

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМИНОСПИРТОВ НА ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

С. Л. МХИТАРЯН, Л. Х. СИМОНЯН, А. Р. КАЗЯН
 и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 III 1979

Проведена сополимеризация винилацетата с акрилонитрилом с применением иницирующей системы—перекись бензоила или динитрил азобисизомасляной кислоты, в присутствии триэтанолamina и диэтилэтанолamina.

Установлено воздействие аминоспиртов на относительные активности радикалов сомономеров, в результате чего увеличивается включение звеньев ВА в макромолекулу сополимера. Показана возможность регулирования состава молекулярных масс и композиции получаемых сополимеров.

Рис. 1, табл. 3, библиография 4.

Значительное различие значений констант сополимеризации винилацетата с акрилонитрилом ($r_{ВА}$, $r_{АН}$) обуславливает композиционную неоднородность их сополимеров, обогащенных АК как более активным компонентом. В наших работах [1, 3] была выдвинута гипотеза об образовании комплекса между аминоспиртом, в частности триэтанол-амином, и растущим макрорадикалом. Естественно, что комплексообразование может привести к изменению реакционной способности растущего центра. Таким образом, ставится возможным регулировать реакционную способность макрорадикалов и этим путем воздействовать на состав сополимеров. С этой целью проведено исследование влияния инициаторов перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) на параметры молекулярной неоднородности сополимеров винилацетата-акрилонитрила в присутствии триэтанолamina (ТЭА) и диэтилэтанолamina (ДЭтилЭтА).

Установлено, что независимо от природы инициатора в присутствии аминоспиртов увеличивается включение винилацетатных звеньев в макромолекулу сополимера, что позволяет варьировать состав сополимеров. В ряде случаев состав сополимера приближается к исходному составу сомономеров, т. е. имеет место азеотропная сополимеризация.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Проведена совместная полимеризация винилацетата и акрилонитрила при трех различных мольных соотношениях мономеров, постоянной концентрации ПБ и ДАК, равной $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и различных концентрациях аминоспиртов ($6,8 \cdot 10^{-3}$, $13,6 \cdot 10^{-3}$ и $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Сополимеризация проводилась в отсутствие кислорода. Конверсия не превышала 8—10%. Осадитель сополимера—гексан, растворитель—диметилформамид. Молекулярно-массовое распределение образцов сополимера оценивалось турбидиметрическим титрованием разбавленных растворов (2 мг/100 мл). Раствор титровался смесью гексан-эфир в объемных соотношениях 2 : 1.

Для определения валового состава и оптической постоянной синтезированных сополимеров пользовались аддитивностью мольной рефракции. Показатели преломления определялись на рефрактометре ИРФ-23 при длинах волн 589,5 и 430 нм. Состав и оптические свойства сополимера связаны следующим соотношением:

$$\nu_{\text{свалн}} = X_{\text{ва}} \cdot \nu_{\text{пва}} + (1 - X_{\text{ва}}) \cdot \nu_{\text{пан}} \quad (1)$$

где $\nu = \frac{dn}{dc}$ — инкремент показателя преломления полимера.

Некоторые результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2 при $\text{ВА/АН} = 48/52$.

Таблица 1

Инициатор, $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л	[ТЭА], 10^3 моль/л	$\nu_{\text{свалн}}$	$X_{\text{ва}}$
ПБ	6,8	0,079	0,360
	13,6	0,073	0,400
	20,4	0,069	0,425
ДАК	0	0,076	0,380
	6,8	0,071	0,400
	13,6	0,067	0,420
	20,4	0,063	0,445

Таблица 2

Инициатор, $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л	[ДЭЭтА], 10^3 моль/л	$\nu_{\text{свалн}}$	$X_{\text{ва}}$
ПБ	6,8	0,066	0,460
	13,6	0,065	0,475
	20,4	0,062	0,490
ДАК	6,8	0,065	0,475
	13,6	0,061	0,490
	20,4	0,059	0,515

Для определения молекулярных масс образцов сополимеров применялся метод светорассеяния, интенсивность которого измерялась на при-

боре ФПС-3М, при неполяризованном монохроматическом свете с длиной волны в вакууме $\lambda_0 = 436$ нм. Измерения проводились под углами 90, 45 и 135°. Следует указать, что максимальное значение относительной разности инкрементов показателей преломления в диметилформамиде не превышала 0,65, что в случае сополимеров позволяет получить достаточно корректные значения молекулярных масс (табл. 3). На основе данных светорассеяния и измерений характеристической вязкости было получено уравнение типа Марка-Куна-Хаувинка, в которое в качестве параметра входит мольная доля одного из компонентов (винилацетата).

$$[\eta] = (7 - 5 X_{\text{BA}} + 15 X_{\text{BA}}^2) \cdot 10^{-5} M^{0,75 - 0,05 X_{\text{BA}} - 0,05 X_{\text{BA}}^2}$$

На основе приведенного эмпирического уравнения вычислялось значение среднемолекулярных молекулярных масс образцов сополимера.

Таблица 3

Молекулярные характеристики сополимеров винилацетат + акрилонитрил

Конц. иниц., $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Конц. амна, 10^3 моль/л	X_{BA}	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$
ПБ	6,8	0,48	3,60	12,00	11,0
	13,6	0,48	2,50	8,57	9,2
ДАК	0	0,48	3,10	5,75	7,7
	20,4	0,48	1,80	7,01	9,4
ПБ	0	0,72	2,85	9,03	12,3
	13,6	0,72	0,65	2,62	10,0
ДАК	6,8	0,72	1,55	7,49	8,3
ПБ	6,8	0,30	3,25	3,43	14,0
ДАК	13,6	0,30	2,95	8,65	16,0
ПБ	0	0,48	3,40	19,61	20,5
ПБ	0	0,72	3,20	18,07	16,6
ПБ	0	0,30	5,30	29,00	25,0
ПБ	13,6	0,30	2,90	15,81	17,0

Как видно из табл. 3, в ряде случаев наблюдается согласие результатов светорассеяния и вискозиметрии. Существенное отличие значений \bar{M}_w и \bar{M}_v ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_v} \cong 4$) можно объяснить тем, что параметры композиционной неоднородности данного образца имеют большие значения (рис.).

При сопоставлении молекулярных масс образцов сополимеров, синтезированных при различных мольных концентрациях аминокспиртов, становится очевидным воздействие иницирующей системы перекись бензоила—аминоспирты на константы скорости роста, обрыва и передачи цепей [2—3], что проявляется в изменении реакционной способности макрорадикалов и уменьшении молекулярной массы сополимера с увеличением концентрации аминокспирта при той же степени конверсии. Следует отметить также, что добавки аминов, как правило, уменьшают композиционную неоднородность сополимера. Кривые турбидиметрического титрования приобретают S-образный вид, характерный для статистических сополимеров с однородным распределением звеньев сомономеров по цепи.

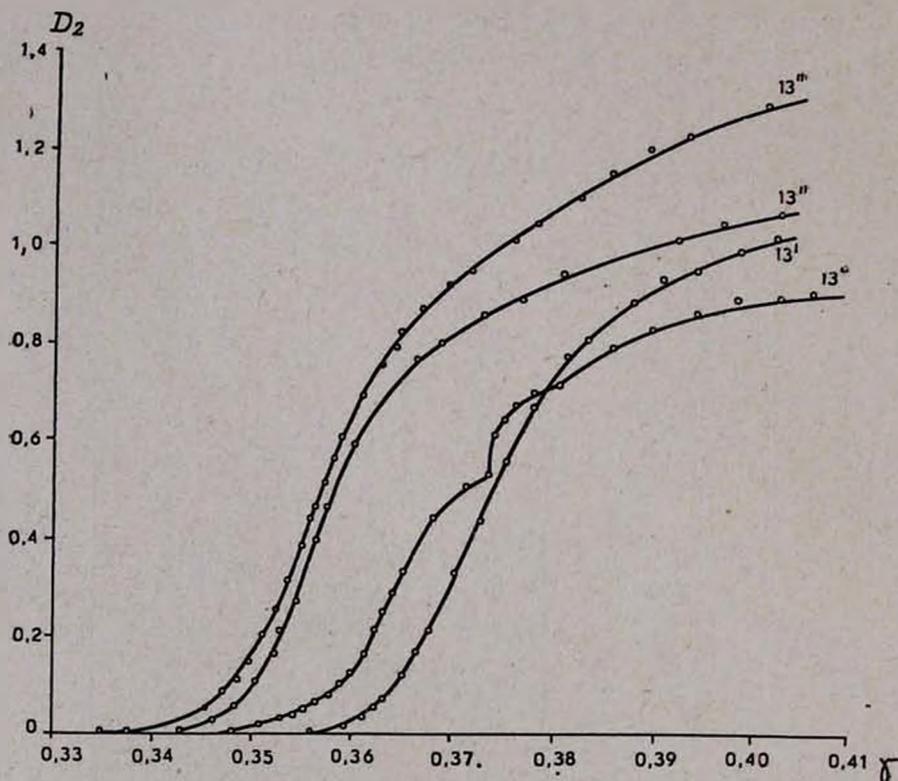


Рис. Кривые турбидиметрического титрования при условии: $BA/AN=72/28$, $[PB]=6,8 \cdot 10^{-3}$, $[ДЭЭТА]=6,8 \cdot 10^{-3}$, $13,6 \cdot 10^{-3}$, $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (13^a — без амина, 13^b — $[ДЭЭТА]=6,8 \cdot 10^{-3}$, 13^c — $13,6 \cdot 10^{-3}$; 13^d — $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

При замене перекиси бензоила на ДАК не наблюдается регулирования по молекулярной массе и ММР.

Установлено, что присутствие аминокспиртов в полимеризационной системе приводит к увеличению вероятности присоединения винилацетата к макрорадикалу независимо от природы инициатора. Это явление

можно также объяснить воздействием продуктов окисления аминоспиртов на относительную активность радикалов сомономеров, в частности, винилацетата.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐՈՒԼԻ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ
ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ԱՆՂԱՄԱՍԵՌՈՒԹՅԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՎՐԱ
ԱՄԻՆԱՍՊՈՐՏՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Լ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ա. Ռ. ԿԱԶՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Որպես հարուցիչներ օգտագործելով բենզոլի պերօքսիդ և ազոբիսիզոպրոպիլ կարպոքսիդի դինիտրիլ տարվել է վինիլացետատի և ակրիլոնիտրիլի սոպոլիմերացումը տրիէթանոլամինի և դիէթիլէթանոլամինի ներկայութեամբ:

Պարզված է ամինասպիրտների ազդեցությունը սոմոնոմերների ռադիկալների հարաբերական ակտիվության վրա: Ցույց է տրված սոպոլիմերի մակրոմոլեկուլի մեջ վինիլացետատի խմբերի ներդրման մեծացումը, ինչպես նաև բաղադրության մոլեկուլյար զանգվածների և ստացված սոպոլիմերների կոմպոզիցիայի կարգավորման հնարավորությունը:

INVESTIGATION OF THE ACTION OF AMINOALCOHOLS
ON THE MOLECULAR HETEROGENEITY PARAMETERS IN
THE COPOLYMERIZATION OF VINYL ACETATE WITH
ACRYLONITRILE

S. L. MKHITARIAN, L. Kh. SIMONIAN, A. R. KAZIAN and N. M. BEYLERIAN

The copolymerization of vinyl acetate with acrylonitrile initiated by benzoyl peroxide and azobisisobutyrodinitrile in the presence of triethanol and diethylethanolamines has been investigated. The action of the aminoalcohols on the relative radical activity of the monomers has been established. The possibility of regulating the molecular mass composition by the aminoalcohols has been indicated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 570 (1972).
2. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 376 (1968).
3. Б. М. Согомолян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 567 (1978).