

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛ-
МЕТАКРИЛАТА В ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ

Р. В. ЕГОЯН, Л. М. ГАЛСТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 I 1979

Исследована кинетика радикальной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата в водно-ацетонных смесях в гомогенных и микрогетерогенных условиях, а также в ацетоне. В водно-ацетонных смесях наблюдались увеличения как скорости полимеризации, так и молекулярных масс полимера. Изучены также гидродинамическое поведение полимера в указанных средах, энергетика процесса полимеризации, а методом нестационарной кинетики определены константы скоростей роста и обрыва цепей в органической и водно-органической средах. Сопоставлением полученных данных сделано заключение о том, что увеличение скорости полимеризации и молекулярных масс полимера как в гомогенной, так и микрогетерогенной областях является следствием совместного и компенсирующего действия полиэлектролитного и конформационного факторов, вызванных присутствием воды в реакционной системе.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 1.

Возможность влияния среды на скорость радикальной полимеризации и молекулярные параметры макромолекул доказаны многочисленными работами. Важнейшим из путей такого влияния является как специфическая, так и неспецифическая сольватация мономеров и соответствующих макрорадикалов, а также возбуждение или погашение электростатических эффектов в случае ионогенных мономеров.

Учитывая определяющую роль реакции квадратичного обрыва цепей в общей скорости полимеризации, а также в формировании средней длины материальных цепей макромолекул, одним из путей надо считать также влияние среды на конформацию макрорадикалов в стадии их роста и обрыва. Нам в работе [1] было доказано влияние воды на скорость полимеризации винилацетата в метаноле, а также на молекулярную массу полученного полимера изменением конформации растущих цепей. Интересно было изучить влияние смешанного водно-органического растворителя на полимеризацию ионогенного мономера — диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ), большая доля гидрофобности которого дала бы возможность дифференцированной оценки электростатических факторов и гидрофобно-гидрофильного баланса.

Изучались закономерности полимеризации ДМАЭМ в ацетоне и водно-ацетоновой средах с целью выяснения роли воды на кинетические и молекулярные параметры процесса.

Кинетика полимеризации ДМАЭМ, инициированной динитрилом азонизмасляной кислоты (ДАК), изучалась dilatометрически. Присутствие в полимеризационной среде воды и увеличение ее концентрации приводит к увеличению скорости полимеризации. В случае, когда средой является вода и система гетерогенна, скорость полимеризации увеличивается в 2,6 раза. При оптимальной концентрации воды (12,2% в общей смеси), когда система гомогенна, скорость увеличивается в 2,5 раза (рис. 1, кр. 1). Присутствие воды увеличивает также молекулярные массы полученных полимеров, что наглядно видно из значений характеристической вязкости полимеров (рис. 1, кр. 2).

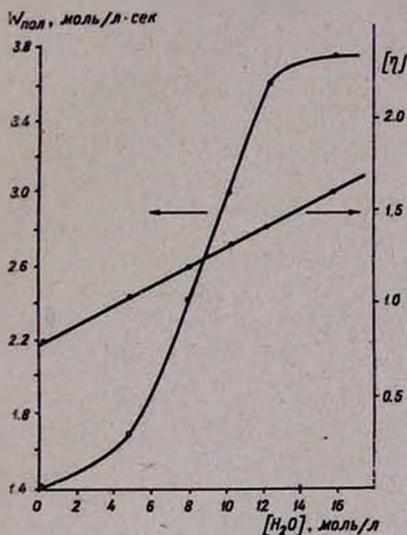


Рис. 1. Зависимости скорости полимеризации диметиламиноэтилметакрилата (кр. 1) и характеристической вязкости полидиметиламиноэтилметакрилата (кр. 2) от концентрации воды (моль/л).

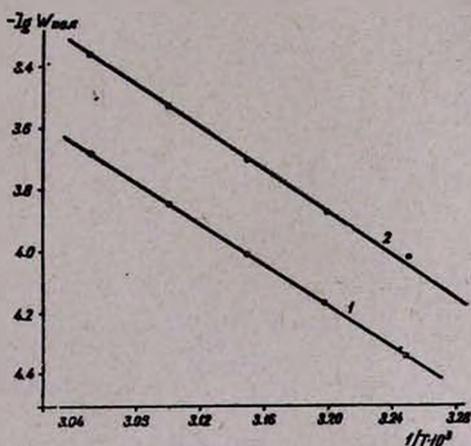


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации диметиламиноэтилметакрилата от обратной величины температуры при $[ДМАЭМ] = 4,25$ моль/л, $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в ацетоне (кр. 1) и в смеси ацетон—вода (кр. 2) $[H_2O] = 12,2$ моль/л.

Определенные светорассеянием значения средневесовых молекулярных масс \bar{M}_w полимеров, полученных в ацетоне и водно-ацетоновой среде (при концентрации воды 12,2 моль/л), составляли соответственно $6,44 \cdot 10^5$ и $1,75 \cdot 10^6$.

В исследованных средах определялся порядок полимеризации по номеру, который в обоих случаях больше единицы (1,3 в ацетоне и 1,4 в водно-ацетоновой среде).

Методом ингибирования* были определены скорости иницирования в ацетоне и водно-ацетоновой среде при 40°. Оказалось, что среда почти не влияет на скорость распада ДАК. Скорости иницирования равны $1,03 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек в ацетоне, $1,33 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек в водно-ацетоновой среде. На основании этих данных и значений суммарной скорости полимеризации при 40° в ацетоне и в смеси были рассчитаны значения отношений $K_p/K_o^{1/2}$ — соответственно 0,16 и 0,346.

Для более детального исследования ускоряющего действия воды была определена энергетика полимеризации ДМАЭМ в ацетоновой и водно-ацетоновой средах. На рис. 2 приведена зависимость $\lg W_{\text{пол}} = f(1/T)$ в ацетоне и в присутствии воды. Характерно, что при практически неизменном значении $E_{\text{эфф}} \approx 15 \pm 0,5$ ккал/моль предэкспоненциальный множитель (энтропийный фактор) благодаря присутствию воды увеличивается в 3,2 раза, составляя соответственно $1,33 \cdot 10^6$ в ацетоне и $4,26 \cdot 10^6$ в водно-ацетоновой смеси.

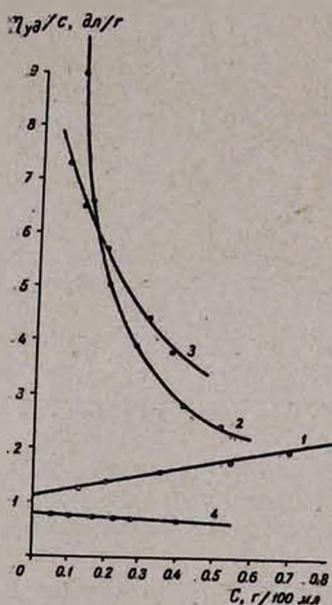


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полидиметиламиноэтилметакрилата от концентрации в: 1 — ацетоне; 2 — воде; 3 — смеси ацетон-вода (1:2,6 по объему); 4 — смеси ацетон-вода в присутствии KOH и KCl ([KCl] = 0,318, [KOH] = 0,08 моль/л) $t = 20^\circ$.

Для получения информации о конформационном состоянии макромолекул в процессе полимеризации было изучено гидродинамическое поведение (вязкость) одного образца полДМАЭМ при 20° в средах, в которых проводился процесс (рис. 3). Исследование вязкости в координатах $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} - C$ показало, что эта зависимость прямолинейна в ацетоне (кр. 1). Переход к воде и водно-ацетоновым средам с изоионическим разбавлением приводит к явному искривлению зависимости (кр. 2,3) вследст-

* Для определения скорости иницирования в качестве ингибитора применялся 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

вые диссоциации макромолекул. Электролитное подавление ионизации смесью КОН и КСl приводит к выпрямлению кривых и возвращает систему в состояние, приблизительно сходное исходному ацетонному раствору (кр. 4). Однако в этом случае характеристическая вязкость полимера более чем в 2 раза меньше значения в ацетонной среде. Наблюдаемая картина указывает на двойную роль воды, являющейся средой диссоциации для макромолекул и одновременно термодинамически «худшим» растворителем для полимера по сравнению с ацетоном.

Дополнительную информацию о механизме влияния среды могли бы дать значения констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей, которые определялись совместным решением значений отношений $K_p/K_0^{1/2}$ и K_p/K_0 . Последнее значение для полимеризации ДМАЭМ в ацетоне и водно-ацетонных растворах было определено изучением нестационарной кинетики методом вращающегося сектора. Предварительно была установлена квадратичность реакции обрыва цепей пропорциональностью скорости полимеризации квадратному корню из интенсивности излучения.

Опыты были проведены при 40°. Отношение K_p/K_0 было рассчитано по уравнению

$$K_p/K_0 = \frac{2\tau_c W_{пол}}{[M]}$$

Экспериментальные и рассчитанные данные приведены в таблице.

Таблица 1

Кинетические параметры и константы скоростей элементарных актов фотополимеризации ДМАЭМ в ацетоне и водно-ацетонной смеси при $[ДМАЭМ] = 4,25$ моль/л и $[H_2O] = 12,2$ моль/л, $t = 40^\circ$

Среда полимеризации	$W_{непр} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$\tau_{ст}$, сек	$K_p/K_0 \cdot 10^5$	$K_p/K_0^{1/2}$	$K_p \cdot 10^{-3}$	$K_0 \cdot 10^{-7}$
Ацетон	1,12	0,25	1,32	0,162	2,10	15,180
Ацетон + вода	2,61	0,44	5,41	0,346	2,20	4,096

Таким образом, по совокупности кинетических, гидродинамических и энергетических данных, а также значений констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей можно прийти к следующему заключению. Увеличение предэкспоненциального множителя и констант скоростей обрыва цепей в присутствии воды при почти неизменных значениях энергии активации и константы роста цепей указывает на энтропийную природу влияния воды на процесс полимеризации. Данные по вязкости при 20° указывают на то, что водный раствор КСl и КОН является «худшим» растворителем, чем ацетон, но любая водно-ацетонная опытная смесь является лучшим, чем чистый ацетон, растворителем для полимера. Следовательно, причина уменьшения K_0 при 40° заключается в микрогетерогенности системы и компактизации клубков

ипогенных макрорадикалов, что приводит к затруднению обрыва цепей в присутствии воды. Эффект ярче проявляется при увеличении температуры до 50°. Кроме того, при более низких температурах с уменьшением гетерогенности конформационный фактор ослабевает и, по-видимому, компенсируется усилением электростатического эффекта, заключающегося в затруднении сбыва между заряженными (в содержащей воду среде) концами макрорадикалов.

**ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ
ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԶՈՒՐ-ԱՑԵՏՈՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Լ. Մ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիմեթիլամինաէթիլմետակրիլատի ռադիկալային պոլիմերման կինետիկան ացետոնային և ջուր-ացետոնային հոմոգեն և միկրոհետերոգեն պայմաններում: Զուր-ացետոնային միջավայրում նկատվել է պոլիմերման արագության, ինչպես նաև ստացված պոլիդիմեթիլամինաէթիլմետակրիլատի մոլեկուլյար զանգվածի մեծացում:

Ուսումնասիրվել է պոլիմերի հիդրոդինամիկական վարքը վերը նշված միջավայրում, պրոցեսի էներգետիկան և որոշվել դարգացման ու հատման տարրական ակտերի հաստատունները:

Կինետիկական և մոլեկուլյար պարամետրերի համադրումից պարզվել է, որ ջրի ազդեցությունը սեպարատոր խառնուրդում ունի երկակի դեր. մի կողմից այն բարենպաստ միջավայր է մակրոռադիկալների դիսոցման համար, մյուս կողմից կոնֆորմացիոն ազդեցությունը, որպես թերմոդինամիկորեն «վատ» լուծիչի: Երկու էֆֆեկտներն էլ հանգեցնում են քառակուսային հատման արագության հաստատունի փոքրացմանը:

**RADICAL POLYMERIZATION OF DIMETHYLAMINOETHYL-
METHACRYLATE IN ACETONE-WATER MIXTURES**

R. V. EGHOYAN, L. M. GALSTIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of DMAEMA polymerization initiated by AZBN has been studied in acetone and acetone-water homogeneous mixtures.

It was assumed that in the presence of water there is an increase in the overall polymerization rate. It was concluded from experimental data that in the presence of water there was a compactization of macromolecules and the radical-radical termination rate was decreased.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. В. Арамян, С. Н. Фарадян, В. А. Даниелян, Арм. хим. ж., 28, 88 (1975).