциальный $\frac{dA}{dA+dB}$ составы, выраженные в мольных долях компонента А, по оси ординат—суммы текущих концентраций $A+B$. Для получения экспериментального состава были получены сополимеры с мольным отношением компонентов в мономерной смеси $\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}} = 0,5:1$ при разной глубине сополимеризации (табл. 2).

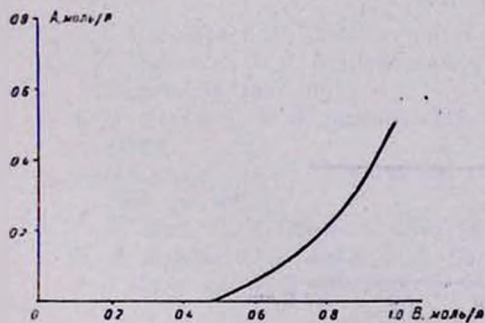


Рис. 2. Теоретическая зависимость A от B в ходе сополимеризации, где $A = [\text{ЦЭДАИЦ}] = 0,5$, $B = [\text{ВА}] = 1,0$ моль/л.

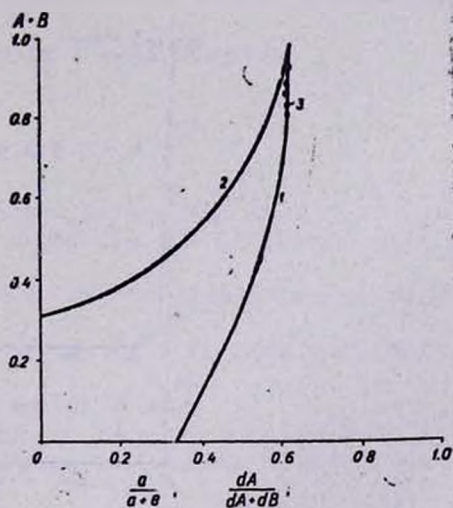


Рис. 3. Диаграммы составов сополимера ЦЭДАИЦ-ВА: $[\text{ЦЭДАИЦ}]_0 = 0,5$, $[\text{ВА}]_0 = 1,0$ моль/л. 1 — интегральный теоретический, 2 — дифференциальный теоретический, 3 — экспериментальные данные по интегральному составу.

Данные по отношению мономерных звеньев в сополимерной цепи были использованы для расчета экспериментального интегрального состава сополимера. Из рис. 3 видно, что теоретически рассчитанный

интегральный состав сополимера хорошо согласуется с экспериментальными данными. Это подтверждает правильность рассчитанных констант сополимеризации r_1 и r_2 .

Таблица 2

Зависимость $\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}\right)_{\text{пол}}$ от времени сополимеризации

Время реакции, мин	Вес сополимера, г	$\left(\frac{\text{ЦЭДАИЦ}}{\text{ВА}}\right)_{\text{пол}}$
100	0,247	1,66
200	0,336	1,58
300	0,400	1,54
500	0,515	1,57
720	0,550	1,57

По данным ИК спектров, в сополимере присутствуют непрореагировавшие аллильные группы. Изменение количества аллильных групп от глубины превращения мономеров показано на рис. 4, из которого видно,

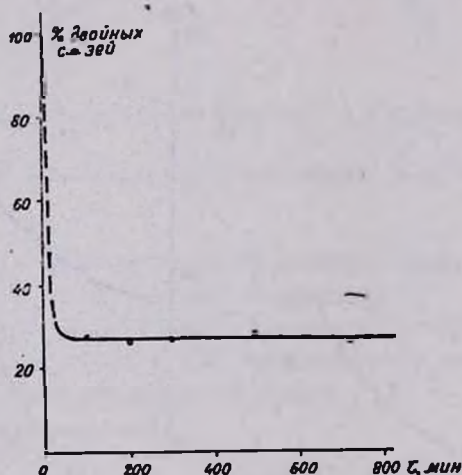


Рис. 4. Зависимость количества свободных аллильных групп в сополимере от времени сополимеризации. За 100% принято количество аллильных групп в чистом ЦЭДАИЦ. $[\text{ЦЭДАИЦ}]_0 = 0,5$, $[\text{ВА}]_0 = 1,0$, $[\text{МХУК}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$, $[\text{Mn}(\text{AcAc})_2]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 75^\circ$.

что оставшееся количество аллильных групп в сополимере составляет 25—28% от общего количества аллильных групп в ЦЭДАИЦ и не зависит от глубины превращения мономеров. Отсюда можем предположить, что сополимер имеет разветвленную структуру. Хорошая же растворимость данного сополимера в хлорсодержащих углеводородах и кетонах говорит в пользу отсутствия трехмерной сетки.

5-(β-ՑԻԱՆԵԹԻԼ)-1,3-ԴԻԱԼԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ $Mn(AcAc)_3$ —ՄՈՆՈՔԼՈՐ-
ՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒ ՍԻՍՏԵՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ, Վ. Վ. ԶՈԼՈՏՈՒԽԻՆ Լ Գ. Ի. ԶՈԼՈՏՈՒԽԻՆԱ

Ուսումնասիրված է 5-(β-ցիանէթիլ)-1,3-դիալիլիզոցիանուրատի և վինիլացետատի համապոլիմերացումը դիբուրեթանի միջավայրում եռարժեք մանգանի ացետիլացետոնատի և մոնոքլորքացախաթթվի ներկայությամբ: Հաշված են համապոլիմերացման հաստատունները:

COPOLYMERIZATION OF 5-(β-CYANOETHYL)-1,3-DIALLYL-ISOCYANURATE WITH VINYLACETATE IN THE SYSTEM $Mn(AcAc)_3$ —CHLOROACETIC ACID

M. L. YERITSIAN, V. V. ZOLOTOUKHIN and G. I. ZOLOTOUKHINA

The copolymerization of 5-(β-cyanoethyl)-1,3-diallylisocyanurate with vinylacetate has been investigated in ethylene chloride medium in the presence of an initiating system of manganic acetylacetonate and monochloroacetic acid.

The copolymerization constants have been evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Балицкая, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, ЖОХ, 37, 1421 (1966).
2. А. Н. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, Изв. вузов, Химия и хим. технология, 10, 1383 (1972).
3. А. Н. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, Высокомол. соед., В11, 344, (1969).
4. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 628.
5. P. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
6. Ю. В. Коршак, Т. И. Бевза, Б. А. Долгопоск, Высокомол. соед., В11, 794 (1969).
7. В. С. Дюрбаум, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Хим. волокна, № 2, 10 (1962).