

21. N. Morita, M. Shimizu, Yakugaku Zasshi, 83, 615 (1963); [[С. А., 59, 15374d (1963)].
 22. С. Г. Ахмедов, Азерб. хим. ж. № 5, 80 (1968).
 23. Г. Б. Оганесян, В. А. Мнацаканян, ХПС, 1977, 215.
 24. W. Herz, P. S. Santhanam, H. Wagner, L. Höber, L. Hörhammer, L. Farkas, Chem. Ber., 103, 1822 (1970).

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 61—63 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.391.31261

ВЛИЯНИЕ АМИНОСПИРТОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННОГО В МАССЕ

Л. Х. СИМОНЯН, Ж. А. ПОГОСОВА и Г. Э. САФАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 1983

Дилатометрические исследования полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии системы перекись бензоила—фенилдиэтанол-амин (ПБ—ФДЭоЛА) [1] привели к следующим результатам: $W_{\text{пол}} \sim [ПБ]^{1/2}[ФДЭоЛА]^{1/2}$, под влиянием ФДЭоЛА распад ПБ значительно больше, чем без амина, амин не меняет механизма квадратичного обрыва цепи, инициирование идет только за счет бимолекулярной реакции ПБ-ФДЭоЛА.

На основании уравнения Флори-Хаггинса, связывающего температуру осаждения полимера с молекулярной массой [2], исследовано молекулярно-массовое распределение полиметилметакрилата (ПММА), полученного в присутствии аминспиртов

$$\frac{1}{T_{\text{см}}} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{b}{M^{0.5}} \right)$$

θ —температура, при которой в данном растворителе осаждается полимер с бесконечной массой, $T_{\text{см}}$ — критическая температура смешения полимера с данной молекулярной массой.

Если $M \rightarrow \infty$, то уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{T_{\text{см}}} = \frac{1}{\theta} \quad \text{или} \quad T_{\text{см}} = \theta$$

Температурное фракционирование ПММА проводили на приборе ТОП-1. В качестве θ -растворителя для ПММА был выбран *n*-бутанол. Для данной системы $\theta = 351 \text{ К}$, $b = 106$, скорость охлаждения — $0,256 \text{ град/мин}$, Концентрации исследуемых растворов $1-4 \cdot 10^{-4} \text{ г/100 мл}$.

Для нахождения $T_{см}$ использовано эмпирическое уравнение, связывающее температуру с ЭДС термопары:

$$T_{см} = a + b \cdot E + cE^2$$

$$a = 82,277337 \cdot 10^{-2}, \quad b = 5,1506198, \quad c = 1,465537 \cdot 10^{-2}$$

На рис. 1 приведены дифференциальные кривые температурного осаждения ПМПА в зависимости от концентрации ФДЭоЛА.

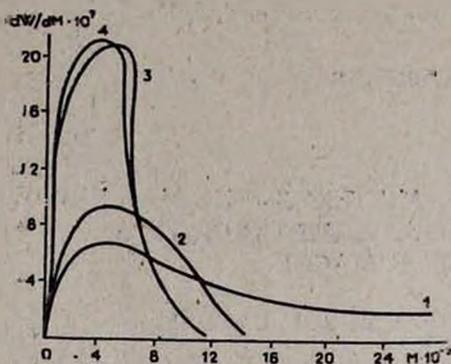


Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР полиметилметакрилата в зависимости от концентрации ФДЭоЛА. [ФДЭоЛА], моль/л: 1 — 0, 2 — 0,00125, 3 — 0,00250, 4 — 0,00500.

Как видно из данных таблицы, ФДЭоЛА более эффективно регулирует среднемассовую и среднечисленную молекулярные массы, чем ЭДЭоЛА. Одновременно наблюдается сужение ММР, параметр Шульца уменьшается от 2,7 до 1.

Таблица
Молекулярные характеристики образцов ПММА в зависимости от условий их получения

	Амин	$[A] \cdot 10^{-2}$ моль/л	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_v \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n} - 1$	$[\eta] 100 \text{ см}^3/г$
азот	ФДЭоЛА	0	9,56	2,60	6,53	2,68	1,50
		1,25	4,80	1,85	4,81	1,58	1,28
		2,50	2,89	1,58	2,1	0,83	0,83
		5,00	2,81	1,38	1,05	1,04	0,58
воздух	ЭДЭоЛА	0,0	9,56	2,60	6,53	2,68	1,50
		6,7	4,73	2,15	4,25	1,20	1,80
		8,9	3,90	2,13	2,72	0,83	0,95
воздух	ФДЭоЛА	0	0,78	0,54	0,789	0,44	0,59
		5	0,69	0,50	0,673	0,27	0,46

Для вычисления констант передачи цепи исследуемых аминов использовано уравнение из [3]:

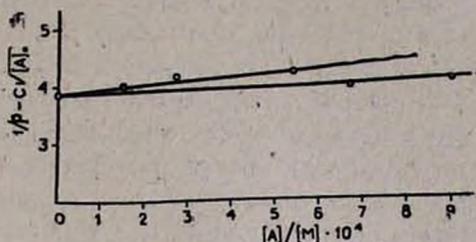
$$\frac{1}{\bar{P}} - C \sqrt{[A]_0} = C_A \frac{[A]}{[M]} + C_X \frac{[X]}{[M]}$$

Графическое решение приведенного уравнения дано на рис. 2. Для ФДЭоЛА $C = 18 \cdot 10^{-2}$, для ЭДЭоЛА $9,7 \cdot 10^{-2}$. Величину среднечисленной степени полимеризации \bar{P} вычисляем из значения среднечисленной молекулярной массы \bar{M} .

Спектроскопические исследования образцов ПММА, полимеризованных в присутствии и без амина, показали, что амин не входит в цепь полимера, в крайнем случае амин может образовать концевую группу.

Все вышесказанное относится к полимеризации ММА в инертной среде. Была проведена также полимеризация ММА в атмосфере воздуха в присутствии и в отсутствие амина. Из таблицы видно, что в этом случае полимеры имеют почти одинаковое молекулярно-массовое распределение.

Рис. 2. Зависимость $\frac{1}{P} - C \sqrt{[A]_0}$ от $\frac{[A]}{[M]}$. 1 — ФДЭоЛА, 2 — ЭДЭоЛА.



Отсюда можно заключить, что кислород воздуха является намного более эффективным передатчиком радикального процесса, и вклад аминов в передачу цепи практически несущественен.

Из всего вышесказанного вытекает, что аминоспирты можно в довольно широком интервале использовать для варьирования молекулярно-массовым распределением ПММА, ФДЭоЛА является более эффективным передатчиком, чем ЭДЭоЛА и что исследованные амины не влияют на структуру и состав макромолекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Бейлерян Ж. А. Погосян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 31, 782 (1978).
2. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y. (1953).
3. X. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 245.

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 63—65 (1985 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91.73+546.57+546.98

О ЗАВИСИМОСТИ АКТИВИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ МЕТАЛЛОВ. I В ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ПАЛЛАДИЯ

Обобщение результатов работ по изучению нанесенных на различные носители палладиевых, палладий-серебряных, палладий-медных и палладий-золотых катализаторов [1—12] показывает, что для каждого носителя существует определенный интервал содержания палладия («область активируемости»), в котором он способен активироваться