

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1986

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64;

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ

Григорян В. В., Егоян Р. В.

В наших предыдущих работах [1, 2] была описана свободнорадикальная полимеризация N,N-диметиламиноэтилметакрилата (I) в разных водно-органических бинарных растворителях. Общей закономерностью для полученных систем являлось монотонное увеличение скорости полимеризации и молекулярных масс полученных полимеров с увеличением концентрационной доли воды при прочих равных условиях.

Указанные эффекты были приписаны как электростатическим, так и конформационным факторам, а именно компактизации макрорадикалов роста под действием воды с уменьшением в первую очередь элементарной константы обрыва цепей k_o [1, 2]. Подобное изменение кинетических констант ранее было описано в работе [3] на примере полимеризации аналога рассмотренного мономера хлоргидрата диметиламиноэтилметакрилата. Этот результат был приписан вероятности диссоциации мономера и центров роста в водно-органических средах с возбуждением электростатических эффектов, в первую очередь предположительно приводящих к уменьшению k_o .

Более поздние работы [4, 5] показали на отсутствие чувствительности мономеров этого класса к pH и ионной силе раствора.

Описанная независимость кинетики процесса от электрохимических параметров среды объясняется образованием внутримолекулярных ассоциативных структур и устойчивых, не способных к диссоциации ионных пар на концевых звеньях макрорадикалов [6].

Наши опыты показали независимость кинетики полимеризации I в водно-органических средах при вариации ионной силы и pH раствора добавлением NaCl, NaOH и HCl.

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики полимеризации соединения I в полярных растворителях ДМФА, формамиде (ФА) и их смесях с водой в гомогенных условиях. В обоих растворителях скорость полимеризации мономера I в интервале температур 40–60° при инициировании ДАК увеличивается симбатно концентрации добавленной воды. Последняя в исследованном интервале температур является плохим растворителем для указанного соединения. Однако до концентрационного порога осаждения полимера водой (13,5 моль/л) реакционная среда сохраняет гомогенность.

На рис. 1 приведены зависимости скоростей полимеризации от концентрации воды при 50°. Как в отсутствие воды, так и в присутствии ее порядки скоростей полимеризации по концентрации мономера – 1, по концентрации инициатора – 0,5.

Исследовались кинетические и энергетические константы полимеризации и инициирования (табл. 1) как в ДМФА и ФА, так и в смесях с

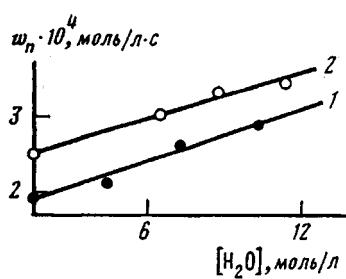


Рис. 1

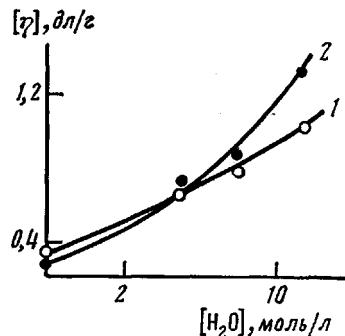


Рис. 2

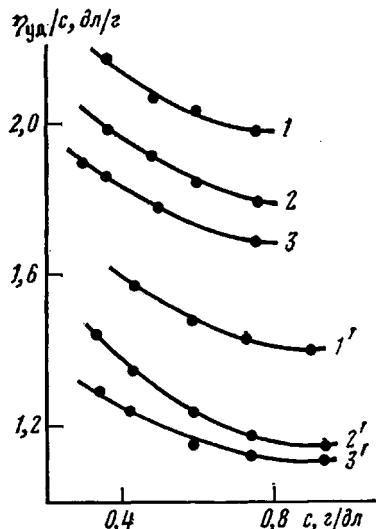


Рис. 3

водой при одной заданной концентрации последней. Анализ аррениусовских параметров полимеризации и инициирования показывает, что при практической независимости энергии активации этих процессов от присутствия воды, увеличение скоростей полимеризации и инициирования в смешанных растворителях обусловлено только увеличением значений предэкспоненциальных множителей. Это обстоятельство дает основание для объяснения наблюдавшихся энтропийными факторами.

Наблюдаемое увеличение скоростей полимеризации соединения I в присутствии воды с учетом данных работ [1–3] можно связать с предполагаемым уменьшением константы скорости обрыва макрорадикалов. Для подтверждения этого определяли элементарные константы k_p и k_o изучением нестационарной кинетики процесса методом врачающегося сектора. Из данных фотополимеризации при инициировании прерывистым светом были рассчитаны отношения k_p/k_o по уравнению $k_p/k_o = 2\tau_{ct,n}/[M]$. Экспериментальные и рассчитанные данные приведены в табл. 2.

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что присутствие воды уменьшает значение k_p в ДМФА лишь в 1,1, а в ФА в 1,4 раза, тогда как k_o уменьшается соответственно в 3,6 и 2,1 раза, что свидетельствует о преимущественном уменьшении константы скорости обрыва цепи при добавлении к раствору мономера воды. Это должно приводить также к увеличению молекулярной массы полимера, полученного в присутствии воды, что и наблюдалось экспериментально. Зависимости $[\eta]$

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации полимера I от концентрации воды при $[I]=4,5$; $[ДАК]=1,5$ моль/л в ДМФА (1) и в ФА (2); 50°

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости полимера I от концентрации воды в ацетоне в ДМФА (1) и в ФА (2); 20°

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полимера I от концентрации при 20 (1, 1'), 40 (2, 2') и 50° (3, 3') в смесях ФА: $H_2O=1:3,4$ по объему (1–3) и в ДМФА: $H_2O=1:1,7$ по объему (1'–3')

Таблица 1

Энергетические данные полимеризации и инициирования
($[I]=4,5$; $[ДАК]=1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Среда полимеризации	H_2O , моль/л	$E_{\text{эф}}$, кДж/моль	$A_{\text{эф}} \cdot 10^{-1}$	E_i , кДж/моль	$A_i \cdot 10^{-13}$
ДМФА	0	$67,2 \pm 6,3$	2,24	$124,74 \pm 2,1$	39,9
ДМФА + H_2O	12,0		3,53	$128,94 \pm 4,2$	21,5
ФА	0	$69,3 \pm 2,94$	8,12	$115,5 \pm 4,2$	0,92
ФА + H_2O	10,0		9,97	$123,9 \pm 4,2$	32,3

мономера I от содержания воды в полимеризационной системе приведены для обоих растворителей на рис. 2.

Наконец, искривление зависимостей $\eta_{sp}/c = f(\bar{c})$, приведенных на рис. 3, показывает, что полимер I в растворенных водно-органических средах ведет себя как полиэлектролит.

Таким образом, наблюдаемые кинетические эффекты, кроме конформационных, могут быть также следствием электростатических факторов.

Таблица 2

Кинетические параметры и константы скоростей элементарных актов фотополимеризации соединения I в разных средах
($[I]=4,5$ моль/л; 40°)

Среда	$w_n \cdot 10\%$	τ_c	$k_p/k_o^{1/2}$	$k_p/k_o \cdot 10^6$	$k_p \cdot 10^{-3}$	$k_o \cdot 10^{-7}$ л/моль·с	$[R]_{ct} \cdot 10^8$ моль/л
			$(\text{л}/\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$				
ДМФА	0,74	0,4	0,16	1,30	1,95	15,1	0,84
ДМФА + H_2O	1,10	0,89	0,28	4,35	1,80	4,14	1,35
ФА	0,84	0,912	0,27	3,40	2,17	6,40	3,36
ФА+ H_2O	1,60	0,708	0,27	5,03	1,52	3,03	10,5

По совокупности приведенных результатов и рассуждений можно прийти к заключению о том, что добавление воды при радикальной полимеризации соединения I в ДМФА и ФА приводит к увеличению скорости процесса и молекулярной массы полученного полимера вследствие уменьшения элементарной константы скорости обрыва цепей. Это уменьшение обусловлено затруднением обрыва цепей в результате их компактизации под действием плохого растворителя воды [1, 2], а также отталкиванием одноименно заряженных концевых мономерных звеньев макрорадикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоян Р. В., Галстян Л. М., Бейлерян Н. М. Арм. хим. журн., 1979, т. 32, № 7, с. 520.
2. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. Арм. хим. журн., 1982, т. 35, № 9, с. 570.
3. Сущенко Г. С., Абаякимов Э. И., Маркман А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 12, с. 898.
4. Топчиев Д. А., Курилова А. И., Карапутадзе Т. М., Мкртчян Л. А., Кабанов В. А. В кн.: Тез. докл. Междунар. симпз. по макромолек. химии. Мадрид, 1973, № 1-8, с. 23.
5. Мартыненко А. И., Рузиев Р. Р., Нечаева А. В., Джалилов А. Т., Топчиев Д. А., Кабанов В. А. Узб. хим. журн., 1979, № 2, с. 59.
6. Мартыненко А. И., Кралишин А. М., Зезин А. Б., Топчиев Д. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 580.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
18.VII.1985