

УДК 517.542.952+547.491.8

М.Л. ЕРИЦЯН, Г.Г. ГАЛСТЯН, Р.А. КАРАМЯН, Г.П. ПИРУМЯН

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ 1,3-ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТА

В водной среде в присутствии персульфата аммония исследована радикальная полимеризация акриловой кислоты с натриевой солью 1,3-диаллилизотиоцианурата. Методом ИК-спектроскопии определены составы полученных сополимеров. Рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 для указанных мономеров.

В литературе мало информации по сополимеризации акриловых мономеров с аллильными системами [1–3]. Практически отсутствуют данные по исследованию сополимеризации акриловой кислоты (АК) с водорастворимыми аллильными системами, что как в теоретическом, так и в практическом отношении представляет немаловажный интерес. В связи с этим нами поставлена задача исследовать в водной среде в присутствии персульфата аммония радикальную сополимеризацию акриловой кислоты с натриевой солью 1,3-диаллилизотиоцианурата (Na-ДАИЦ). Условия сополимеризации АК с Na-ДАИЦ и составы полученных сополимеров указаны в таблице.

Отметим, что составы полученных сополимеров определялись ИК-спектроскопическим методом с использованием областей 763 см^{-1} и 1733 см^{-1} , характерных для поглощения симм-триазинового цикла и карбонильной группы в АК.

Используя данные таблицы и пользуясь уравнением Файнемана–Росса для сополимеризации бифункциональных и монофункциональных мономеров [4], представим зависимость

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

где F и f – мольные соотношения АК/Na-ДАИЦ в мономерной фазе и в сополимере соответственно.

На основании вышепредставленного уравнения и графика зависимости $\frac{F}{f}(f-1)$ от $\frac{F^2}{2f}$ (см. рис.) были определены константы сополимеризации r_1 и r_2 , которые равны 14,4 и 0,003 соответственно. Численные значения r_1 и r_2 дают нам основания полагать, что константа скорости присоединения аллильного радикала к акриловой кислоте значительно превышает константу присоединения аллильного радикала к своему мономеру. Однако константа скорости

реакции присоединения акрилового радикала к своему мономеру существенно превосходит константу присоединения акрилового радикала к аллильному мономеру. Таким образом образовавшаяся сополимерная цепь в основном состоит из блоков акриловых звеньев и чередующихся с ними симметричных звеньев.

Условия сополимеризации АК с Na-ДАИЦ

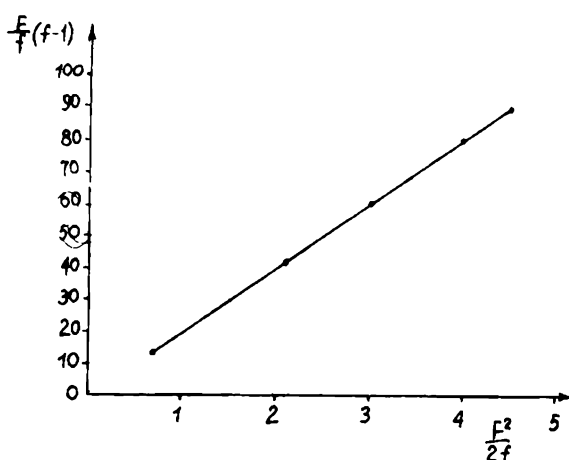
Мольное соотношение АК/Na-ДАИЦ в моном. фазе	Время полимериз., ч	Выход полимера, г	Глубина превращ., %	Мольное соотнош. АК/Na-ДАИЦ в сополимере	Содер., нераствор. части в полимере, %
5	1,0	1,5	8,5	37,0	-
"	4,0	3,1	17,5	-	-
"	6,0	3,9	22,0	-	4,5
"	10,0	6,03	34,0	-	12,0
"	12,0	6,64	37,5	-	25,0
"	14,0	11,08	62,5	-	50,5
"	18,0	16,84	95,0	-	72,0
10	0,85	1,28	9,0	72,5	-
"	3,5	3,63	25,5	-	10,5
"	6,0	6,84	48,0	-	29,8
"	9,0	8,84	62,0	-	52,0
"	12,0	12,76	89,5	-	63,0
"	14,0	14,0	98,5	-	71,0
30	0,65	1,01	8,5	217,0	-
"	3,0	4,6	38,5	-	22,0
"	4,5	7,1	59,5	-	43,5
"	6,0	9,06	75,8	-	59,8
"	8,5	11,83	99,0	-	75,0
50	0,45	1,03	9,0	361	-
"	2,5	6,72	58,5	-	69,4
"	4,0	9,08	79,0	-	88,6
"	6,0	11,37	99,0	-	96,8
60	0,35	0,91	8,0	4,33	-
"	2,0	6,88	60,5	-	73,5
"	3,0	10,3	89,0	-	91,5
"	4,0	11,21	98,5	-	100,0
70	0,3	1,12	10,0	505,0	-
"	1,5	7,79	69,0	-	88,5
"	3,0	11,18	99,0	-	100,0
100	1,5	11,04	99,0	-	100,0

ДАИЦ, являясь бифункциональным мономером, участвует в образовании сополимеров с пространственной структурой, о чем свидетельствует наличие нерастворенной части в сополимере.

Экспериментальная часть. ИК-спектры сополимеров в виде пленок сняты на приборе UR-20 с применением призмы CaF_2 . АК отгоняли и использовали фракцию с т. к. 141°C , n_D^{20} 1.424. Na-ДАИЦ получен согласно [5]. Персульфат аммония или калия очищали перекристаллизацией из этанола.

Сополимеризация АК с Na-ДАИЦ. В реактор помещают расчетное количество АК, Na-ДАИЦ и инициатор полимеризации персульфата аммония 1-1,5% от смеси мономеров. Отметим, что независимо от результа-

тов опытов, приведенных в таблице, концентрация АК поддерживалась постоянно равной 0,15 молей. Дистиллированной водой содержимое колбы доводилось до 100 мл, затем тщательно пробулкивалось азотом, а при пе-



ремешивании температура реакционной смеси доводилась до $65 \pm 0,5^\circ \text{C}$. Время проведения сополимеризации указано в таблице. Сополимер высаживался ацетоном и сушился до постоянной массы.

Нерастворимую часть сополимера отделяли от его растворимой части на аппарате Сокслета. Последнюю растворяли в воде, затем пропускали через фильтр Шотта-3.

Ар.мпеԁսնիվերսիտետ, ԵԳՄ

Поступила 25.10.2000

ЛИТЕРАТУРА

1. Хем Д. Соплимеризация, М.: Изд-во Химия, 1971, с.529.
2. Оглашенный Ю.И., Ятчишин И.И., Маршалок Г.А., Найденов В.П., Колендо А.Ю. – Укр. хим. ж., 1998, в. 64, № 9–10, с.131.
3. Zhang Liming Huang Shaojie, San Baowei – Sutyatseni Nature.Sci., 1998, v.38, №1, с. 9–13.
4. Ерицяն Մ.Լ., Золотухин В.В., Золотухина Г.И., Дьячковский Ф.С. – Высокомолекулярное соединение, 1975, т(Б), № 12, с.823.
5. Човник Л.И., Пазенко З.Н., Корнев К.А., Хоменкова К.А. – ЖОрХ, 1965, №1, в 1, с.742.

Մ.Լ. ԵՐԻՅԱՆ, Գ.Գ. ԳՍԼՍՅԱՆ, Ռ.Ա. ԶԱՐԱՄՅԱՆ, Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ

ԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ
ԴԻԱԼԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱԹԹՎԻ ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՐԻ ՀԵՏ

Ամփոփում

Ջրային միջավայրում ամոնիումի պերսուլֆատի ներկայությամբ ուսումնասիրվել է ակրիլաթթվի և 1,3-դիալիլիլզոցիանուրաթթվի մատրիումական աղի ռադիկալային համապոլիմերացումը: ԻԿ-սպեկտրոսկոպիկ մեթոդով ո-

րոշվել է ստացված համապոլիմերների բաղադրությունը: Որոշվել են նշված մոնոմերների համապոլիմերացման r_1 , r_2 հաստատունները:

M.L. YERITSIAN, G.G. GALSTIAN, R.A. CARAMIAN, G.P. PIROUMIAN

SO-POLYMERIZATION OF ACRYL ACID WITH SODIUM SALT OF 1,3-DIALLILCYANURAT

Summary

It has been studied the radical so-polymerization of acryl acid with sodium salt of 1,3-dyallilisocianurate in the presence of persulfat of ammonium or potassium.

By the method of UK-spectroscopy the composition of received so-polymers are determined. The constants of so-polymerization r_1 and r_2 for above – mentioned mechanisms are counted.