

# НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 8 X 1980

Исследована кинетика радикальной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата в диоксане и тетрагидрофуране и их смесях с водой в гомогенных и микрогетерогенных условиях. В водно-органических смесях наблюдалось увеличение как скорости полимеризации, так и молекулярных масс полимера. На основе определения элементарных констант скоростей роста и обрыва цепей, а также энергии активации и энтропийных параметров полимеризации, указанные эффекты объяснены компактизацией макрорадикальных клубков растущих цепей и затруднением их обрыва в присутствии воды, а также диссоциацией реагирующих частиц, дополнительно усиливающей наблюдаемые эффекты.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Ранее [1, 2] изучалось действие воды на радикальную полимеризацию диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) в метанольных и ацетоновых растворах. Было установлено, что присутствие воды в этих системах приводит к увеличению как скорости полимеризации, так и молекулярной массы полученного полимера.

В дальнейшей работе исследования проводились в диоксане и ТГФ, при иницировании процесса динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК).

Из рис. 1 видно, что при одинаковой концентрации ДМАЭМ скорость полимеризации мономера как в диоксане, так и в ТГФ увеличивается при замене части растворителя на воду и при увеличении концентрации последней. При этом симбатно наблюдаемому эффекту увеличивается также характеристическая вязкость ( $\eta$ ) полученного полимера, что на примере системы диоксан+вода иллюстрируется на том же рисунке. Интересно отметить также, что при изучении скорости полимеризации в диоксане и его смесях с водой в последнем случае была обнаружена заметная термическая полимеризация при 50° в отсутствие инициатора (рис. 2). Выяснилось, что независимо от присутствия воды во всех системах как в диоксане, так и в ТГФ порядки скорости полимеризации по инициатору и мономеру составляют соответственно 0,5 и 1,5. Методом ингибирования были определены константы скоростей иницирования. Полученные данные, а также энергии активации  $E_{эфф}$  и предэкспоненциальные множители  $A_{пр}$  для полимеризации в диоксане, ТГФ и их смесях с водой, вычисленные из зависимости  $\lg W_{пол} = f(1/T)$  (рис. 3), приведены в табл. 1. В качестве ингибитора применялся стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

Для выяснения влияния воды на полимеризацию ДМАЭМ на уровне элементарных актов процесса методом вращающегося сектора была изучена нестационарная кинетика фотополимеризации ДМАЭМ в диоксане и его смесях с водой (табл. 2).

Для количественного изучения молекулярных параметров поли-ДМАЭМ в диоксане и его смеси с водой методом светорассеяния измерялись средневесовые молекулярные массы  $\bar{M}_w$  и были рассчитаны среднеквадратичные расстояния между концами цепей  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  для двух вышеуказанных образцов поли-ДМАЭМ. Для полимера, полученного в диоксане,  $\bar{M}_w = 8,2 \cdot 10^5$  и  $(\bar{h}^2)^{1/2} = 1250 \text{ \AA}$ , а в смеси диоксан + вода  $\bar{M}_w = 20 \cdot 10^5$  и  $(\bar{h}^2)^{1/2} = 1900 \text{ \AA}$ .

Исходя из полиэлектролитного характера поли-ДМАЭМ было изучено также гидродинамическое поведение полимера в диоксановых и водно-диоксановых растворах при 20, 40 и 50° в виде зависимости  $\eta_{уд}/C = f(C)$  (рис. 4) для выяснения конформационного состояния растущих макроорадикалов в условиях реакции. При этом ожидалось ти-

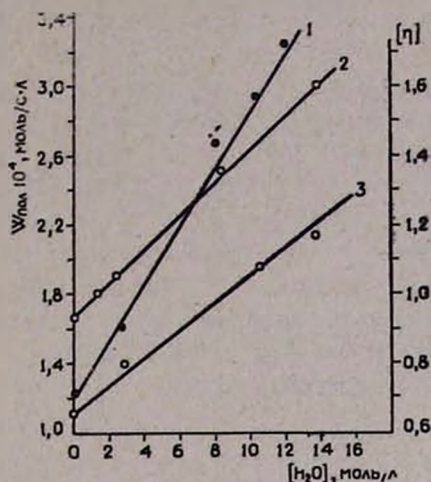


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ДМАЭМ от концентрации воды в: 1 — диоксане, 2 — ТГФ при 50° и 3 — характеристической вязкости поли-ДМАЭМ от концентрации воды в диоксане при 20°.  $[ДМАЭМ] = 4,55$ ,  $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

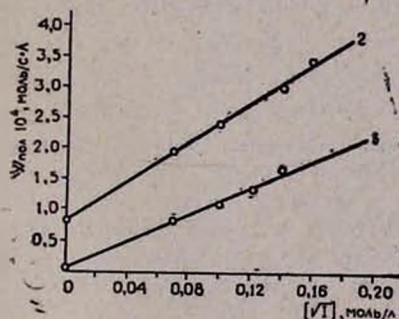


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от корня квадратного концентрации ДАК в диоксане (1) и смеси диоксан + вода (2):  $[ДМАЭМ] = 4,55$  моль/л, 50°.

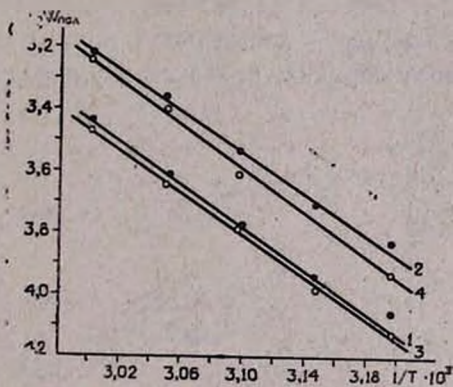


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации от обратной величины температуры при  $[ДМАЭМ] = 4,55$  моль/л,  $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$  в диоксане — 1, ТГФ — 2, диоксан + вода — 3, ТГФ + вода — 4.

пичные для полиэлектролитов эффекты увеличения вязкости при внесении воды в растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью



(для диоксана  $z=2,2$ ,  $t=25^\circ$ ) и уменьшения вязкости при увеличении температуры (выше  $55^\circ$  водно-диоксанный раствор поли-ДМАЭМ при  $[H_2O]=12$  моль/л становится гетерогенным).

Таблица 1

Кинетические и аррениусовские параметры радикальной полимеризации ДМАЭМ в диоксане, ТГФ и их смесях с водой:  $[ДМАЭМ]=4,55$ ,  $[H_2O]=11,92$ ,  $[ДАК]=1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л

| Среда          | $10^4 \cdot W_{ин},$<br>моль/л·с | $10^4 \cdot k_{ин},$<br>с $^{-1}$ | $10^4 \cdot k_{эфф},$<br>с/л·моль | $k_p/k_0^{1/2},$ | $E_{эфф},$<br>кДж/моль | $10^{-5} \cdot A_{пр},$<br>л/с·моль |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Диоксан        | 4,6                              | 3,066                             | 1,119                             | 0,079            | 60,6+0,7               | 5,95                                |
| Диоксан + вода | 4,8                              | 3,20                              | 2,735                             | 0,137            | 62,7+0,5               | 19,7                                |
| ТГФ            | 15                               | 10,0                              | 1,37                              | 0,043            | 69,0+0,5               | 140                                 |
| ТГФ + вода     | 15                               | 10,0                              | 2,525                             | 0,065            | 69,0+1                 | 342                                 |

Таблица 2

Кинетические параметры и константы скоростей элементарных актов фотополимеризации ДМАЭМ в диоксане и водно-диоксановой смеси при  $[ДМАЭМ]=4,55$ ,  $[H_2O]=12$  моль/л при  $40^\circ$

| Среда          | $\tau_{ст},$<br>с | $k_p/k_0^{1/2},$ | $10^4 \cdot k_p/k_0,$ | $k_p,$ | $10^{-6} \cdot k_0$ |
|----------------|-------------------|------------------|-----------------------|--------|---------------------|
| Диоксан        | 0,16              | 0,0768           | 0,21                  | 280,85 | 13,3                |
| Диоксан + вода | 0,77              | 0,139            | 1,11                  | 174,0  | 1,568               |

\* Отношение  $k_p/k_0^{1/2}$  при  $40^\circ$  получено пересчетом его значений при  $50^\circ$ , с использованием данных табл. 1.

Действительно, ощутимые полиэлектролитные эффекты набухания макроцепей достигаются лишь при концентрациях воды вышеуказанного порядка, а вязкость уменьшается при увеличении температуры.

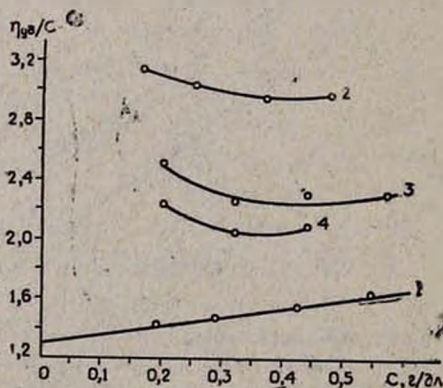


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости поли-ДМАЭМ от концентрации: 1 — в диоксане, 2 — в смеси диоксан-вода (1:2,3 по объему),  $t=20^\circ$ ; 3 — в смеси диоксан-вода (1:2,3 по объему),  $t=40^\circ$ ; 4 — в смеси диоксан-вода (1:2,3 по объему),  $t=50^\circ$ .

Из совокупности приведенных данных видно, что как в случае диоксана, так и ТГФ замена части растворителя на воду при равных остальных параметрах полимеризационной системы приводит к увеличению скорости полимеризации ДМАЭМ и молекулярной массы полученного полимера. Скорость иницирования полимеризации в ТГФ почти втрое

больше, чем в диоксане. Это, по-видимому, связано с эффектом клетки и низкой эффективностью иницирования в более вязком растворе — диоксане ( $\eta = 0,928$  спз) по сравнению с ТГФ ( $\eta = 0,483$  спз) при  $40^\circ$ .

В ТГФ, как и в диоксане, внесение воды при почти одинаковой величине энергии активации приводит к увеличению предэкспоненциального множителя, что указывает на энтропийную природу увеличения скорости полимеризации. Это заключение согласуется с фактом уменьшения константы скорости роста цепи всего в 2 раза, а скорости обрыва — на порядок при добавлении воды, т. е. с небольшим уменьшением реакционной способности растущего конца макрорадикала при значительном уменьшении вероятности квадратичного обрыва цепей (энтропийный фактор). По-видимому, уменьшение константы скорости обрыва цепи связано с компактизацией макрорадикалов под действием воды, а также с большим влиянием ионизации на окрестность обрыва цепей по сравнению с влиянием на скорость роста цепей.

**ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԷԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ  
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՐՈՏՈՆԱԿՑԵՊՏՈՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՉՆԵՐՈՒՄ  
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՒՄ ԶԻՒ ՀԵՏ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլամինոէթիլմետակրիլատի ռադիկալային պոլիմերման կինետիկան դիօքսանում, տետրահիդրոֆուրանում և ջրի հետ նրանց խառնուրդներում հոմոգեն ու միկրոհետեոգեն պայմաններում: Զուգորդական խառնուրդներում նկատվել է պոլիմերման արագության և պոլիմերի մոլեկուլյար զանգվածների մեծացում: Ուսումնասիրվել է նաև պոլիմերի մոլեկուլյար պարամետրերը և հիդրոդինամիկական վարքը վերահիշյալ միջավայրերում տարբեր ջերմաստիճաններում:

Զարգացման և հատման տարրական հաստատունների, ինչպես նաև պոլիմերման ակտիվացման էներգիայի և էնտրոպիական պարամետրերի հիման վրա նկատված էֆեկտները բացատրվել են աճող շղթաների, մակրոռադիկալների կծիկների կոմպակտացմամբ և ջրի առկայությամբ նրանց խզման հավանականության փոքրացմամբ: Միաժամանակ ռեակցիոն մասնիկների դիսոցումը իր հերթին, ուժեղացնում է նկատված էֆեկտները:

**SOME ASPECTS OF DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE  
RADICAL POLYMERIZATION IN PROTONOACCEPTOR  
SOLVENTS AND THEIR AQUEOUS MIXTURES**

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

The kinetics of DMAMA radical polymerization in dioxane and tetrahydropuran and their aqueous homogeneous and microheterogeneous mixtures has been studied. An increase has been established in the overall polymerisation rate and the mean molecular mass of the polymers thus obtained in the presence of water.



Experimental data confirm the assumption that a compactness of macroradicals and macromolecules, as well as a decrease in the bimolecular termination rate and dissociation of the reagent occur in the presence of water.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Егоян, В. В. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 93 (1979).
2. Р. В. Егоян, Л. М. Галстян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 520 (1979).

*Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 574—579 (1982 г.)*

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.182.6 : 666.96

### СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ЗОЛЕЙ ДВУОКИСИ ОЛОВА И ГИДРООКИСИ СВИНЦА (II)

С. Р. ҚАСАБЯН, Г. М. БАРВИНОК и М. М. СЫЧЕВ

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 26 V 1982

Получены золи двуокиси олова и гидроокиси свинца (II) и определены их вязущие свойства с рядом отвердителей-наполнителей. Наибольшую прочность камня до 43 МПа обнаруживают образцы системы  $MgO$ —золи двуокиси олова.

Методами физико-химического анализа (рентгеноструктурного, термографического и мессбауэровской спектроскопии) исследованы золи  $SnO_2$  и композиции на их основе. Предложена модель твердеющей системы.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Работа посвящена получению и исследованию новых связующих на основе растворов неорганических полимеров. В связи с широким распространением золь в технике, учитывая, что нужные результаты часто достигаются именно при коллоидной степени диспергирования, представляло интерес выявить действие коллоидно-химических факторов на формирование свойств композиций активный наполнитель—золи. Задачей настоящей работы явилось приготовление устойчивых золь двуокиси олова и гидроокиси свинца (II) и выяснение возможности их использования в цементных композициях в качестве жидкости затворения. Использование золь гидроокисей вместо щелочных станаатов или цлюмбитов дало бы возможность при синтезе материалов избавиться от отрицательных свойств, которые вносит с собой щелочной металл, например, повысить температуру использования материала, увеличить адгезию и т. д.

Золи двуокиси олова получали пептизацией гидрогелей  $\alpha$ -оловянных кислот наиболее простым методом, позволяющим (принимая во внимание сильное пептизирующее действие калиевой щелочи) получать достаточно чистые, устойчивые золи.  $\alpha$ -Оловянные кислоты приготавливали опосредованно, предложенным Даром и Вараданамом [1]. 15 мл безводного хлорного олова растворяли в 100 мл воды. К полученному рас-