

Ցիանամինա-սիմ-տրիազինների կալիումական աղերի և մոնոքլորա-  
պախաթթվի, α-քլորպրոպիոնաթթվի էսթերների կոնդենսացմամբ ստացված  
են N-կարբոմեթոքսիմեթիլ(էթիլ)-N-ցիանամինա-4,6-տեղակալված-սիմ-տրիա-  
զիններ, որոնց սպիրտա-հիմնային հիդրոլիզը բերում է հիդանտոինների  
ածանցյալների: Իրականացված է վերջինների ալկիլացումը:

## SYNTHESIS OF THE NEW DERIVATIVES OF HYDANTOINS

V. V. DOVLATIAN, L. L. GYULBUDAGHIAN and E. N. HAMBARTSUMIAN

N-Carboxymethyl(ethyl)-N-cyanamino-4,6-substituted-5-triazines have  
been synthesized by condensation of potassium salts of cyanamino-  
S-triazines with esters of monochloroacetic and α-chloropropionic acids.  
Their alcoholic alkaline hydrolysis lead to hydantoin derivatives. Alky-  
lation of the latters have been carried out.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Johnson Z. — J. Am. Chem. Soc., 1914, vol. 36, p. 355.
2. Эльдерфильд Р. — Гетероциклические соединения. М., ИЛ, 1961, с. 204.
3. Авт. свид. 743996 (1979), СССР /Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян  
Л. Л., Авакян А. Г. — Бюлл. изобр. 1980, № 24.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1/1, стр. 719—723 (1987 г.)

УДК 541.127+678.744.422

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Р. П. МХИТАРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН, М. Л. ЕРИЦЯН и  
Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 V 1986

Исследована радикальная низкотемпературная полимеризация винилацетата в  
водной среде, инициируемая каталитической системой персульфат калия—диметил-  
этаноламин. Показано, что в выбранных условиях полученный поливинилацетат отли-  
чается высокой молекулярной массой с низким числом ветвления по ацетатным груп-  
пам.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 6.

Эксплуатационные, термические, химические и другие важные ха-  
рактеристики поливинилацетатных пластиков и композиций на их ос-  
нове непосредственно связаны со структурой, молекулярной массой  
(ММ) и ММР исходного винилацетатного гомо- или сополимера [1, 2].

В связи с этим проблема регулирования ММ и ММР поливинилацетата и полимеров, полученных на его основе (в частности ПВС), является задачей первоочередной важности.

В настоящей работе поставлена задача синтезировать высокомолекулярный поливинилацетат со сравнительно низкой степенью разветвленности с целью дальнейшего получения на его основе высокомолекулярного поливинилового спирта (ПВС), имеющего большое прикладное значение.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Молекулярную массу ПВА и ММР определяли методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и вискозиметрии. Использован гель-хроматограф модели 200 фирмы «Whoters Associates» (США), со стигрелевыми колонками, пористостью  $3 \cdot 10^3$ ,  $3 \cdot 10^4$ ,  $3 \cdot 10^5$  Å.

Растворителем служил тетрагидрофуран. Скорость подачи элюента 1,1 мл/мин, рабочая температура 25°.

ВА очищали согласно [3],  $n_D^{20}$  1,3958,  $T_{\text{кип}}$  73,0°. Персульфат калия (Р) перекристаллизован из водного раствора. Использовали диметилэтаноламин (А) марки «х. ч.». Стабилизатором (эмульгатором) суспензии служил алкилсульфонат натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  (Е-30).

Число ответвлений ( $\varphi$ ) определяли с помощью уравнения:

$$\varphi = \frac{\bar{P}_1}{\bar{P}_2} - 1$$

$\bar{P}_1$  — степень полимеризации исходного ПВА,  $\bar{P}_2$  — степень полимеризации продукта реацетилирования ПВС, полученного при омылении исходного ПВА.

Поливинилацетат получен введением мономера в зону реакции порциями по ходу процесса полимеризации. Полимеризацию проводили при 20° в течение 2 ч. Выход полимера 90—95%.

В ранних работах [4] одним из нас совместно с Чалтыкяном для радикальной полимеризации виниловых мономеров в качестве инициаторов были предложены системы персульфат—амины. Ранее нами было показано [5], что системы персульфат калия—диметиламиноспирты общей формулы  $(CH_3)_2N(CH_2)_nOH$  (где  $n=2 \div 5$ ) являются эффективными инициаторами для радикальной полимеризации ВА.

Каталитическая система персульфат калия—диметилэтаноламин оказалась активной иницирующей системой радикальной полимеризации ВА при 20°. Проводя радикальную полимеризацию ВА при указанной температуре в водной среде в присутствии небольшого количества стабилизатора суспензии (до 0,5% от массы мономера), удалось получить ПВА с высокой ММ и низким числом ответвления по ацетатным группам.

На рис. 1 представлена зависимость средневязкостной ММ ( $\bar{M}_v$ ) ПВА от концентрации инициатора. Из данной зависимости вытекает, что обрыв растущих центров в основном линейный. Влияние молярного

соотношения  $[BA]/[H_2O]$  на ММ образовавшихся полимеров иллюстрируется на рис.2.

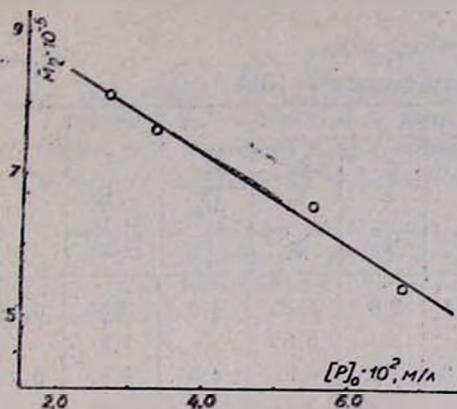


Рис. 1. Зависимость  $\overline{M}_n$  от  $[P]$ :  $[A]=0,015$ ,  $[BA]=6,0$  и  $[H_2O]=31,0 \text{ м/л}$ .

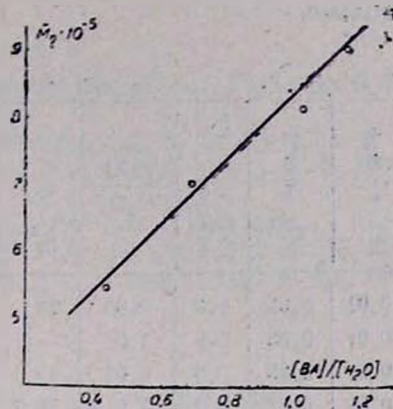


Рис. 2. Зависимость  $\overline{M}_n$  от  $[BA]/[H_2O]$ :  $[P]=5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[A]=0,02 \text{ м/л}$ .  $[E-30]=0,3\%$  от  $[BA]$ .

Как видно из рис. 2, с повышением содержания воды в реакционной системе уменьшается ММ полимера, что, по-видимому, связано с изменением конформаций растущих макроцепей в результате изменения гидрофобно-гидрофильного баланса среды.

Таким образом, в реакционной зоне полимеризации, регулируя соотношение  $[BA]/[H_2O]$ , можно получить ПВА с различной молекулярной массой.

Из хроматограммы ПВА с использованием уравнения  $M = D_1 e^{-D_2 V_e}$  [6] (где  $D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты калибровочной зависимости,  $V_e$  — элюентный объем) определены ММ отдельных фракций полимера, с помощью которых определены ММР образцов полимеров.

ММР ПВА (дифференциальная и интегральная кривые) приводятся на рис. 3.

Мономодальность дифференциальной кривой (рис. 3, кр. 1) с резко выраженным максимумом говорит в пользу неизменности природы активного растущего центра, механизма роста и обрыва цепей, а также отсутствия инверсии фаз до глубоких степеней превращения мономера в полимер.

С использованием хроматограммы ПВА рассчитаны молекулярные массы  $\overline{M}_z$ ,  $\overline{M}_w$  и  $\overline{M}_n$ , соответственно (табл.).

Из синтезированного ПВА омылением получили ПВС, который отличается однородностью, высокой ММ и линейностью.

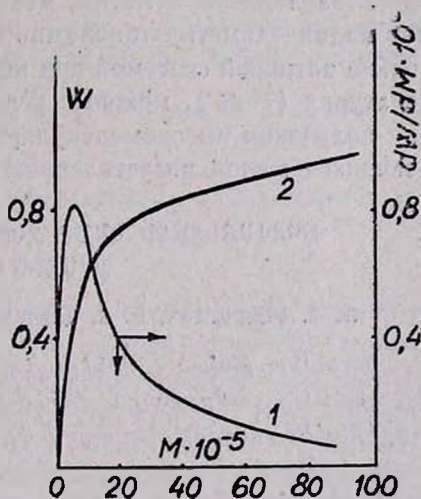


Рис. 3. Кривые ММР ПВА при  $20^\circ$ .

Условия проведения процесса полимеризации ВА и некоторые характеристики ПВА и продукта его омыления (ПВС) приводятся в таблице.

Таблица

Условия синтеза и характеристики ПВА

| [P], моль/л | [A], моль/л | E-30 % от мо-<br>номера | $\frac{[BA]}{[H_2O]}$ | ПВА                       |                           |                           |                           | $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ | ПВС<br>$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$ | $\varphi$ |
|-------------|-------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------|
|             |             |                         |                       | $\bar{M}_z \cdot 10^{-5}$ | $\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$ |                               |                                  |           |
| 0,01        | 0,03        | 0,3                     | 0,66                  | 28                        | 9,6                       | 2,0                       | 5,35                      | 4,8                           | 2,37                             | 0,15      |
| 0,01        | 0,03        | 0,5                     | 1,0                   | —                         | —                         | —                         | 5,5                       | —                             | 1,9                              | —         |
| 0,01        | 0,03        | 0,5                     | 0,66                  | 40,0                      | 15,0                      | 3,2                       | 6,61                      | 4,6                           | 2,81                             | 0,2       |
| 0,01        | 0,02        | 0,2                     | 1,0                   | 38,0                      | 17,0                      | 4,24                      | 7,21                      | 4,0                           | 1,21                             | —         |
| 0,01        | 0,04        | 0,3                     | 0,43                  | —                         | —                         | —                         | 5,35                      | —                             | 1,9                              | —         |
| 0,01        | 0,03        | 0,3                     | 0,43                  | —                         | —                         | —                         | 6,03                      | —                             | 1,44                             | —         |
| 0,005       | 0,02        | 0,3                     | 0,43                  | —                         | —                         | —                         | 5,49                      | —                             | 1,7                              | —         |
| 0,005       | 0,02        | 0,3                     | 0,66                  | 33                        | 14,4                      | 3,6                       | 7,58                      | 4,0                           | 3,42                             | 0,13      |
| 0,005       | 0,02        | 0,3                     | 1,0                   | 37                        | 15,2                      | 3,8                       | 8,13                      | 4,0                           | 3,89                             | 0,07      |

На основании данных таблицы можно заключить, что ММ ПВА и ПВС на его основе, полидисперсность и число ветвлений зависят от соотношения в реакционной массе  $[BA]/[H_2O]$ .

В заключение отметим, что предложенную нами систему персульфат калия—диметилэтаноламин и стабилизатор E-30, являющуюся довольно активной системой при полимеризации ВА при пониженных температурах ( $\sim 20^\circ$ ), можно с успехом использовать в промышленности, для получения высокомолекулярного ПВА и ПВС на его основе, отличающихся малой разветвленностью.

#### ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՆԻ ՑԱՄԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ռ. Պ. ՄԽԻՐԱՐՅԱՆ, Թ. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ Է Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի ցածրբերմաստիճանային ռադիկալային պոլիմերացումը ջրային միջավայրում հարուցված կալիումի պերսուլֆատ-դիմեթիլէթանոլամին հարուցող համակարգով: Ցույց է տրված, որ բնորոշ պայմաններում ստացված պոլիվինիլացետատը տարբերվում է բարձր մոլեկուլային զանգվածով, ըստ ացետատային խմբերի ճյուղավորման փոքր թվով:

#### LOW-TEMPERATURE POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE IN AQUEOUS MEDIUM

R. P. MKHITARIAN, T. T. GHUKASSIAN, M. L. YERITSIAN  
and N. M. BEYLERIAN

Low-temperature radical polymerization of vinyl acetate in aqueous medium initiated by potassium persulfate-dimethyl-ethanolamine system

has been investigated. Polyvinylacetate thus obtained shows high molecular weight and minor amount of acetate groups.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 654626 (1979), СССР/Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Сироткина В. И., Никитина С. Г. — Бюлл. изобр. № 12 (1979).
2. Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Никитина С. Г. — Пластмассы, 1974, № 5, с. 63.
3. Николаев А. Ф., Белгородская К. В., Дервакина Н. И. — ВМС, 1962, т. VI Б, № 1Ц, с. 844.
4. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. — Изв. АН АрмССР, 1961, т. 14, с. 203.
5. Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1977, № 3, с. 69.
6. Кузаев А. И., Колесникова С. Д., Брикентштейн А. А. — ВМС, 1975, т. 17А, № 6, с. 1327.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 723—729 (1987 г.)*

УДК 678—473

### ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА НА СВОЙСТВА КЛЕЕВ

С. А. КРОЯН, О. А. КОСЯН, С. Ц. ПАПИКЯН, Г. В. МОВСИСЯН,  
Л. И. БАЛАЯН, Н. С. БОШНЯКОВ и В. П. ФОКИН

Научно-производственное объединение НПО «Полимерклея», Кировакан

Поступило 22 IV 1986

Изучена зависимость физико-механических свойств и жизнеспособности клеевых композиций на основе хлоропренового каучука (ХК) НТ от степени конверсии и времени его пластикации.

Наилучшие показатели имеют клеевые композиции на основе ХК со степенью конверсии 90%, индексом полидисперсности, равным 2,3, и оптимальным временем пластикации  $40 \pm \Delta t$  мин. Дальнейшее увеличение степени конверсии и времени пластикации приводит к сужению ММР, увеличению молекулярно-массовых и ухудшению прочностных характеристик клеевых соединений.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылки 7.

Быстрыми темпами расширяются области применения хлоропреновых каучуков (ХК) в различных отраслях народного хозяйства благодаря комплексу ценных свойств: относительной огнестойкости, высокой прочности и стойкости к различным видам старения, а также воздействию агрессивных сред. Эти и ряд других свойств сделали ХК незаменимыми и в клеевых композициях.

Однако наряду с гаммой положительных свойств хлоропреновые каучуки имеют большой недостаток—нестабильность при переработке и хранении. Это часто приводит к невоспроизводимости адгезионных, технологических и других свойств клеев.

Очевидно, что свойства каучуков и композиций на их основе можно стабилизировать и улучшить оптимизацией технологических режимов переработки полимера, молекулярной массы (ММ), молекулярно-массового распределения (ММР), распределения по типу функциональности (РТФ) и др.