

ВЛИЯНИЕ ИОНОГЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ СРЕДЫ НА
 КОМПОЗИЦИОННУЮ ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ
 МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С
 ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОМ

Р. В. ЕГОЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. А. ОВСЕПЯН и В. А. ДАНИЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 X 1976

Исследована радикальная сополимеризация МАК и ДМВЭК в метанольной и водно-метанольной средах при различных значениях рН среды. Рассчитаны константы сополимеризации. В водно-метанольной среде уменьшение значений r_1 , α_{11} , W_{11}^n объяснено электростатическими эффектами, а r_2 , α_{22} , W_{22}^n — подавлением способности ДМВЭК образовать димеры. Исследовано гидродинамическое поведение растворов сополимера в вышеуказанных средах, в котором ярко выражается двойная роль воды как среды для электростатических взаимодействий и как осадителя сополимера. Показано, что при переходе от метанольной к водно-метанольной среде система стремится к чередованию мономерных звеньев в сополимере.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылки 2.

При радикальной полимеризации и сополимеризации неионогенных мономеров среда влияет на процесс в результате образования разных комплексов между мономером и растворителем, а в некоторых случаях посредством изменения конформации макрорадикалов.

Дополнительной возможностью управления процессом средой при полимеризации ионогенных мономеров является возбуждение или погашение электростатических эффектов проведением гомо- или сополимеризации в средах с диэлектрической проницаемостью, достаточной для полной или частичной диссоциации мономера, в зависимости от рН или ионной силы растворов [1]. При этом можно предполагать, что влияние электростатических взаимодействий на элементарные константы скоростей роста и на состав сополимеров превалирует, а роль других видов взаимодействий (диполь-дипольное, дисперсионное и др.) второстепенна. Что касается координационных или конформационных эффектов, их вклад зависит от конкурентоспособности с главными электростатическими силами.

В этом отношении представляет интерес проведенная нами совместная полимеризация ионогенного мономера—метакриловой кислоты (МАК), с неионогенным—диметилвинилэтинилкарбинолом (ДМВЭК), в метаноле и водно-метанольной смеси при вариации рН.

При этом гидрофильность гомополимера первого и гидрофобность второго мономера могли бы дать информацию об относительной роли конформационных и других эффектов.

Сополимеризация, инициированная динитрилом азонизомасляной кислоты, проводилась в закрытых ампулах до 10% превращения при 60°. Содержание воды в водно-метанольной смеси, обеспечивающей гомогенность среды, составляла 46% по объему. Из растворов сополимеры осаждались добавлением к 10-кратному объему воды. После сушки образцов до постоянного веса содержание МАК в них определялось титрованием 0,2 *n* раствором едкого кали. Константы сополимеризации γ_1 и γ_2 определялись методом пересечения прямых.

Бинарная диаграмма сополимеризации в различных средах приведена на рис. 1, а константы сополимеризации—в таблице. Там же приведены значения вероятностей разного типа чередования звеньев α_{11} , α_{12} , α_{22} , α_{21} , а также образования блоков из *n* мономерных звеньев типа 1, 1 или 2, 2 при эквимольном соотношении мономеров.

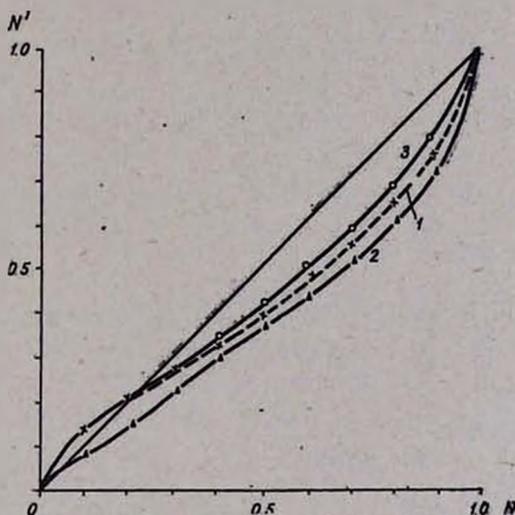


Рис. 1. Диаграмма сополимеризации МАК с ДМВЭК (N — мольная доля МАК в исходной смеси мономеров; N' — та же величина в сополимере) при проведении процесса в: 1 — метаноле; 2 — смеси метанол-вода (2:1,8 по объему); 3 — рН 0,87.

Из таблицы видно, что при переходе от метанольной среды к водно-метанольной значения γ_1 и γ_2 уменьшаются. Уменьшение γ_1 можно объяснить диссоциацией МАК с уменьшением вероятности ее гомоприсоединения вследствие взаимного отталкивания. При подавлении диссоциации с уменьшением рН среды картина процесса приближается к состоянию в чистом метаноле.

Уменьшение же γ_2 происходит, по-видимому, вследствие разрушения в ионной среде димеров ДМВЭК, образованных посредством водородной связи.

Константы сополимеризации МАК (M_1) и ДМВЭК (M_2), вероятности чередования мономеров и образования мономерных блоков в разных средах*

Параметры сополимеризации	Среда сополимеризации					
	CH ₃ OH	CH ₃ OH + H ₂ O	pH 2,15	pH 1,3	pH 0,87	
r_1^{**}	0,51	0,23	0,31	0,37	0,47	
r_2^{**}	1,32	0,91	1,27	1,06	0,90	
$\alpha_{11} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \frac{[M_2]}{[M_1]}}$	0,33	0,187	0,23	0,27	0,32	
$\alpha_{12} = 1 - \alpha_{11}$	0,66	0,813	0,77	0,73	0,68	
$\alpha_{22} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_2} \frac{[M_1]}{[M_2]}}$	0,57	0,47	0,56	0,515	0,467	
$\alpha_{21} = 1 - \alpha_{22}$	0,43	0,53	0,44	0,485	0,533	
$W_{11}^n = \alpha_{11}^{n-1} \alpha_{22}$	$n = 1$	0,667	0,813	0,77	0,73	0,68
	$n = 2$	0,222	0,152	0,177	0,197	0,218
	$n = 3$	0,070	0,028	0,040	0,053	0,070
$W_{22}^n = \alpha_{22}^{n-1} \alpha_{21}$	$n = 1$	0,43	0,523	0,44	0,485	0,533
	$n = 2$	0,245	0,248	0,246	0,249	0,248
	$n = 3$	0,139	0,116	0,137	0,118	0,115

* Изменения pH среды достигнуты добавлением уксусной кислоты.

** Значения r_1 и r_2 при сополимеризации этих мономеров в массе соответственно равны 0,7 и 0,67 [2].

Анализ расчетных данных W_{11}^n и W_{22}^n указывает на явно выраженную тенденцию к чередованию звеньев при возникновении электростатических эффектов в системе. Об этом говорит также увеличение вероятности формирования единичных блоков за счет уменьшения долей диад, триад и блоков более высокого порядка в водно-метанольной среде.

Для получения информации о конформационном состоянии макромолекул в процессе сополимеризации было изучено гидродинамическое поведение сополимера среднего состава $[[M_2]/[M_1]=1]$ в тех же средах, в которых проводился процесс (рис. 2). Исследование вязкости в координатах η_{sp}/c — c показало, что эта зависимость прямолинейна (кр. 1), вследствие диссоциации звеньев МАК переход к водно-метанольной среде с изонийческим разбавлением приводит к явному ее искривлению (кр. 2). Кроме того, увеличение содержания воды снижает кривую в сторону меньших вязкостей (кр. 3), что свидетельствует о сворачивании сополимерных макромолекул в относительно более компактные формы благодаря внутриклубковому осаждению звеньев ДМВЭК. Наблюдаемая картина указывает на двоякую роль воды, являющейся средой диссоциации для звеньев МАК и осадителем для ДМВЭК. Подкисление водно-метанольных смесей, приводя к

подавлению ионизации макромолекул, выпрямляет кривые, возвращая систему в состояние, приблизительно сходное исходному метанолюльному раствору, несмотря на присутствие воды (кр. 4). Совокупность приведенных данных в пределах исследованных концентраций

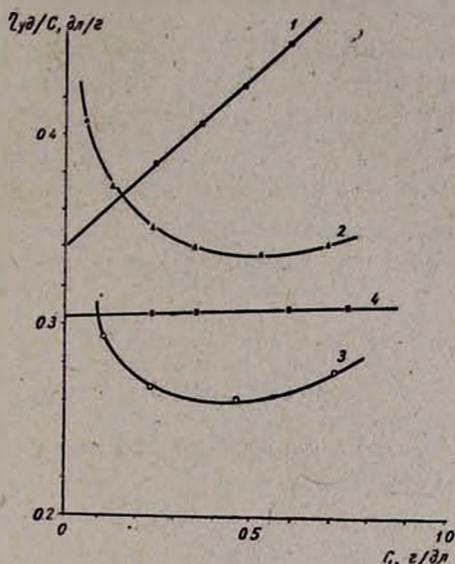


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости сополимера МАК с ДМВЭК от концентрации в: 1 — метаноле; 2 — смеси метанол—вода (2:1 по объему); 3 — то же (2:1,8 по объему); 4 — рН 0,87.

воды указывают на преобладающее влияние на процесс полиэлектролитного эффекта по сравнению с эффектами конформационного характера.

**ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԻՈՆՈԳԵՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԵԹԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ ԵՎ ԳԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՊՈԼԻԳԻՄԵՐՍՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Ե. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Վ. Ա. ԴԱՆԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթակրիլաթթվի (ՄԱԹ) և դիմեթիլվինիլէթինիլ-կարբինոլի (ԴՄՎԷԿ) ռադիկալային համապոլիմերումը տարբեր pH-ով միջավայրերում: Հաշվված են համապոլիմերման հաստատունները: Զուր-մեթանոլային միջավայրում r_1 , α_{11} , ω_{11}^n -ի արժեքների փոքրացումը բացատրվել է էլեկտրաստատիկ էֆեկտներով, իսկ r_2 , α_{22} , ω_{22}^n փոքրացումը ԴՄՎԷԿ-ի դիմերվելու հատկության ճնշմամբ: Վերոհիշյալ միջավայրերում ուսումնասիրվել է համապոլիմերների հիդրոդինամիկական վարքը:

Ցույց է տրված, որ մեթանոլից շուր-մեթանոլային լուծույթին անցնելիս համակարգը ձգտում է համապոլիմերում մոնոմերային օղակների հաջորդականությունը:

THE INFLUENCE OF IONOGENIC PARAMETERS OF THE MEDIUM ON THE COMPOSITION POLYDISPERSITY OF METHACRYLIC ACID AND DIMETHYLVINYLETHYNYLCARBINOL COPOLYMERS

R. V. EGHOYAN, N. M. BEYLERIAN, M. A. HOVSEPIAN and V. A. DANIELIAN

The methacrylic acid-dimethylvinylethynylcarbinol radical copolymerization has been studied in solutions with different pH values.

In water-methanol mixtures the decrease in r_1 , α_{11} and W_{11}^n values was explained by electrostatic effects, while the decrease in r_2 , α_{22} and W_{22}^n was due to the repression of dimer formation properties of DVEC.

A tendency towards regular sequence of monomer units in the copolymer was established by increasing the quantity of water in water-methanol mixtures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, *Высокомолекулярные соединения*, А13, 1324 (1971).
2. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, *Арм. хим. ж.*, 26, 316 (1973).