

$\gamma$ -ԱՐԻԼ- $\gamma$ -[2-ԱՐԻԼ-5-ՕՔՍՈՊԻՐՐՈԼԻՆԻԼԻԴԵՆ-4] ԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ  
ԵՎ ԿՐՈՏՈՆԱԹԹՎԻ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Վ. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԻԱԼՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ  $\gamma$ -արիլ- $\gamma$ -(2-արիլ-5-օքսոպիրրոլինիլիդեն-4) կարա-  
գաթթվի և կրոտոնաթթվի փոխազդումից քաջախաթթվի անհիդրիդի հետ ստաց-  
վում են լակտոններ, որոնք հանդիսանում են պիրոլիտոքսեպինի ածանցյալներ:

## SYNTHESIS OF $\gamma$ -ARYL- $\gamma$ -[2-ARYL-5-OXOPYRROLINYLIDEN-4]- BUTYRIC AND CROTONIC ACIDS

E. V. SAFARIAN, G. V. GRIGORIAN and S. G. AGHBALIAN

Refluxing of  $\gamma$ -aryl- $\gamma$ -[2-aryl-5-oxopyrrolinyliden-4]butyric and  
crotonic acids with acetic anhydride results lactones, which are pyrrolo-  
olepines derivatives.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1109389 (1983), СССР/Агбалиан С. Г., Сафарян Э. В., Григорян Г. В.—  
Бюлл. изобр., 1984, № 31.
2. Сафарян Э. В., Григорян Г. В., Агбалиан С. Г.— Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 38.
3. Fiesselmann H., Ehmman W.— Chem. Ber., 1958, Bd. 91, № 8, s. 1713.

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 193—197 (1987 г.)

УДК 641.64.182.4/6

## ПОВЕДЕНИЕ РАСТУЩИХ РАДИКАЛОВ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Г. А. МАНУКЯН, В. Г. БОЯДЖЯН, А. А. ОГАНЕСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1986

С помощью электрохимических и оптических измерений исследована кинетика  
выделения полимерной фазы при полимеризации винилацетата в водном растворе пер-  
сульфата калия. Установлено, что интенсивное образование дисперсных частиц по-  
лимера начинается после достижения в системе пересыщения относительно полимер-  
ных молекул. Показана существенная роль концевой винилирующей группы и эфир-  
ных групп в молекуле полимера в ее коллоидном поведении в воде.

Рис. 3, библи. ссылки 11.

Как известно [1—3], полимеризация винилацетата (ВА) в водном  
растворе персульфата калия (ПК) сопровождается образованием дис-  
персной полимерной фазы (ДПФ). В указанных работах исследована  
кинетика полимеризации и определена константа скорости роста цепи  
в начальной гомогенной стадии процесса. В настоящее время в связи с  
возросшей потребностью в монодисперсных латексах особый интерес  
представляет установление механизмов генерации и роста ДПФ.

Кинетика частицеобразования при полимеризации мономеров в водномономерных высокодисперсных системах количественно описывается теорией гомогенной нуклеации зародышей в воде из олигомерных радикалов [4, 5]. Согласно этой теории, олигомерные радикалы представляют из себя микрофазу, но с другой стороны, воду, содержащую полимерные молекулы в молекулярно дисперсном состоянии, можно рассматривать как гомогенный раствор [6, 7] и к нему применять общие законы фазообразования.

Из сказанного следует, что для установления реального механизма образования ДПФ необходимо определить поведение растущих радикалов и полимерных молекул в воде. С этой целью в настоящей работе исследовалось изменение состояния водного раствора ПҚ и ВА по ходу полимеризации при разных начальных концентрациях мономера ( $M$ ).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

О протекании полимеризации и зависимости ее скорости от  $M$  можно судить по изменению емкости двойного электрического слоя платинового электрода, погруженного в среду (рис. 1). Ранее нами было показано, что этот электрохимический параметр очень чувствителен к образованию в воде олигомерных молекул [8]. Как видно из рисунка, полимеризация протекает без индукционного периода, и ранее обнаруженный индукционный период при дилатометрическом измерении скорости полимеризации (10—15 мин [1, 2]), по всей вероятности, связан с малой чувствительностью метода (в [1, 2] диаметр капилляра дилатометра не указан).

На рис. 2 приведены результаты измерения оптической плотности среды по ходу полимеризации ( $\lambda=550$  нм,  $T=50^\circ$ , методика измерения приведена в [8, 9]). Как видно из рисунка, помутнению раствора предшествует индукционный период, длительность которого ( $\tau$ ) находится в обратной зависимости от  $M$  (рис. 3, кр. 1). Полученная зависимость  $\tau$  от  $M$  не отражает зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера в растворе, и поэтому наличие индукционного периода невозможно объяснить только чувствительностью измерительного прибора. В пользу такого вывода говорит и тот факт, что в довольно большом интервале изменения  $M$  (от 2,4 до 0,6%) полимеризация протекает очень быстро с примерно одинаковой скоростью (рис. 2, кр. 1—3).

Кривая 2 рис. 3 соответствует зависимости молекулярной массы ( $MM$ ) полимера от  $M$ .  $MM$  определялись вискозиметрическим методом из раствора ПВА в хлороформе. Полученный результат показывает довольно сильное влияние  $M$  на  $MM$ , что позволяет судить о малой вероятности реакции передачи цепи на мономер. Этот результат согласуется и с численным расчетом с использованием имеющихся в литературе значений констант реакций роста ( $K_p$ ), обрыва ( $K_0$ ) и передачи цепи на мономер ( $K_n$ ): для ВА  $K_0 \approx 10^8$  л/моль·с [10],  $K_p \approx 2 \cdot 10^3$  л/моль·с и  $K_p/K_n \approx 10^4$  [3].

Если исходить из стационарности радикальных реакций, то  $n$  (стационарная концентрация радикалов) будет равна  $10^{-9}$  моль/л; константа термического распада ПК ( $K_1$ ) при  $50^\circ$  равна  $10^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$  [3], и при концентрации ПК, равной  $10^{-2}$  моль/л,

$$\frac{K_{cl}}{K_{пМ}} \approx 1/(0,2 \text{ М}) \approx 17 \quad (1)$$

(растворимость ВА в воде примерно равна 0,3 моль/л [3]). Довольно большие значения ММ, по всей вероятности, связаны с тем обстоятельством, что после выделения полимера из фаз (при 5—10% конверсии) полимеризация протекает по эмульсионному механизму. Из-за малого количества мономера в системе ММ полимеров определялись после 50% конверсии, когда система представляла из себя латекс.

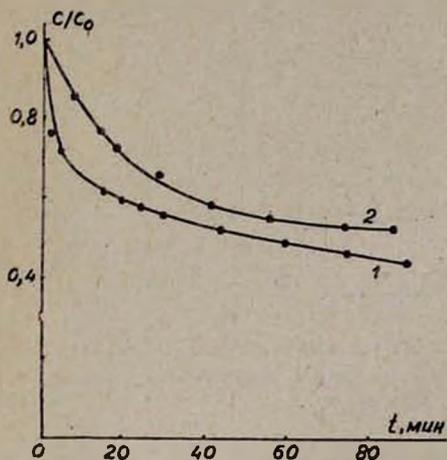


Рис. 1. Изменение относительной емкости двойного электрического слоя платинового электрода ( $C/C_0$ ) во времени ( $t$ ) в водном растворе персульфата калия и ВА.  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $f = 290 \text{ Гц}$ ,  $U_{анн} = 4 \text{ мВ}$ ,  $K_2S_2O_8 = 0,2\%$ , 1— $M = 1,2$ ; 2— $M = 0,1\%$ .

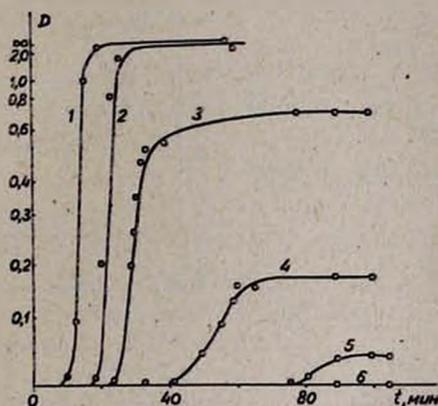


Рис. 2. Изменение оптической плотности водного раствора ВА по ходу полимеризации в воде:  $M = 2,4$  (1),  $1,2$  (2),  $0,6$  (3),  $0,3$  (4),  $0,25$  (5) и  $0,2\%$  (6).

Обратим теперь внимание на то, что при  $M = 0,2\%$  ( $0,023$  моль/л) в среде изменения оптической плотности по ходу полимеризации не происходит (время наблюдения 3 ч).

При  $M = 0,023$  моль/л число мономерных звеньев ( $m$ ) в растущем радикале за время его жизни ( $t_0$ ) может достичь примерно 46:

$$m = K_p M t_0 \approx 46; \quad t_0 = 1/(K_0 K_1 I)^{0,5} \approx 1 \text{ с} \quad (2)$$

Чтобы найти мольную концентрацию полимерных молекул ( $\bar{p}$ ) после 3 ч полимеризации, необходимо интегрировать уравнение скорости расхода мономера:

$$\frac{-d(M-x)}{dt} = K_p (K_1 I / K_0)^{0,5} (M-x), \quad (3)$$

где  $(M - x)$  — концентрация мономера в данный момент времени. С пренебрежением расхода ПК интегрирование уравнения (3) и численный расчет дают следующие результаты: за  $10^4$  с  $(M - x) = 0,019$  моль/л,  $\bar{p} = x/t \approx 10^{-4}$  моль/л ( $t$  за это время уменьшается от 46 до 39).

Поливинилацетат практически не растворим в воде и, если при  $\bar{p} = 10^{-4}$  моль/л и  $t = 46$  полимер не выделяется из ВФ, можно думать о существенной роли концевых  $SO_4^-$ -ионных групп на поведение растущих радикалов и полимерных молекул в воде.

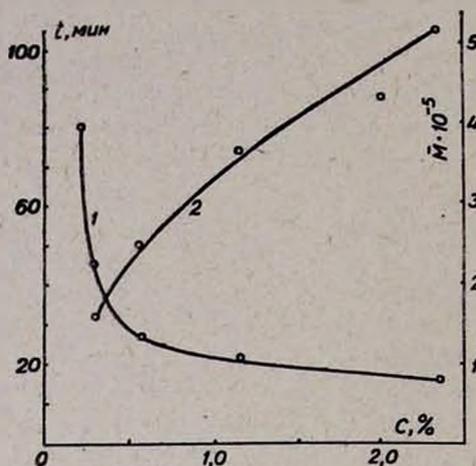


Рис. 3. 1 — Зависимость длительности индукционного периода ( $\tau$ ) помутнения ВФ от концентрации  $M$  в водном растворе персульфата калия. 2 — зависимость  $MM$  от  $M$ .

Можно полагать, что растущие радикалы по ходу роста успевают свернуться в глобулы, агрегация которых связана с преодолением определенного потенциального барьера и не может протекать наподобие мицеллообразования. В пользу этого говорит тот факт, что боковые полярные ацетатные группы сильно снижают дифильность растущих радикалов [11].

Полученные результаты дают основание считать, что движущей силой образования ДПФ является пересыщение среды относительно глобул полимера. Энергетический барьер фазообразования и тем самым величина пересыщения и продолжительность индукционного периода в данном случае связаны с большой отрицательной энтропией смешения полимерных молекул и снижением энтропии из-за деформации глобул при их столкновении друг с другом.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԱՃՈՂ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ  
ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՑՈՒՄ

Գ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Վ. Գ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ, Ա. Ա. ՉՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Էլեկտրաքիմիական և օպտիկական չափումների միջոցով ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթում վինիլացետատի պոլիմերման ժամանակ պոլիմերային ֆազի անջատման կինետիկան: Հաստատված է, որ ինտենսիվ ֆազազոյացումը սկսվում է, երբ պոլիմերային մոլեկուլների նկատմամբ սիստեմը դառնում է գերհագեցած: Ցույց է տրված ժայռային հարուցիչ և եթերային խմբերի վճռորոշ ազդեցությունը ջրային լուծույթում պոլիմերային մոլեկուլի վարքի վրա:

THE BEHAVIOUR OF THE GROWING RADICALS OF VINYL  
ACETATE IN AQUEOUS POTASSIUM PERSULPHATE SOLUTIONS

G. A. MANUKIAN, V. G. BOYAJIAN, A. A. HOVHANNESIAN  
and S. G. MATSOYAN

The kinetics of the polymer separation phase in an aqueous solution of potassium persulphate during the polymerization of vinyl acetate has been investigated by electrochemical and optical measurements. It has been established that an intensive formation of polymer disperse particles begins after attaining an oversaturation in the system in relation to polymer molecules. The significant role of the terminal initiating group and that of the etherial ones in polymer molecules in their colloidal behaviour in water has been designated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Napper D. H., Alexander A. E. — J. Polymer Sci., 1962, v. 61, p. 127.
2. Napper D. H., Parts A. G. — J. Polymer Sci., 1962, v. 61, p. 113.
3. Полимеризация виниловых мономеров./Под ред. Д. Хэма. — М., Химия, 1973, 312 с.
4. Fut R. M., Tsai Ch. H. — J. Polymer Sci., 1970. pt. B, vol. 8, № 10, p. 703.
5. Hangen F. K., Ugelstad J. — J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1978 vol. 16, № 8, p. 1953.
6. Моравец Г. — Макромолекулы в растворе. М., Мир, 1967, 398 с.
7. Фролов Ю. Г. — Курс коллоидной химии. М., Химия, 1982, 400 с.
8. Оганесян А. А., Бояджян В. Г., Гукасян А. В., Мацоян С. Г., Грицкова И. А. — Праведников А. Н. — ДАН СССР, 1985, т. 281, № 5, с. 1146.
9. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Бояджян В. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 222—225.
10. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, 300 с.
11. Адамсон А. — Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, 402 с.