

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТ-АКРИЛАТА В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН и В. А. ДАНИЕЛЯН

Ереванский государственный
университет

Поступило 29 XI 1985

Исследовано влияние воды на кинетические и макромолекулярные параметры радикальной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата в метаноле и *n*-бутаноле в гомогенных условиях. Присутствие воды приводит к увеличению как скорости полимеризации, так и характеристической вязкости полученного полимера. Исследованием нестационарной кинетики фотониницированной полимеризации мономера сделан вывод о том, что указанные эффекты обязаны уменьшению константы скорости элементарного акта обрыва цепей вследствие компактизации растущих макрорадикалов под действием воды, а также увеличению вязкости полимеризационной среды, приводящему к затруднению квадратичного обрыва цепей.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 3.

В рамках исследования влияния среды на радикальную полимеризацию полярных виниловых мономеров нами ранее [1] была изучена кинетика полимеризации диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) в метаноле и воднометанольной гомогенных средах. Присутствие воды приводит к увеличению скорости полимеризации за счет увеличения предэкспоненциального множителя эффективной константы скорости реакции при неизменном значении энергии активации процесса.

Целью настоящей работы было изучение влияния воды при полимеризации ДМАЭМ в метанольных, бутанольных, а также соответствующих водно-спиртовых средах в гомогенных условиях на уровне элементарных актов инициирования, роста и обрыва цепей.

Для определения кинетических и энергетических параметров инициирования процесса динитрилом азобисизомасляной кислоты (ДАК) в указанных средах был использован метод ингибирования стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидом. Скорости полимеризации измерялись дилатометрически, а константы скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей были определены изучением нестационарной кинетики методом вращающегося сектора. Пропорциональностью скорости полимеризации квадратному корню концентрации инициатора и интенсивности УФ излучения предварительно была установлена квадратичность реакции обрыва макрорадикалов [2]. Из значений суммарных скоростей полимеризации и инициирования при разных температурах с учетом порядков реакции по мономеру (1,0) и инициатору (0,5) были рассчитаны отношения $K_p/K_0^{1/2}$, приведенные в табл. 1.

Энергетические параметры полимеризации и инициирования в разных средах, рассчитанные по аррениусовским координатам, приведе-

ны в табл. 2. Там же приведены пропорциональные ММ значения $[\eta]$ полимеров, полученных в спиртовой и водно-спиртовой средах, а также значения вязкостей среды.

Таблица 1
Значения отношения $K_p/K_0^{1/2}$ при разных температурах

Среда полимеризации	T, °K				
	313	318	323	328	338
CH ₃ OH	0,079	0,096	0,108	0,146	
CH ₃ OH + H ₂ O (1:1)	0,138	0,168	0,208	0,247	
C ₄ H ₉ OH	108	107		0,134	0,144
C ₄ H ₉ OH + H ₂ O (1:1)	160	0,269		0,207	0,246

Таблица 2

Энергетические и гидродинамические параметры полимеризации ДМАЭМ в разных средах при $[\text{ДМАЭМ}] = 4,5$; $[\text{ДАК}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 8$ моль/л

Среда полимеризации	$E_{эф}$	$A_{эф}$	$E_{н}$	$A_{н}$	$[\eta]$	$\eta_{спз}$	$\eta_{от}$
CH ₃ OH	73,15	$0,72 \cdot 10^9$	117,0	$3,57 \cdot 10^{13}$	1,50	1,53	1,35
CH ₃ OH + H ₂ O (1:1)		$4,71 \cdot 10^9$			2,45	2,36	1,14
C ₄ H ₉ OH	81,51	$4,66 \cdot 10^9$	125,4	$2,6 \cdot 10^{13}$	0,89	1,58	
C ₄ H ₉ OH + H ₂ O (1:1)		$8,01 \cdot 10^9$			1,45	2,48	

В табл. 3 приведены данные нестационарной кинетики фотоиницированной полимеризации ДМАЭМ в разных средах и вычисленные совместным решением $K_p/K_0^{1/2}$ и K_p/K_0 значения констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей.

Таблица 3
Кинетические параметры фотополимеризации ДМАЭМ в разных средах при $[\text{ДМАЭМ}] = 4,5$; $[\text{H}_2\text{O}] = 8$ моль/л, 40°C

Среда полимеризации	$\tau_{ст}, c$	$W_{фп} \cdot 10^3$	$K_p/K_0 \cdot 10^5$	$K_p \cdot 10^{-3}$	$K_0 \cdot 10^{-8}$	$[R]_{ст} \cdot 10^8$
CH ₃ OH	0,25	7,0	0,78	0,78	1,0	2,0
CH ₃ OH + H ₂ O (1:1)	0,55	11,7	2,86	0,65	0,23	3,98
C ₄ H ₉ OH	0,23	4,0	0,407	2,86	7,04	0,31
C ₄ H ₉ OH + H ₂ O (1:1)	0,457	5,5	1,12	2,28	2,04	0,54

На основе данных табл. 2 и 3 можно сделать следующие заключения. Во всех случаях при прочих равных условиях полимеризация в водно-спиртовых средах протекает с большей скоростью, чем в соответствующих спиртах, причем присутствие воды (при неизменных значениях $E_{эф}$ и $E_{н}$) увеличивает молекулярную массу (см. значение $[\eta]$), полученного полимера. Наконец, в случае обоих исследованных спиртов добавление воды лишь немного уменьшает K_p , тогда как K_0 умень-

шається в несколько раз (табл. 3). Эти факты могут быть объяснены затруднением квадратичного обрыва цепей вследствие увеличения вязкости среды (табл. 2). С другой стороны, присутствие θ -растворителя—воды [3] в системе приводит к свертыванию макромолекул в более компактные формы (до порога осаждения полимера в гомогенных условиях), о чем свидетельствует уменьшение характеристической вязкости полимера в среде, нмитирующей условия полимеризации (уменьшение $[\eta]$ от 2,8 в метаноле до 1,3 в водно-метанольной среде) (рис.).

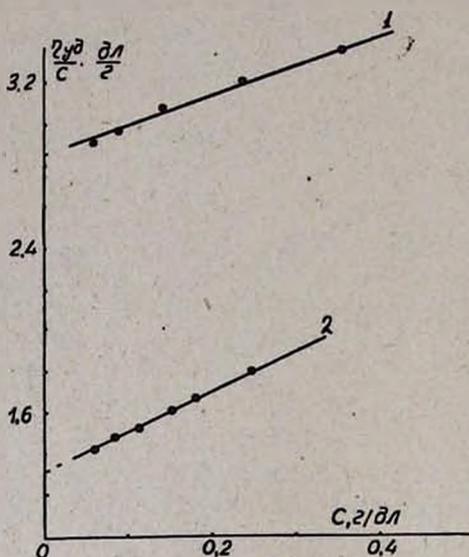


Рис. Зависимость приведенной вязкости образца ПДМАЭМ от концентрации растворов: 1 — в метаноле, 2 — метанол + вода (1:1), $t=20^{\circ}C$.

ՋՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ N,N-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՒԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՆՅՔՆԵՐՈՒՄ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Վ. Հ. ԴԱՆԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրի ազդեցությունը դիմեթիլամինոէթիլմետակրիլատի մեթանոլում և ն-բուտանոլում համոգեն պայմաններում ռադիկալային պոլիմերացման կինետիկական և մակրոմոլեկուլային պարամետրերի վրա: Ցույց է տրված, որ հրկու լուծիչներում էլ ջրի առկայությունը մեծացնում է ինչպես պոլիմերացման արագությունը, այնպես էլ ստացված պոլիմերի բնութագրական մածուցիկությունը: Ոչ ստացիոնար տիրույթում կինետիկայի հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ նշված արդյունքները, հավանաբար, պայմանավորված են շղթայի հատման տարրական ակտի արագության հաստատունի փոքրացմամբ և պոլիմերացման միջավայրի մածուցիկության մեծացմամբ:

THE INFLUENCE OF WATER ON THE RADICAL POLYMERIZATION KINETICS OF N,N-DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE IN ALCOHOLIC SOLUTIONS

R. V. EGHOYAN, V. V. GRIGORIAN and V. H. DANIELIAN

The influence of water on the kinetic and macromolecular parameters of the radical polymerization of dimethylaminoethylmethacrylate in methanol and *n*-butanol under homogeneous conditions has been studied.

It has been shown that in both solutions the presence of water increases the polymerization rate, as well as the characteristic viscosity of the obtained polymer. According to investigations carried out in the region of non-stationary kinetics possibly the mentioned effects are conditioned by a decrease in the rate constant of the chain breaking elementary act and by an increase in the viscosity of polymerisation medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 2, с. 93.
2. Егоян Р. В., Галстян Л. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 520.
3. Егоян Р. В., Григорян В. В., Сафарян Г. Э. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 10, с. 611.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 711—716 (1986 г.)

УДК 641.64.182.4/6

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ, НАСЫЩЕННОМ СТИРОЛОМ

В. Г. БОЯДЖЯН, А. В. ГУКАСЯН и А. А. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1986

С помощью электронно-микроскопических исследований безэмульгаторных латексов, полученных при полимеризации стирола в двухфазной статической системе мономер—водный раствор персульфата калия, установлены два различных по диаметру набора дисперсных частиц полимера. Сделано предположение, что образование мелких частиц обусловлено фазообразованием из низкомолекулярных продуктов радикальных реакций. Для описания процесса фазообразования применена теория критической концентрации мицеллообразования.

Рис. 1, библиографических ссылок 6.

В работах [1, 2] показано, что при полимеризации стирола в статической системе мономер—водный раствор персульфата калия граница раздела фаз становится зоной генерации дисперсной полимерной фазы (ДПФ) [1], а радикальные реакции, протекающие в водной фазе (ВФ), приводят к накоплению в ней низкомолекулярных продуктов [2]. Можно было ожидать, что по истечении определенного времени