

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИНА

Б. М. СОГОМОНЯН и Л. Х. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Проведена сополимеризация (СПМ) стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА), инициированная перекисью бензоила (ПБ) и динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) в присутствии и в отсутствие фенилдиэтанолamina (ФДЭоЛА). Рассчитаны константы СПМ. Наличие амина не сказывается существенным образом на относительной активности мономеров, следовательно, и на составе полученного сополимера.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Определение констант СПМ—один из надежных способов получения информации об актах роста цепей. В частности, определение констант СПМ (r_1 и r_2) в присутствии и в отсутствие ФДЭоЛА позволит однозначно судить об участии его в стадиях роста полимерных радикалов. В работах [1—5] констатируется неподчинение экспериментальных данных классическому уравнению скорости полимеризации, а именно, аномально низкий кинетический порядок по аминспирту. Авторы предполагают возможное комплексообразование между молекулой амина и макрорадикалом с изменением реакционной способности последнего. Прямой ответ на этот вопрос можно получить также определением K_p в присутствии и в отсутствие предполагаемого комплексообразователя.

В [6] рассчитаны K_p и $K_{об}$ при ПМ стирола, инициированной ДАК, в присутствии алкиламинспиртов. Эти же аминспирты не изменяют скорости ПМ винилацетата, инициированной термическим и фоторазложением ДАК [7] (именно эти амины в сочетании с ПБ вызывают отклонение от «нормальной» кинетики при ПМ СТ, ММА, ВА).

Таким образом, в цитируемых работах предположение об участии амина в росте цепи как комплексообразователя оказывается маловероятным.

Цель данной работы—определить константы СПМ СТ с ММА в присутствии ФДЭоЛА и без него, и, тем самым, окончательно разрешить вопрос влияния аминспиртов на реакционную способность полимерных радикалов.

Экспериментальная часть

В качестве модели выбрана пара СТ-ММА, т. к. условия их совместной ПМ, инициированной ПБ, известны [8, 9]. СПМ осуществлялась в массе при 60°. Перед началом процесса смесь мономеров известного состава барботировалась гелием, слабый барботаж продолжался по всему ходу процесса. В качестве инициатора нами использованы ПБ, ПБ-ФДЕола, ДАК, ДАК-ФДЕола. Глубина конверсии определялась по сухому остатку и не превышала 8—10%. Состав полученного СПМ рассчитывался по уравнению

$$1,49x_1 + 1,60(1 - x_1) = n_D$$

где X_1 —мольная доля стирола в СПМ, n_D — показатель преломления пленки из полученного СПМ, 1,49—показатель преломления ПСТ, 1,60 — показатель преломления ПММА; n_D определялся на рефрактометре Пульфриха типа ИРФ-23. Константы СПМ рассчитывались по уравнению Майо-Льюиса (метод пересечения прямых).

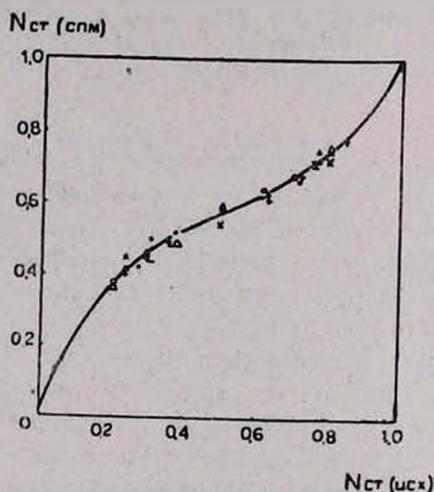


Рис. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси (в мольных долях) при различных условиях инициирования:

○ [A]=0	[ПБ]=0,1 мол. %
× [A]=0,01	[ПБ]=0,1
△ [A]=0,1	[ПБ]=0,1
+ [A]=0	[ДАК]=0,1
● [A]=0,01	[ДАК]=0,1
— [A]=0,1	[ДАК]=0,1.

На рисунке показана зависимость состава СПМ (мольные доли стирола) от состава исходной смеси в тех же единицах для всех серий проделанных опытов. Ход кривых практически одинаков для всех случаев, из чего следует, что независимо от способа инициирования наличие амина практически не сказывается на составе СПМ, т. е. амин не меняет по существу ход процесса. То же следует из таблицы с константами СПМ, полученными при использовании двух различных инициаторов в отсутствие и в присутствии ФДЭола. Различие в константах не столь велико, чтобы вызвать изменение состава сополимера. Следовательно, отклонения от «идеальной» кинетики, наблюдаемые в [1—5], вызваны не изменением реакционной способности макрорадикалов под влиянием аминов, как это предполагалось ранее, а какой-то другой причиной.

Константы СПМ СТ—ММА при различных инициаторах в отсутствие
и в присутствии ФДЭоЛА

[ПБ], мол. %	0,1	0,1	0,1	ДАК, мол. %	0,1	0,1	0,1
[ФДЭоЛА], мол. %	—	0,01	0,1	ФДЭоЛА, мол. %	—	0,01	0,1
r_1	0,53	0,56	0,56	r_1	0,52	0,55	0,56
r_2	0,20	0,27	0,22	r_2	0,20	0,22	0,23

Ֆենիլդիէթանոլամինի ներկայութեամբ ՍՏԻՐՈԼԻ
և Կ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ և Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Կատարված է ստիրոլի և մեթիլմետակրիլատի բենզոլի պերօքսիդով և ազո-իզոպրոպիոնիլի դինիտրիլով հարուցված համատեղ պոլիմերումը ֆենիլդիէթանոլամինի ներկայութեամբ և բացակայութեամբ:

Հաշվարկված են համապոլիմերման հաստատունները:

Պարզվել է, որ ֆենիլդիէթանոլամինի առկայութեամբ էական ազդեցութիւն չի թողնում մոնոմերների հարաբերական ակտիվութեան, հետևաբար, նաև ստացված համապոլիմերի բաղադրութեան վրա:

THE COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND
METHYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF
PHENYLDIETHANOLAMINE

B. M. SOGOMONIAN and L. Kh. SIMONIAN

The copolymerization of styrene and methymethacrylate initiated with benzoyl poroxide and azo-*bis*-isobutyronitrile in the presence and absence of phenyldiethanolamine has been studied. The copolymerization constants have been evaluated.

It has been shown that phenyldiethanolamine has no influence on the relative activities of the monomers, and therefore, on the composition of the copolymers thus obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
3. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
4. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
5. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 695 (1979).
6. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 354 (1979).
7. Б. М. Согомонян, М. М. Аветисян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 143 (1980).
8. F. M. Weiss, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1519 (1948).
9. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1537 (1948).