

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.

Задавшись целью разработать условия низкотемпературного режима полимеризации акрилонитрила—полимера, широко синтезируемого в промышленности и имеющего практическое применение, мы использовали в качестве инициатора окислительно-восстановительную систему ПБ—ТЭА [1]. Вторым компонентом выбран именно триэтаноламин, т. к. он проявил себя своеобразным и интересным в сочетании с ПБ при полимеризации винилацетата [2—4].

Однако кинетическая картина оказалась принципиально отличной от результата, полученного в [3], и нелегко интерпретируемой. Выявлено, что порядок по мономеру изменяется в зависимости от соотношения концентраций компонентов сложного инициатора. Кроме того, получен аномальный порядок по инициатору:

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{0,66} [\text{ТЭА}]^{0,70} [\text{АН}]^n \quad n = 0,5 - 2,0$$

Нам не удалось в рамках вышецитированной работы выявить причину отклонений от «идеальной» кинетики.

С целью выяснения причин отклонения и понимания механизма процесса мы пошли по пути упрощения системы.

Известно, что ТЭА самостоятельно полимеризацию не инициирует. Следовательно, единственно возможным способом выявления его роли в сложном цепном процессе оставалось изучение кинетики полимеризации АН, инициированной пероксидом бензоила.

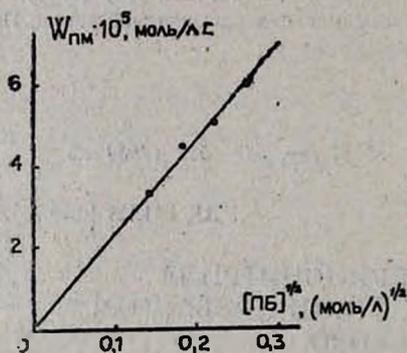


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от корня квадратного концентрации инициатора. $[\text{АН}] = 1,5 \text{ моль/л}$, $t = 55^\circ$.

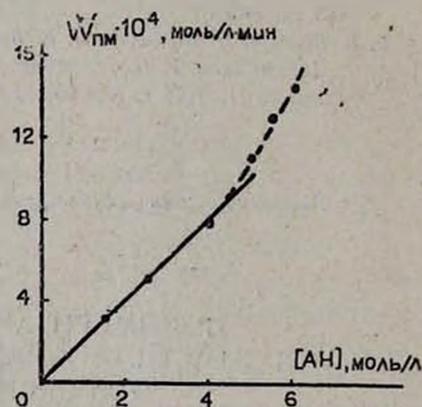


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. $[\text{ПБ}] = 0,065 \text{ моль/л}$, $t = 30^\circ$.

Мы начали изучение с вариации концентрации пероксида при $t = 55^\circ$ и $[\text{АН}] = 1,5 \text{ моль/л}$. Из рис. 1 следует, что порядок полимеризации по пероксиду равен 0,5. Получено $K_{\text{эф}} = 1,6 \cdot 10^{-4} (\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Порядок по мономеру оказался переменным (рис. 2). Кроме того, он зависит от исходной концентрации инициатора. В табл. 1 приведены результаты, полученные при различных условиях опыта.

Таким образом, при наименьшей концентрации пероксида (серия «а») порядок по мономеру равен единице во всем интервале concentra-

ций АН, вплоть до 5,0 моль/л. С увеличением исходной концентрации ПБ (серии «б—д») после $[АН] = 3,5—4,0$ моль/л идет отклонение от «нормы», порядок по АН повышается до 1,5.

Далее определен порядок по АН в акте иницирования при разных исходных концентрациях инициатора. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1

Порядок по АН в различных концентрационных интервалах мономера и инициатора

№ серии	[ПБ], моль/л	t , °С	[АН], моль/л	$n_{АН}$	$K_{эф.} (л/моль)^{1/n} \cdot c^{-1}$ [л/моль·с]
а	0,02	55	<5,0	1,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$
б	0,034	55	<3,5	1,0	$1,6 \cdot 10^{-4}$
			>3,5	1,5	$[9,1 \cdot 10^{-5}]$
в	0,058	45	<4,5	1,0	$6,4 \cdot 10^{-5}$
г	0,065	45	<4,5	1,0	$6,8 \cdot 10^{-5}$
д	0,065	30	<4,0	1,0	$1,3 \cdot 10^{-5}$
			>4,0	1,5	$[6,7 \cdot 10^{-6}]$

Таблица 2

Скорость иницирования при различных концентрациях мономера и инициатора, $t=55^\circ$

[ПБ], моль/л	[АН], моль/л	1,5	2,3	3,5	5,0	5,5	$K_{ин} \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$
0,034	$W_{ин} \cdot 10^3$ моль/л·мин	1,82	1,88	1,88	1,88	1,90	9,0
0,02	АН моль/л	1,5	2,5	4,0	5,0	—	8,0
	$W_{ин} \cdot 10^3$ моль/л·мин	0,96	0,90	0,96	0,93	—	

Очевидно, что скорость иницирования не зависит от концентрации мономера.

Поскольку с изменением исходной концентрации инициатора наблюдалось изменение порядка по мономеру, возникла необходимость проверки, не изменяется ли порядок по инициатору в зависимости от исходной концентрации АН. В связи с этим порядок по ПБ определен при разных температурах и исходных концентрациях мономера.

Из табл. 3 следует, что порядок полимеризации по ПБ остается неизменным во всем интервале концентрации мономера, а эффективные константы скорости удовлетворительным образом совпадают с соответствующими константами в сериях «а, б, в, г» из табл. 1.

В табл. 3 приведены также результаты по исследованию акта иницирования методом ингибирования [ингибитор—2, 2, 6, 6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил]. Скорость иницирования определялась в различных концентрационных по АН и температурных условиях. Порядок по ПБ в иницировании первый, а константы скорости иницирования табл. 3 и 2 совпадают.

Таблица 3

Порядок по пероксиду в полимеризации и иницировании и соответствующие константы скорости при различных исходных концентрациях мономера

[АН], моль/л	t, °C	$n_{\text{пм}}^{\text{ПБ}}$	$n_{\text{ин}}^{\text{ПБ}}$	$K_{\text{эф}}$, (л/моль) ^{1/2} ·с ⁻¹ [л/моль·с]	$K_{\text{ин}} \cdot 10^4$ с ⁻¹
1,5	55	1,0	0,5	$1,6 \cdot 10^{-4}$	9,3
4,5	45	1,0	0,5	$6,6 \cdot 10^{-5}$	2,5
5,5	55	1,0	0,5	$[8,4 \cdot 10^{-5}]$	8,8

Итак, скорость иницирования и полимеризации АН в растворе диметилформамида описывается уравнениями:

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{ПБ}]$$

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{1/2} [\text{АН}]^n$$

$n = 1,0-1,5$ в зависимости от исходной концентрации инициатора и мономера.

Так как уравнение скорости реакции изменяется в зависимости от условий опыта, влияние температуры изучалось также для различных исходных концентраций как инициатора, так и мономера. Данные представлены в табл. 4.

Таблица 4

Энергия активации суммарного процесса и акта иницирования при различных исходных концентрациях инициатора и мономера

[ПБ], моль/л	[АН], моль/л	$E_{\text{ин}}$, ккал/моль	$E_{\text{пм}}$, ккал/моль	$E_p - \frac{1}{2} E_{\text{об}}$
0,02	1,5	$30,0 \pm 2,0$	$19,8 \pm 1,0$	$4,6 \pm 0,1$
0,065	5,5	$29,3 \pm 1,1$	$19,3 \pm 0,4$	
0,034	5,5	$29,6 \pm 2,0$	$19,1 \pm 1,4$	

На основании полученных эффективных констант скорости суммарного процесса и констант скорости иницирования рассчитаны величины $K_p/\sqrt{K_{\text{об}}}$ в различных интервалах концентрации АН и приведены в табл. 5.

Следует обратить внимание на то, что изменение порядка по мономеру, являющееся результатом изменения механизма реакции, не отражается на суммарной энергии активации процесса.

Итак, сравнивая полученные результаты с результатами полимеризации, инициированной окислительно-восстановительной системой ПБ—ТЭА, приходим к выводу, что аномалии, выявленные при использовании комбинированного инициатора ПБ—ТЭА, обусловлены наличием в системе амина и какими-то дополнительными взаимодействиями его или продуктов его окисления с остальными компонентами реакционной системы. Именно эти взаимодействия и должны стать предметом наших дальнейших исследований.

Таблица 5

Кинетические параметры в различных температурных и концентрационных условиях

t, °C	$n_{\text{АН}}=1,0$	$n_{\text{АН}}=1,5$	$K_{\text{ин}},$ с^{-1}	$K_p/\sqrt{K_{\text{об}}}$		$E_p - \frac{1}{2}E_{\text{об}}, \text{ ккал/моль}$	
	$K_{\text{эф}},$ $(\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_{\text{эф}},$ $\text{л/моль} \cdot \text{с}$		$(\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}$	$\text{л/моль} \cdot \text{с}^{-1/2}$	$n_{\text{АН}}=1,0$	$n_{\text{АН}}=1,5$
30	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$		
45	$6,70 \cdot 10^{-5}$	—	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	—		
55	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,3$
	$1,66 \cdot 10^{-4}$	—	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$.		
	—	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	—	$2,8 \cdot 10^{-2}$		

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ
ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴԻ ՄԻՋԱՎԱՑՐՈՒՄ

Բ. Մ. ՍՈԴՈՄՈՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Դուրս է բերված ակրիլոնիտրիլի բենզոլի պերօքսիդով հարուցված պոլիմերացման արագության հավասարումը՝

$$W_{\text{պ}} = K_{\text{էք}} [PQ]^{1/2} [M]^n \quad n = 1,0-1,5$$

Պարզված է, որ կարգն ըստ մոնոմերի փոփոխական է: Այն փոփոխվում է հարուցիչի և մոնոմերի կոնցենտրացիաներից կախված: Ստացված են պոլիմերացման կինետիկական պարամետրերը հարուցիչի և մոնոմերի տարբեր կոնցենտրացիան տիրույթներում:

POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN DIMETHYLFORMAMIDE
SOLUTIONS INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE

B. M. SOGHOMONIAN and G. S. SIMONIAN

The equation of the polymerization rate of acrylonitrile (I) initiated by benzoyl peroxide (II) has been derived which is expressed as follows:

$$W = K [II]^{1/2} \cdot [I]^n, \quad \text{where } n = 1.0-1.5$$

and changes depending upon the concentrations of the initiator and the monomer.

The kinetic parameters have been obtained in various concentration intervals of the initiator and the monomer.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Г. С. Симонян, Химия и хим. технология, Межвуз. сб. науч. тр., 2, 50 (1983).
2. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 375 (1968).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
4. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 552—557 (1984 г.)

УДК. 691.32 : 537.533.5

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ ПЕРЛИТОБЕТОНА

А. Г. ЗАКАРЯН, В. Р. ИСРАЕЛЯН и Р. Р. ГРИГОРЯН

Армянский научно-исследовательский институт строительства и архитектуры, Ереван

Поступило 12 IV 1983

Проведено электронно-микроскопическое исследование влияния комплексной добавки смеси унифицированной карбамидной смолы и смолы нейтрализованной воздухововлекающей на формирование структуры цементного камня и перлитобетона.