

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛ-ПИРАЗОЛА В АЦЕТОНЕ И ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ

А. Г. ГЗЫРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 II 1981

Показано, что введение в систему воды приводит к возрастанию скорости полимеризации с сохранением всех закономерностей. Присутствие воды незначительно увеличивает значение энергии активации, в то же время оно приводит к возрастанию значения предэкспоненты почти на порядок. Наблюдаемые явления можно объяснить компактизацией макрорадикалов под влиянием осадителя—воды и затруднением вследствие этого обрыва растущих цепей.

Рис. 3, библи. ссылок 3.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает влияние среды на радикальную полимеризацию через эффекты специфической и неспецифической сольватации мономера [1]. Развиваются также взгляды о значительном влиянии на кинетические и макромолекулярные параметры полимеризации термодинамического «качества» растворителей, в том числе смесей растворитель-осадитель [1]. Так, например, значительное увеличение скорости полимеризации винилацетата и молекулярных масс полученного полимера при проведении процесса в смеси метанол-вода объяснялось именно изменением конформаций растущих макрорадикалов (их компактизацией) в смешанной среде [2].

В продолжение исследований [3] в настоящей работе изучена кинетика радикальной полимеризации 1-винил-3(5)метилпиразола (ВМП) в ацетоне и смеси последнего с водой, являющейся осадителем для поли-ВМП.

Кинетика полимеризации ВМП в смеси ацетона с водой исследовалась в гомогенных условиях (определенный нами порог осаждения поли ВМП водой из раствора в ацетоне—28,5 об. % воды). Кинетические измерения проводились в ацетоне и смеси с водой при содержании последнего 20 об. %, при иницировании динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) dilatометрическим методом.

Исследование формальной кинетики полимеризации ВМП как в ацетоне, так и в смеси с водой показало довольно сложную концентрационную зависимость порядков полимеризации как по мономеру, так и по инициатору. Как видно из рис. 1 и 2, при всех исследованных концентрациях мономера (от 0,75 до 9,1 моль/л) скорость полимеризации ВМП больше в смеси ацетона с водой по сравнению с чистым ацетоном. При этом в обоих случаях зависимости $\lg V_{\text{пол}} = f(\lg [M])$ (рис. 1) представляют две разные прямолинейные области. Рассчитанные по ним порядки полимеризации по мономеру при малых концентрациях последнего составляют в ацетоне—0,63, в смеси ацетона с водой—0,69. При больших значениях M в обеих средах порядки по мономеру нулевые.

Исходя из этого обстоятельства порядка реакции по инициатору в ацетоне и смеси с водой определялись при концентрациях ВМП 1,51 и 4,55 моль/л, лежащих в указанных малой и большой областях $[M]$ (рис. 2). В области малых $[M]$ порядок по инициатору—0,55 в ацетоне и 0,53 в смеси с водой, в области больших $[M]$ соответственно 0,68 и 0,71.

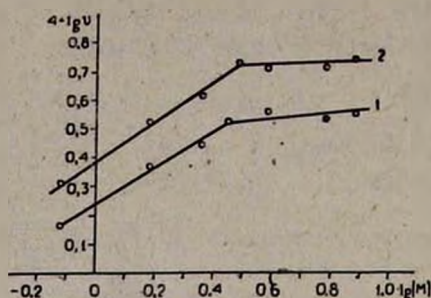


Рис. 1. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера: 1—в ацетоне, 2—в смеси ацетона с водой. $t = 50^\circ$.

Был исследован также энергетика процесса полимеризации в ацетоне и смеси с водой при $[M] = 1,51$ и $[ДАК] = 0,02$ моль/л. Из зависимостей $\ln K_{эфф} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, приведенных на рис. 3, были рассчитаны энергии активации E_a и предэкспоненциальные множители A . Для полимеризации в ацетоне $E_a = 18,3$ ккал/моль, в смеси с водой $E_a = 19,4$ ккал/моль (соответственно 76,5 и 81,2 кДж/моль). В то же время при столь близких значениях энергий активации присутствие воды увеличивает A от $3,93 \cdot 10^9$ в ацетоне до $3,32 \cdot 10^{10}$ л·град·К/моль·с в смеси.

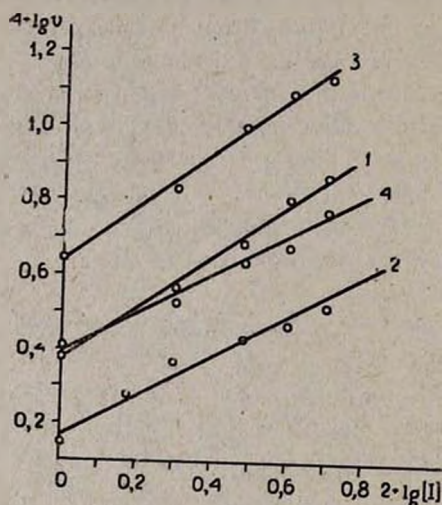


Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора: $[M] = 1,51$ моль/л: 1—в смеси ацетона с водой, 2—в ацетоне; $[M] = 4,55$ моль/л: 3—в смеси ацетона с водой, 4—в ацетоне, $t = 50^\circ$.

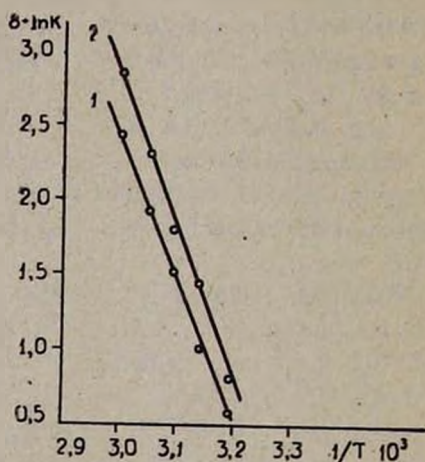


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы ($K_{эфф}$) от $\frac{1}{T}$: 1—в ацетоне, 2—в смеси ацетона с водой.

Анализ приведенных результатов позволяет сделать следующие заключения:

а). При оводородно-радикальной полимеризации ВМП порядок реакции по мономеру, в отличие от «идеального» значения, ниже единицы и

уменьшается с увеличением $[M]$ до нуля, т. е. до отсутствия зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера. Одновременно порядок реакции по инициатору от почти «идеального» значения 0,5 при малых $[M]$ с увеличением $[M]$ увеличивается до 0,7. Указанные факты, по-видимому, можно объяснить с точки зрения формальной кинетики наличием значительной доли деградационной передачи цепи на мономер, которая становится ощутимой при больших концентрациях мономера, частично заменяя квадратичный обрыв макрорадикалов на линейный с участием мономера. Действительно, при новой стационарности в системе

$$k_{11} = [J] = k_{om} [R\cdot] [M]$$

подстановка $[R\cdot]$ в $v_{пол} = k_p [R\cdot] [M]$ приводит к $v_{пол} = k_p k_{11} [J] / k_{om}$, т. е. к отсутствию зависимости $v_{пол}$ от $[M]$ со стремлением зависимости $v_{пол}$ от первой степени $[J]$.

б). Введение в систему осадителя полимера—воды приводит к увеличению скорости полимеризации с сохранением при этом всех вышеуказанных закономерностей и тенденций.

в). Ускоряющее действие воды обусловлено только увеличением предэкспоненциального множителя, которое даже с избытком компенсирует некоторое увеличение энергии активации процесса в присутствии воды. Такое определяющее влияние энтропийного фактора, по-видимому, можно объяснить овертыванием макрорадикалов под влиянием осадителя—воды и затруднением вследствие этого обрыва растущих цепей, что приводит к увеличению скорости полимеризации.

Экспериментальная часть

Мономер перегоняли в вакууме (т. кип. $58^\circ/15$ мм, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 0,9834 г/см³). ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта. Ацетон использовали марки «ч. д. а.», воду—дистиллированную. Кинетику полимеризации исследовали dilatометрически при неглубоких конверсиях 5—10%, использовали dilatометр объемом 2,23 см³, сечение капилляра 0,00618 см². Заполнение dilatометра проводили в вакууме с глубокой дегазацией при многократном замораживании жидким азотом и последующим размораживанием, эвакуация до $\sim 10^{-3}$ тор. В процессе полимеризации dilatометр термостатировали с точностью до $\pm 0,05^\circ$. Уровень мениска в капилляре определяли визуально.

1-ՎԻՆԻԼ-3(5)ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈՒՆԻ ՌԱԴԻԿԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ
ԱՅԵՏՈՒՆԻ ԵՎ ԶՈՒՐ-ԱՅԵՏՈՒԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա. Գ. ԳԶԻՐՅԱՆ, Վ. Ա. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազոբիզոկարադաթթվի դինիտրիլով հարուցված 1-վինիլ-3(5)մեթիլպիրազոլի պոլիմերման կինետիկան ացետոնում, ջուր-ացետոնային միջավայրում:

Որոշված են պոլիմերման ռեակցիայի կարգերը ըստ մոնոմերի և ինիցիատորի ացետոնում և ացետոն-ջուր միջավայրում: Զրի ներկայությունը ընդին չափով բարձրացնում է ակտիվացման էներգիայի մեծությունը, միև-

նույն ժամանակ բերելով նախաէքսպոնենտի մեծացմանը համարյա մեկ կարգով:

Նկատված երևույթները կարելի է բացատրել նստեցուցիչ ջրի ազդեցության տակ մակրոռադիկալների կոմպակտացմամբ և դրա հետևանքով աճող շղթայի խզման ակտի արագության փոքրացմամբ:

THE RADICAL POLYMERIZATION OF 1-VINYL-3(5)-METHYL-PYRAZOLE IN ACETONE AND ACETONE-WATER MIXTURES

A. G. GZIRIAN, V. A. DANIELIAN and S. G. MATSOYAN

The polymerization kinetics of the title compound initiated by azobisobutyronitrile in acetone and acetone-water mixtures has been studied.

The order of the polymerization reaction as to the monomer and initiator in acetone and acetone-water mixtures has been determined.

An increase in the overall polymerization rate was observed in the presence of water.

Experimental data confirm the supposition that a compactness of macroradicals as well as a decrease in the bimolecular termination rate occur in the presence of water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, Усп. хим., 48, 1943 (1979).
2. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. А. Арамян, С. А. Фарадян, В. А. Даниелян, Арм. хим. ж., 28, 88 (1975).
3. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, Ф. С. Киоян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, ВМС, Б, 24, 521 (1982).

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 546—550 (1982 г.).

УДК 547.398.1 : 620.197.4

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО γ-ОБЛУЧЕНИЯ ГЕКСАМЕТИЛЕН-бис-N,N'-(АКРИЛАМИДА) НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

К. Н. КАРАДЖЯН, Г. А. КАЗАРЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Государственный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных клеев, Кировакан

Поступило 11 XII 1980

Исследовано влияние предварительного γ-облучения гексаметилен-бис-N,N'-(акриламида) на адгезионные свойства эпоксиамидной композиции. Выявлено изменение адгезионных свойств в зависимости от дозы облучения. Показано, что изменения адгезионных свойств обусловлены образованием новых активных центров кислого характера.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 4.