

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В МЕТАНОЛЕ И
ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ ГОМОГЕННЫХ СРЕДАХ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1977

Исследовалась инициированная динитрилом азоизомасляной кислоты кинетика полимеризации диметиламиноэтилметакрилата в метаноле и водно-метанольных средах.

В присутствии воды скорость полимеризации увеличивается в 2 раза. При неизменном значении эффективной энергии активации ($E=17$ ккал/моль) присутствие воды увеличивает значение предэкспонента в 4 раза. Наблюдаемые явления объяснены компактизацией макрорадикалов и макромолекул полидиметиламиноэтилметакрилата под действием осадителя—воды, и затруднением бимолекулярного обрыва.

Рис. 4, библиограф. ссылок 7.

Влияние среды на радикальную полимеризацию разных мономеров представляет не только теоретическое, но и практическое значение.

Известно влияние конформационных факторов, а также «качества» растворителя на квадратичный обрыв и кинетику радикальной полимеризации [1, 2]. Изменение кинетических параметров полимеризации и молекулярной массы полимера авторы объясняют свертыванием макромолекулярных клубков при ухудшении «качества» растворителя.

С практической точки зрения перспективно проведение полимеризации и сополимеризации в смесях растворителей, вариация состава которых позволяет регулировать скорость полимеризации, молекулярную массу полимера, а также состав сополимеров и их молекулярную и композиционную полидисперсность.

С этой точки зрения представляет интерес диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ), применяемый при синтезе ошитых и растворимых полиэлектролитов [3].

Изучались закономерности полимеризации ДМАЭМ в метаноле и водно-метанольной среде с целью выяснения влияния воды—осадителя, на кинетические и молекулярные параметры процесса.

Кинетика полимеризации ДМАЭМ, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты, изучалась в метаноле и водно-метанольных гомогенных растворах. Присутствие в полимеризационной среде 23% воды при сохранении гомогенности увеличивает скорость полимеризации в 2 раза (рис. 1). Присутствие воды увеличивает также молекулярные веса полученных полимеров, что наглядно видно из значений характери-

стической вязкости полимеров (рис. 2). В исследованных средах определялись порядки полимеризации по мономеру и инициатору, которые соответственно составляют $\sim 0,8$ и $\sim 0,5$. Аномальный порядок по мономеру получили и другие авторы [5, 6].

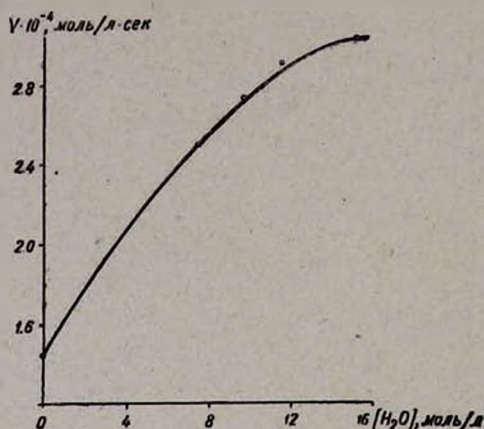


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ДМАЭМ от концентрации воды при $[DMAЭМ] = 4,25$, $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 50^\circ$.

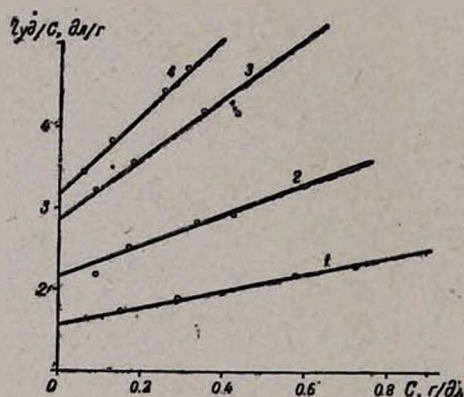


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПДМАЭМ для полимеров, полученных в: 1— CH_3OH , 2— $H_2O + CH_3OH$ ($[H_2O] = 7,83$ моль/л), 3— $H_2O + CH_3OH$ ($[H_2O] = 12,6$ моль/л), 4—воде, $t = 30^\circ$.

В этом случае отклонение от первого порядка можно объяснить тем, что скорость полимеризации ДМАЭМ в массе меньше, чем в метаноле и, тем более, в водно-метанольных средах (рис. 1).

При изучении энергетики процесса выяснилось, что эффективная энергия активации полимеризации в обеих системах почти одна и та же и равна 17 ккал/моль (рис. 3), между тем присутствие воды увеличивает значение предэкспонента в 4 раза. В метаноле он равен $4,92 \cdot 10^7$, а в водно-метанольной среде— $19,45 \cdot 10^7$ $м^{-1} \cdot сек^{-1}$. Следовательно, наличие воды в полимеризационной системе не влияет на реакционную способ-

ность растущего макрорадикала, а является стерическим препятствием бирадикального обрыва, т. к. вода, будучи осадителем для ПДМАЭМ, влияет на конформацию макрорадикалов, делая их более компактными (среда не влияет также на скорость распада ДАК, $E_{ин} = 30$ ккал/моль [7]).

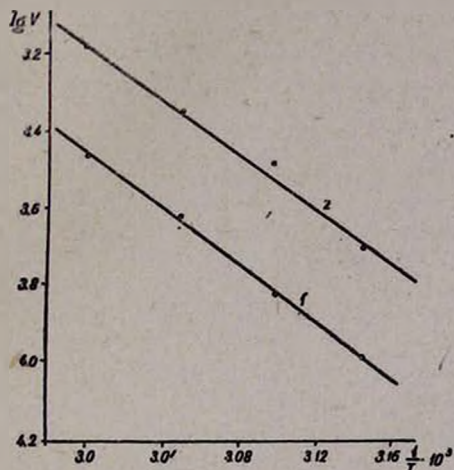


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации ДМАЭМ от $1/T$ при $[ДМАЭМ] = 4,25$ моль/л, $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 1 — $E = 17$ ккал/моль в CH_3OH , 2 — $E = 17,5$ ккал/моль в $H_2O + CH_3OH$ при $H_2O = 20\%$.

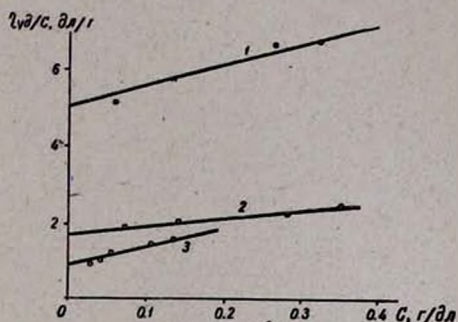


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПДМАЭМ в: 1 — метаноле, 2, 3 — водно-метанольных средах (2 — $H_2O : CH_3OH = 1 : 1$, 3 — $H_2O : CH_3OH = 3 : 1$).

Гидродинамическое поведение ПДМАЭМ в растворе изучалось путем измерения вязкости растворов одного и того же образца ПДМАЭМ в метаноле и водно-метанольных средах (рис. 4). Из зависимости приведенной вязкости от концентрации видно явное уменьшение характеристической вязкости ПДМАЭМ в водно-метанольных средах (кр. 2, 3), и при наличии в среде 75% воды $[\eta]$ уменьшается почти в 5 раз. Были определены средневесовые молекулярные массы образцов ПДМАЭМ, полученные в метаноле, $M_w = 5 \cdot 10^5$.

Таким образом, увеличение скорости полимеризации в присутствии воды при неизменном значении энергии активации является результатом изменения конформации макрорадикалов и уменьшения вероятности квадратичного обрыва цепи.

Экспериментальная часть

ДАК очищали двойной перекристаллизацией из метилового спирта. Мономер перегоняли в вакууме, ДМАЭМ, т. кип. 48° , d_4^{20} 0,92, n_D^{20} 1,44. Кинетические измерения проводились dilatометрически, измерения вяз-

кости растворов полимеров—в вискозиметре Уббеллоде с висячим уровнем.

Молекулярные массы $\overline{M}_w$ ПДМАЭМ были определены в ацетоне при комнатной температуре методом светорассеяния на фотогонидифузомере «Sofica».

ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՒԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱ-
ԶԱՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆՈԼ
ԵՎ ԶՈՒՐ-ՄԵԹԱՆՈԼԱՅԻՆ ՀՈՄՈԳԵՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցված դիմեթիլամինոէթիլմեթակրիլատի պոլիմերման կինետիկան մեթանոլում և ջուր-մեթանոլային միջավայրում: Ցույց է տրված, որ ջրի ներկայությամբ պոլիմերման արագությունը մեծանում է 2 անգամ: Ակտիվացման էներգիայի անփոփոխ արժեքի դեպքում ջրի ներկայությամբ նախաէքսպոնենտի արժեքը մեծացնում է 4 անգամ: Դիտվող երևույթները բացատրվել են պոլիդիմեթիլամինոէթիլմեթակրիլատի մակրոռադիկալների և մակրոմոլեկուլների կոմպակտացմամբ և բիմոլեկուլյար հատման ակտի արագության փոքրացմամբ:

INVESTIGATION OF DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE (DMAMA) POLYMERIZATION IN METHANOL AND METHANOL-WATER HOMOGENEOUS MIXTURES

R. V. EGHONYAN, V. V. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of DMAMA polymerization initiated by azoisobutyronitrile in methanol and methanol-water homogeneous mixtures has been studied. It was found that an increase in the over-all polymerization rate was observed in the presence of water. Experimental data confirm the supposition that a compactness of macroradicals and macromolecules of PDAMA, as well as a decrease in bimolecular termination rate occur in the presence of water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. G. Cameron, J. Cameron, Polymer, 14, 107 (1973).
2. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. В. Аримян, Арм. хим. ж., 28, 89 (1975).
3. Г. С. Колесников, А. С. Тевелина, Н. С. Скрипченко, И. Г. Стриховская, Высокомол. соед., А13, 2139 (1971).
4. Е. Ф. Панарин, И. И. Гаврилова, Высокомол. соед., В19, 251 (1977).
5. К. Jokota, М. Iken, J. Pol. Sci., 6, 825 (1968).
6. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, Л. Геворкян, Арм. хим. ж., 30, 555 (1977).
7. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Л. Б. Князьян, Арм. хим. ж., 28, 985 (1974).