

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ И СОСТАВА СРЕДЫ НА  
РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ  
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Р. В. ЕГОЯН, Ф. Т. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 III 1979

Исследована термическая и инициированная ДАК полимеризация диметиламиноэтилметакрилата в зависимости от кислотности и состава среды, а также в присутствии полиметакриловой кислоты (ПМК). В присутствии масляной и полиметакриловой кислот наблюдается увеличение скорости термической и инициированной полимеризации, а также возрастание молекулярных масс полимера.

Наблюдаемые явления объяснены уменьшением константы скорости квадратично обрыва цепей в результате диссоциации макрорадикалов в случае низкомолекулярной кислоты и «матричным эффектом» в присутствии поликислоты.

Табл. 2, библиограф. ссылки 2.

Одной из важных областей радикальных полимеризационных процессов является полимеризация ионогенных мономеров. Наличие электростатических эффектов в средах с довольно высокой диэлектрической проницаемостью, а также гидрофильно-гидрофобные взаимодействия позволяют влиять на полимеризацию ионогенных мономеров через рН и ионную силу среды.

В отличие от своего гомолога—диэтиламиноэтилметакрилата, полимеризация диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) изучена сравнительно мало. Известен межмолекулярный полианионит—поликатионитный комплекс между поли-ДМАЭМА и полиметакриловой кислотой (ПМАК) [1].

Настоящее исследование проведено с целью изучения влияния кислотности и состава среды (влияние рН), а также поликислоты (матричная полимеризация) на полимеризацию ДМАЭМА. При этом в качестве полимерной матрицы использовалась ПМАК, а кислоты—низкомолекулярный гомолог мономерного звена ПМАК—масляная кислота (МК).

Исследовалась как инициированная динитрилом азонизомасляной кислоты (ДАК), так и термическая, спонтанная полимеризация ДМАЭМА. Факт термической полимеризации ДМАЭМА наблюдался также другими авторами [2].

Как при термической, так и при инициированной ДАК полимеризации ДМАЭА в кислой среде, созданной добавлением МК, наблюдалось увеличение скорости полимеризации, характеристической вязкости и определенной светорассеянием средневесовой молекулярной массы полимера по сравнению с полимеризацией в водной среде (табл. 1).

Таблица 1

Скорости полимеризации ДМАЭМА ( $W_{пол}$ ) в разных средах, вискозиметрические характеристики и молекулярные массы ПОМАЭМА в метаноле ( $[ДМАЭМА] = 3,18$ ,  $[МК] = 1,06$ ,  $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t = 50^\circ$

Среда полимеризации	Термическая полимеризация		Инициированная полимеризация		
	$W \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$[\eta]$ , дл/г	$W \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$[\eta]$ , дл/г	$M_w \cdot 10^{-6}$
Вода*	0,90	—	2,53	2,0	1,60
Вода + масляная кислота (рН 2,8)	2,57	4,3	3,78	2,8	2,33

\* Гетерогенная полимеризация.

Надо отметить, что скорость полимеризации при большой концентрации МА (рН 2,25) оказалась равной скорости полимеризации при рН 2,8. Подобная независимость  $W_{пол}$  от рН среды в интервале значений рН от 2 до 6 наблюдалась также в работе [1] при полимеризации диэтиламиноэтилметакрилата. Это, по-видимому, связано с максимальной диссоциацией мономера в указанном интервале кислотности среды.

Увеличение скорости полимеризации и молекулярных масс полимера в присутствии МК можно объяснить уменьшением константы скорости квадратичного обрыва цепей при взаимодействии одноименно заряженных концевых звеньев макрорадикалов.

Одновременно относительно большой эффект МК при термической полимеризации можно приписать росту цепей на бирадикалах. Кроме того, надо отметить лучшую растворимость ПДМАЭМА в смеси воды с МК по сравнению с растворимостью в воде.

Далее была исследована термическая и инициированная ДАК полимеризация ДМАЭМА в присутствии и в отсутствие ПМАК в водной, водно-метанольной и метанольной средах. Результаты dilatометрических измерений стационарных скоростей полимеризации ДМАЭМА приведены в табл. 2. Надо отметить, что вследствие большой вязкости среды (даже при малых концентрациях поликислоты) исследовать влияние больших концентраций ПМАК оказалось невозможным. Из анализа данных табл. 2 можно сделать следующие заключения: а) во всех изученных системах присутствие ПМАК приводит к увеличению скорости полимеризации ДМАЭМА, которое более ощутимо при термической полимеризации, по-видимому, в связи с ростом цепей на бирадикалах;

б) как в присутствии, так и в отсутствие ПМАК при переходе от метанольной среды к водной скорости полимеризации увеличиваются.

Увеличение скорости полимеризации при увеличении диэлектрической проницаемости среды можно объяснить преимущественным уменьшением скорости обрыва цепей между заряженными концами макрорадикалов.

Таблица 2

Скорости полимеризации ДМАЭМА в разных средах ( $[ДМАЭМА] = 3,18$  моль/л,  $[ДАК] = 10^{-2}$  моль/л,  $50^\circ$ )

Среда полимеризации	$W_{терм.} \cdot 10^4$ , моль/л·сек		$W_{ин.} \cdot 10^4$ , моль/л·сек	
	ДМАЭМА	ДМАЭМА + ПМАК	ДМАЭМА	ДМАЭМА + ПМАК
Вода	0,901	1,330*	2,53	2,75*
Вода — метанол, 1 : 1	0,180	1,681**	1,90	1,92**
Метанол	0,108	0,167**	1,00	1,17**

\* ДМАЭМА : ПМАК, 60 : 1. \*\* ДМАЭМА : ПМАК, 30 : 1.

Увеличение скорости полимеризации в присутствии ПМАК объясним «матричной полимеризацией» мономерных молекул ДМАЭМА, адсорбированных кулоновским взаимодействием на положительно заряженных макромолекулах ПМАК. В пользу такой интерпретации говорит также увеличение скорости полимеризации при переходе от метанольной среды к водной. Действительно, в водной среде, где мономер и полимер диссоциированы, оozдаются лучшие условия для электростатической адсорбции мономера на полимерную «матрицу». Наконец надо отметить, что полученный во всех вышеприведенных опытах полимерный продукт представляет собой нерастворимый осадок «интерполимерного комплекса» ПМАК и ПДМАЭМА, что также доказывает правомерность приведенных объяснений.

**ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԵՆԱԷԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԹԹՎԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՑԱՆ, Յ. Թ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են թերմիկ և ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցված դիմեթիլամինաէթիլմեթակրիլատի պոլիմերման օրինաչափությունները կախված միջավայրի թթվայնությունից և կազմից, ինչպես նաև պոլիմեթակրիլատթվի առկայությունը:

Ինչպես կարագաթթվի, այնպես էլ պոլիմեթակրիլատթվի ներկայությունը նկատվել է թերմիկ և հարուցված պոլիմերման արագության և ստացված պոլիմերի մոլեկուլային կշռի մեծացում:

Նկատված երևույթները բացատրվել են ցածրամոլեկուլյար թթվի ներկայությամբ մակրոռադիկալների դիսոցման հետևանքով շղթաների քառակուսային հատման արագության հաստատունի փոքրացմամբ, իսկ պոլիթթվի դեպքում՝ «մատրիցային էֆեկտով»:

## THE INFLUENCE OF THE MEDIUM ACIDITY AND CHEMICAL COMPOSITION ON THE RADICAL POLYMERIZATION OF DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE

R. V. YEGHOYAN, F. T. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

The thermic polymerization of dimethylaminoethylmethacrylate and also that initiated by azoisobutyric acid dinitrile depending on the medium acidity and composition, as well as in the presence of polymethacrylic acid have been investigated.

An increase in the thermic and initiated polymerization rates, as well as in the molecular weights of obtained polymers has been observed in the presence of butyric and polymethacrylic acids. These facts have been explained by the decrease in the quadratic chain termination rate as a result of macroradical dissociation in the case of the lowmolecular acid and by the „matrix effect“ in the case of polyacid.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Алексина, И. М. Паписов, А. Б. Зезин, Высокомолекулярное соединение, А13, 1199 (1971).
2. Д. А. Толчиев, А. И. Курилова, Т. М. Каракутадзе, Л. А. Мкртчян, В. А. Кабанов, Тезисы международного симпозиума по макромолекулярной химии, Мадрид, 1974, часть 1/8, стр. 23.