

УДК 66.095.26+678.74

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ КАЛЬЦИЕВОЙ
СОЛИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЕКСАГИДРО-
1,3,5-ТРИАКРИЛОИЛТРИАЗИНА ПРИ ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ц. А. Гогоудзе, В. В. Коршак, Н. Е. Огнева

Для укрепления переувлажненных грунтов нами [1] было предложено проводить сополимеризацию водорастворимых мономеров, в результате которой образуется трехмерный сополимер. В качестве исходных мономеров были использованы кальциевая соль акриловой кислоты (КСАК) и гексагидро-1,3,5-триакрилоилтриазин (ГГТ).

Реакция сополимеризации КСАК и ГГТ до сих пор никем не изучалась. Мы не нашли в литературе также данных о сополимеризации КСАК с другими непредельными соединениями. Тиниус, Вальтер и Ломач [2] изучали сополимеризацию ГГТ со стиролом и метилметакрилатом, но относительных активностей этих мономеров при их сополимеризации они не определяли.

В данной работе мы попытались изучить реакцию сополимеризации КСАК с ГГТ, определить константы сополимеризации этих мономеров и рассчитать дифференциальный состав полученных сополимеров.

В связи с тем, что исходные мономеры содержат несколько независимых двойных связей углерод — углерод, не различающихся по способности к сополимеризации, для расчета констант сополимеризации пользовались видоизмененным интегральным уравнением Майо и Льюиса [3]:

$$r_2' = \left[\lg \frac{[M_2^0]}{[M_2]} - \frac{1}{p'} \lg \frac{1 - p' \frac{[M_1] \cdot n}{[M_2] \cdot m}}{1 - p' \frac{[M_1^0] \cdot n}{[M_2^0] \cdot m}} \right] \left/ \left[\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]} + \lg \frac{1 - p' \frac{[M_1] \cdot n}{[M_2] \cdot m}}{1 - p' \frac{[M_1^0] \cdot n}{[M_2^0] \cdot m}} \right] \right. \quad (1)$$

$$p' = (1 - r_1') / (1 - r_2'), \quad (2)$$

где n и m — число двойных связей в мономерах M_1 и M_2 соответственно.

Нами найдено, что расчет по этому уравнению дает меньшие отклонения r_1 и r_2 от средних значений при определении констант сополимеризации «методом пересечений», чем расчет по неизмененному уравнению Майо и Льюиса. Относительные активности радикалов к молекулам мономеров M_1 и M_2 рассчитывали по уравнениям (3) и (4):

$$r_1 = \frac{n}{m} \cdot r_1', \quad (3)$$

$$r_2 = \frac{m}{n} \cdot r_2'. \quad (4)$$

Расчет дифференциального состава сополимера производили по дифференциальному уравнению состава сополимера Майо и Льюиса [4]:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1^0] r_1 \cdot [M_1^0] + [M_2^0]}{[M_2^0] r_2 \cdot [M_2^0] + [M_1^0]} \quad (5)$$

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные о составе сополимеров, полученных сополимеризацией КСАК и ГГТ при различных соотношениях мономеров в исходной смеси, представлены в табл. 1.

Таблица 1
Сополимеризация кальциевой соли акриловой кислоты (КСАК) и гексагидро-1,3,5-триакрилонитриазина (ГГТ)

| Серия опытов, № | Состав исходной смеси мономеров | | | | Выход сополимера, вес. % | Содержание азота в сополимере, вес. % | Состав сополимера | | | |
|-----------------|---------------------------------|-----|---------|---------|--------------------------|---------------------------------------|-------------------|-------|--------|-------|
| | вес. % | | мол. % | | | | вес. % | | мол. % | |
| | КСАК | ГГТ | M_1^0 | M_2^0 | | | КСАК | ГГТ | m_1 | m_2 |
| 1 | 98 | 2 | 98,54 | 1,46 | 7,03 | 0,72 | 95,73 | 4,27 | 96,74 | 3,26 |
| 2 | 96 | 4 | 97,06 | 2,94 | 2,65 | 1,26 | 92,53 | 7,47 | 94,10 | 5,90 |
| 3 | 94 | 6 | 95,56 | 4,44 | 3,29 | 1,53 | 90,93 | 9,07 | 92,71 | 7,29 |
| 4 | 92 | 8 | 94,05 | 5,95 | 4,22 | 2,27 | 86,54 | 13,46 | 90,16 | 9,84 |
| 5 | 90 | 10 | 92,52 | 7,48 | 6,68 | 2,46 | 85,41 | 14,59 | 87,52 | 12,48 |

Содержание ГГТ в исходной смеси мономеров не превышало 7,48 мол.%, так как при более высокой концентрации ГГТ происходит образование только гомополимера ГГТ.

Как видно из табл. 1, содержание ГГТ в сополимере всегда больше, чем в исходной смеси, что указывает на его большую активность при сополимеризации с АК.

На рис. 1 представлена экспериментальная кривая состава сополимера, построенная по данным табл. 1, в координатах $m_2 = f(M_2^0)$, где M_2^0 — молярная доля ГГТ в исходной смеси мономеров; m_2 — молярная доля ГГТ в сополимере. Расположение кривой выше диагонали указывает на то, что вычисленные значения r_1 и r_2 для исследуемой системы должны лежать в пределах $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$.

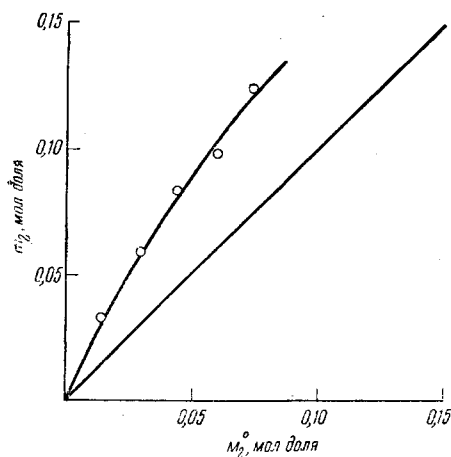


Рис. 1. Экспериментальная кривая состава сополимера

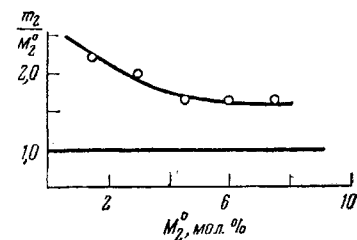


Рис. 2. Зависимость $m_2/M_2^0 = f(M_2^0)$

Для расчета констант сополимеризации по интегральному уравнению состава необходимо установить значение параметра p' . В случае, если отсутствует совпадение состава смеси и сополимера, параметр p' будет иметь отрицательное значение.

Для выяснения этого на рис. 2 приведена зависимость $M_2^0 - (m_2 / M_2^0)$ (график построен по данным табл. 1). Из рис. 2 видно, что ни при каком составе исходной смеси мономеров не наблюдается образования сополимера того же состава, что и исходная смесь, т. е. не существует азеотропной смеси этих мономеров. Следовательно, параметр p' будет иметь отрицательное значение. Произвольно принимая параметр p' равным -1 и -2 , по видоизмененному интегральному уравнению состава (1) мы рассчитали константы сополимеризации r_1 и r_2 . Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение констант сополимеризации

| Состав исходной смеси мономеров, моли | | Не прореагировало, моли | | $\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]}$ | $\lg \frac{[M_2^0]}{[M_2]}$ | $\lg A^*$ | | $p' = -1$ | | $p' = -2$ | |
|---------------------------------------|---------|-------------------------|----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|-------|
| M_1^0 | M_2^0 | M_1 | M_2 | | | $p' = -1$ | $p' = -2$ | r_1 | r_2 | r_1 | r_2 |
| 0,01077 | 0,00016 | 0,01003 | 0,000136 | 0,0310 | 0,0704 | 0,2858 | 0,0386 | 0,59 | 1,68 | 0,28 | 1,93 |
| 0,01055 | 0,00032 | 0,01028 | 0,0003 | 0,0111 | 0,0278 | 0,0158 | 0,0162 | 0,25 | 2,43 | 0,24 | 1,98 |
| 0,01033 | 0,00048 | 0,01 | 0,000457 | 0,0141 | 0,0212 | 0,0069 | 0,0073 | 0,44 | 2,0 | 0,56 | 1,74 |
| 0,01011 | 0,00064 | 0,00918 | 0,00057 | 0,0418 | 0,0504 | 0,0078 | 0,0060 | 0,56 | 1,74 | 0,50 | 1,68 |
| 0,0099 | 0,0008 | 0,00923 | 0,000725 | 0,0302 | 0,0426 | 0,0607 | 0,0116 | 0,57 | 1,71 | 0,45 | 1,74 |

* $A = \frac{[1-p' \cdot ([M_1] \cdot n) : ([M_2] \cdot m)]}{[1-p' \cdot ([M_1^0] \cdot n) : ([M_2^0] \cdot m)]}$, где n — число двойных связей в мономере КСАК (M_1), равное двум; m — число двойных связей в мономере ГГТ (M_2), равное трем.

Константы сополимеризации были определены графическим методом («метод пересечений»). Найденные средние значения констант сополимеризации КСАК (r_1) и ГГТ (r_2) равны: $r_1 = 0,56 \pm 0,02$; $r_2 = 1,71 \pm \pm 0,03$.

Произведение констант сополимеризации характеризует способность радикалов к чередованию. В нашем случае $r_1 \cdot r_2 = 0,9576 \simeq 0,96$, что свидетельствует о неупорядоченном расположении остатков мономеров в сополимерах.

Таблица 3

Состав сополимера, рассчитанный при помощи вычисленных значений r_1 и r_2 , при различных соотношениях мономеров в исходной смеси

| Серия * опытов, № | Состав исходной смеси мономеров, мол. % | | Рассчитанный дифференциальный состав сополимера, мол. % | |
|-------------------|---|-----------|---|---------|
| | $[M_1^0]$ | $[M_2^0]$ | $[m_1]$ | $[m_2]$ |
| 1 | 98,54 | 1,46 | 97,43 | 2,57 |
| 2 | 97,06 | 2,94 | 94,95 | 5,05 |
| 3 | 95,96 | 4,44 | 92,37 | 7,63 |
| 4 | 94,05 | 5,95 | 90,90 | 9,10 |
| 5 | 95,52 | 7,47 | 87,46 | 12,54 |

* Номера серий опытов те же, что и в табл. 1.

На основании вычисленных значений r_1 и r_2 по дифференциальному уравнению Майо и Льюиса рассчитывали состав сополимера. Этот расчет вполне правомерен, поскольку глубина превращения при сополимеризации была незначительна и не превышала 7 вес. % (см. табл. 1). Подстановкой в уравнение (5) полученных значений r_1 и r_2 были найдены значения $[m_2]$. Так как $[m_1] + [m_2] = 100$ мол. %, то, решая это уравнение, получали значения $[m_1]$. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных состава сополимеров (см. табл. 1 и 3) показывает хорошее совпадение, что говорит о достаточной точности определения относительных активностей r_1 и r_2 .

Экспериментальная часть

Синтез исходных мономеров проводили по описанным в литературе методикам [5, 6]. Синтезированные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Свойства исходных мономеров представлены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства исходных мономеров

| Мономер | Метод очистки мономера | Элементарный состав, % | | Т. пл., °С | | Растворимость в воде, % |
|---------|---|------------------------------|-------------------------------|-------------|------------------------|-------------------------|
| | | вычислено | найдено | найдено | по литературным данным | |
| КСАК | Перекристаллизация из этилового спирта | C 39,56 H 3,24 Ca 22,0 | C 39,01 H 4,81 Ca 21,22 | Не плавится | — | 48,55 |
| ГГТ | Двойная перекристаллизация из горячей дистиллированной воды | C 57,8 H 6,02 N 16,8 | C 57,55 H 6,04 N 16,8 | 157 | >100 | 0,77 |

Сополимеризацию проводили в полимеризационных стаканах с шлифованными пробками при $20 \pm 0,05^\circ$.

Нами были выбраны следующие стандартные условия: проведение реакции сополимеризации в 10%-ном водном растворе исходной смеси мономеров; иницирование реакции окислительно-восстановительной системой персульфат калия — гидросульфит натрия (0,5% от веса суммы мономеров); ингибирование реакции добавлением в реакционную смесь 1%-ного спиртового раствора гидрохинона в количестве 5% от веса суммы мономеров; выливание реакционной смеси в метанол; отделение полученного полимера от смеси непрореагировавших мономеров фильтрованием реакционной смеси через стеклянный пористый фильтр; промывка метанолом; экстрагирование полученных сополимеров метанолом в течение 20 час. в аппарате Соколета для окончательной очистки сополимера от непрореагировавших мономеров; сушка в вакууме при 40° до постоянного веса.

Для каждого соотношения мономеров в исходной смеси было проведено не менее трех опытов.

Состав сополимера рассчитывали по азоту, определенному по методу Дюма.

Выводы

1. Вычислены относительные активности радикалов АК и ГГТ при сополимеризации этих мономеров, которые оказались равными: для КСАК $r_1 = 0,56 \pm 0,02$, для ГГТ $r_2 = 1,71 \pm 0,03$.

2. Приведен расчет состава сополимеров с учетом найденных констант сополимеризации. Показано, что экспериментальные данные состава сополимеров хорошо согласуются с вычисленными.

3. Полученные сополимеры при всех соотношениях мономеров в исходной смеси обогащены ГГТ.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
21 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Огнева, В. В. Коршак, Ц. А. Гогуадзе, авт. свид. 155451; Бюлл. изобр., № 12, 1963.
2. K. Thinius, H. Walter, G. Lommatsch, *Plaste und Kautschuk*, 6, 322, 1959.
3. Г. С. Колесников, *Высокомолек. соед.*, 6, 559, 1964.
4. F. Mayo, F. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1594, 1944.
5. И. Судзуки, Японский пат. 5222, 1954; *Chem. Abstr.*, 49, 15948, 1955.
6. R. Wegler, R. Balauff, *Chem. Ber.*, 81, 527, 1948.

MONOMER REACTIVITY RATIOS IN THE COPOLYMERIZATION OF CALCIUM ACRYLATE WITH HEXAHYDRO-1,3,5-TRIACRYLOYLTRIAZINE

Ts. A. Gogvadze, V. V. Korshak, N. E. Ogneva

Summary

The copolymerization of calcium acrylate (CaA) and hexahydro-1,3,5-triacryloyl-triazine (HHT) in aqueous solution in the presence of an oxidation—reduction system (potassium persulfate—sodium persulfate) has been investigated at 20° C. As the initial monomers contain several independent double bonds undistinguishable with respect to their capacity for copolymerization the reactivity ratios were calculated with the aid of a modified Mayo and Lewis integral equation for the copolymer composition. It was found that calculation according to the modified equation leads to less deviation of r_1 and r_2 from the mean values obtained by determination according to the «intersection method» than when using the Mayo and Lewis equation. The mean values for the reactivity ratios are r_1 (CaA) = 0.56 ± 0.02 and r_2 (HHT) = 1.71 ± 0.03 . The product of the ratios $r_1 \cdot r_2 = 0.96$ gives evidence of a non-regular structure of the polymers. The composition of the polymers has been calculated with account of the reactivity ratios obtained according to the Mayo and Lewis differential equation for copolymer composition. The experimental data have been shown to be in good agreement with the calculated values.