

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.362

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН, В. А. СОГОМОНЯН и Н. М. БЕИЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 X 1983

Изучена радикальная сополимеризация диметиламиноэтилметакрилата с винилацетатом в метанольных и водно-метанольных растворах. Показано, что при переходе от первой среды ко второй состав сополимера обогащается звеньями диметиламиноэтилметакрилата. Показано также, что подавление электростатических эффектов в водно-метанольной среде хлористым калием приводят к тенденции чередования обоих мономерных звеньев в составе сополимера. Наблюдалось также увеличение молекулярных масс сополимера под воздействием воды. Для выяснения возможного вклада конформационных факторов в наблюдаемые эффекты изучено гидродинамическое поведение сополимеров в метанольных и водно-метанольных растворах.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Ранее нами было установлено увеличение скорости гомогенной полимеризации винилацетата (ВА) и молекулярной массы полученного полимера ПВА при добавлении воды в метанольную среду [1]. Наблюдаемые эффекты объяснялись изменением конформации растущих макрорадикалов, их свертыванием под влиянием воды-осадителя для ПВА еще до достижения порога осаждения полимера и, вследствие этого, уменьшением константы скорости обрыва цепей.

Ускоряющее действие воды наблюдалось также при полимеризации диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) в водно-метанольной среде [2]. Особый интерес с теоретической и практической точек зрения представляет также сополимеризация в смешанных растворителях, особенно в водно-органических с участием ионогенного сомономера. В таких системах вследствие гидрофильно-гидрофобных, конформационных, электростатических и других эффектов можно варьировать как составом и композиционной полидисперсностью сополимеров, так и скоростью их синтеза.

В настоящей работе изучалась совместная полимеризация ионогенного мономера ДМАЭМА с ионогенным ВА в метаноле и водно-метанольной смеси, а также при различных значениях ионной силы водно-метанольной среды, созданной добавлением KCl. Бинарная диаграмма сополимеризации в различных средах и при разных значениях ионной силы раствора приведена на рис. 1, а соответствующие константы сополимеризации—в таблице. Там же приведены значения разного типа чередования звеньев α_{11} , α_{12} , α_{22} , α_{21} , а также вероятности образования блоков из мономерных звеньев M_1 (ДМАЭМА) $W_{n(11)}$ или M_2 (ВА) $W_{n(22)}$ при эквимольном соотношении мономеров.

Из таблицы видно, что при переходе от метанольной среды к водно-метанольной и при увеличении объемной доли воды r_1 увеличивается, а r_2 уменьшается. При подавлении диссоциации r_1 и r_2 уменьшаются по сравнению со значениями в чистом метаноле и с увеличением ионной силы раствора. Кроме этого, при увеличении содержания воды в среде относительное содержание блоков с большим числом мономерных звеньев ДМАЭМА увеличивается за счет уменьшения доли единичных и динатных блоков, а доля больших блоков звеньев ВА, наоборот, уменьшается за счет увеличения единичных. При подавлении ионизации как по значениям r_1 и r_2 , так и $W_{n(1)}$ и $W_{n(2)}$, наблюдается определенная тенденция к чередованию мономерных звеньев ДМАЭМА и ВА.

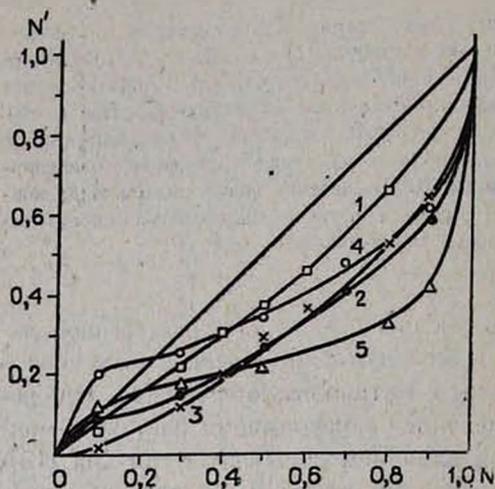


Рис. 1. Диаграмма сополимеризации ВА и ДМАЭМ (N' — мольная доля ВА в исходной смеси мономеров; N' — та же величина в сополимере) при проведении процесса в: 1 — метаноле, 2 — смеси метанол—вода (1,5:1), 3 — метанол—вода (1:1), 4 — метанол — 0,27 м/л водный раствор КСl (1:1); 5 — метанол — 0,4 м/л водный раствор КСl (1:1).

Таким образом, добавление воды в реакционную среду приводит к обогащению сополимера звеньями ДМАЭМА, что, по-видимому, связано с увеличением реакционной способности концевых радикалов звеньев ДМАЭМА по отношению к собственному мономеру (с увеличением K_{11} , а также, возможно, с уменьшением K_{12} и увеличением K_{21}).

В работе [3] показано, что увеличение скорости гомополимеризации диэтиламиноэтилметакрилата и его солей при переходе от органической (диоксан) к водно-органической среде связано с изменением реакционной способности мономера и его радикала в результате изменения степени сопряжения связей $C=O$ и $C=C$ из-за образования водородной связи между водой и карбонильной группой мономера. В указанной работе предполагается также существенный вклад в изменение скорости полимеризации при переходе от органического растворителя к его смеси с водой или к воде, вследствие различной конформации растущих макрорадикалов, обусловленной изменением степени ионизации в указанных средах. В другой работе [4] тех же авторов показано, что заряженные частицы растущих макрорадикалов способствуют выпрямлению цепей, что, вероятно, должно облегчать реакцию их роста. Подобное влияние через водородную связь и конформационные эффекты может оказывать вода, по-видимому, и в нашем случае. При по-

давлении ионизации введением KCl в водно-метанольную среду величина r_1 уменьшается, становясь даже ниже значения в чистом метаноле, при неизменной величине r_2 в смеси метанол : вода, 1 : 1. Так как метанол, в отличие от других органических растворителей, обладает довольно высокой ионизирующей способностью [5], наблюдаемый факт можно объяснить подавлением электростатических эффектов с помощью KCl до уровня ниже обнаруженных в чистом метаноле. Уменьшение значения r_2 в водно-метанольной среде можно объяснить только

Таблица

Константы сополимеризации ДМАЭМА (M_1) и ВА (M_2) в разных средах при 60°;
[ДАК] = $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

| Параметры сополимеризации | Среда сополимеризации | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------|
| | CH ₃ OH | CH ₃ OH + H ₂ O (1,5:1) | CH ₃ OH + H ₂ O (1:1) | CH ₃ OH + H ₂ O (1:1) [KCl] = 0,27 | CH ₃ OH + H ₂ O 1:1 [KCl] = 0,4 | |
| r_1 | 1,1 | 1,8 | 2,6 | 0,79 | 0,655 | |
| r_2 | 0,33 | 0,16 | 0,1 | 0,11 | 0,09 | |
| $\alpha_{11} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \frac{[M_2]}{[M_1]}}$ | 0,53 | 0,64 | 0,72 | 0,44 | 0,39 | |
| $\alpha_{12} = 1 - \alpha_{11}$ | 0,47 | 0,36 | 0,28 | 0,56 | 0,61 | |
| $\alpha_{22} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_2} \frac{[M_1]}{[M_2]}}$ | 0,25 | 0,13 | 0,09 | 0,1 | 0,082 | |
| $\alpha_{21} = 1 - \alpha_{22}$ | 0,75 | 0,87 | 0,91 | 0,9 | 0,918 | |
| $W_{n(11)} = \alpha_{11}^{n-1} \cdot \alpha_{12}$ | $n=1$ | 0,47 | 0,36 | 0,28 | 0,56 | 0,61 |
| | $n=2$ | 0,25 | 0,23 | 0,20 | 0,246 | 0,238 |
| | $n=3$ | 0,13 | 0,15 | 0,145 | 0,11 | 0,093 |
| | $n=6$ | 0,019 | 0,038 | 0,054 | | |
| | $n=10$ | 0,0015 | 0,0065 | 0,0145 | | |
| $W_{n(22)} = \alpha_{22}^{n-1} \cdot \alpha_{21}$ | $n=1$ | 0,75 | 0,87 | 0,91 | 0,9 | 0,92 |
| | $n=2$ | 0,14 | 0,11 | 0,08 | 0,09 | 0,075 |
| | $n=3$ | 0,05 | 0,015 | 0,007 | 0,007 | 0,006 |

конформационными изменениями винилацетатных звеньев и макрорадикалов и уменьшением K_{22} [1]. Для изучения вклада конформационного состояния макромолекул и макрорадикалов в процесс сополимеризации было изучено гидродинамическое поведение сополимера среднего состава ($[M_1] : [M_2] = 1$) в тех же средах, в которых проводился процесс сополимеризации (рис. 2). Исследование вязкости в координатах $\eta_{уд}/c$ — C показало, что эта зависимость прямолинейна в метаноле (кр. 1). Переход к водно-метанольной среде с изоническим разбавлением приводит к ее искривлению (кр. 2) вследствие диссоциации звеньев ДМАЭМА.

Электролитное подавление ионизации КСl приводит к выпрямлению кривой (кр. 3), однако в этом случае характеристическая вязкость сополимера меньше, что свидетельствует о сворачивании сополимерных макромолекул в относительно более компактные формы, благодаря внутриклубковому осаждению звеньев ПВА и частично ДМАЭМА.

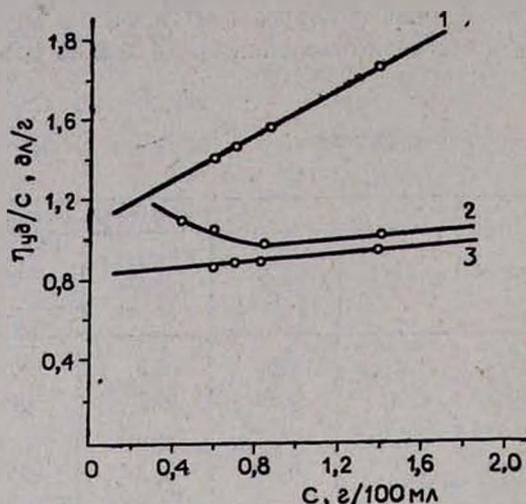


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости сополимеров ВА и ДМАЭМ при $N=0,5$ от концентрации: 1 — в метаноле, 2 — в смеси метанол—вода (1 : 1), 3 — в смеси метанол — 0,27 м/л КСl (1 : 1).

Экспериментальная часть

Сополимеризация, инициированная динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), проводилась в предварительно обезгаженных, закрытых ампулах, до 10% превращения, при 60°. Содержание воды в водно-метанольной смеси при 8,5 моль/л обеспечивало гомогенность среды, а при $[H_2O] = 12,7$ моль/л в системах, где мольная доля ВА была выше 0,5, наблюдалась гетерогенность. Из растворов сополимеры отделяли 2-кратным осаждением из горячей воды ($T=60^\circ$). Составы сополимеров определяли по аддитивности их инкрементов показателя преломления в отношении к этому параметру для гомополимеров в ацетоновых растворах. Константы сополимеризации r_1 и r_2 определялись методом пересечения прямых и Фрейман-Росса.

ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼՄԵՏԱՐԿԻԼԱՏԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈՒՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԵՂՈՏԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլամինաէթիլմետակրիլատի (ԴՄԱԷՄ) և վինիլացետատի ռադիկալային համապոլիմերացումը մեթանոլային և ջուր-մեթանոլային լուծույթներում: Ցույց է տրված, որ առաջին միջավայրից երկրորդին անցնելիս համապոլիմերը հարստանում է ԴՄԱԷՄ օղակներով: Ջրի ազդեցութան տակ մեծանում են համապոլիմերի մոլեկուլային մասսաները:

Ուսումնասիրված է նաև համապոլիմերների հիդրոդինամիկական վարքը մեթանոլ և ջուր-մեթանոլային լուծույթներում:

THE INFLUENCE OF THE MEDIUM ON THE RADICAL COPOLYMERIZATION OF DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE WITH VINYLACETATE

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

The radical copolymerization of dimethylaminoethylmethacrylate with vinylacetate has been studied in methanol and aqueous methanol solutions. It has been shown that the composition of the copolymer is enriched in DMAEMA links while passing from the first medium to the second one. The molecular weights of the copolymer are increased by the influence of water. The hydrodynamic behaviour of the copolymers in aqueous methanolic solutions has been studied as well.

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).
2. Р. В. Егоян, В. В. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 93 (1979).
3. Е. В. Бунз, А. П. Шейнкер, А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожкина, А. Д. Абкин, ВМС, А25, 93 (1983).
4. Е. В. Бунз, А. П. Шейнкер, Н. В. Козлова, А. Д. Абкин, ВМС, А23, 1841 (1981).
5. А. С. Днепровский, Т. И. Темникова, Теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», Л., 1979 г, стр. 953.

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 547—552 (1984 г.)

УДК 541.127+678.744.422

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ, ИНИЦИИРОВАННАЯ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Б. М. СОГОМОНЯН и Г. С. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1983

Получено уравнение скорости полимеризации акрилонитрила (АН), инициированной пероксидом бензоила (ПБ):

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{1/2} [\text{АН}]^n \quad n=1,0-1,5$$

Порядок по мономеру изменяется с изменением концентрации мономера и инициатора.

Изучена кинетика процесса в области различных концентраций пероксида и мономера. Рассчитаны кинетические характеристики.

Рис. 2, табл. 5, библиографические ссылки 4.