

**О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АКТЫ  
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА  
В МЕТАНОЛЕ**

Егоян Р. В., Григорян В. В., Симонян Л. Х.

Особенности формирования макромолекул по свободно-радикальному механизму, в первую очередь бимолекулярный обрыв макрорадикалов, приводят к необходимости учета влияния среды на их конформационное состояние, которым обусловлены скорости элементарных актов образования полимерных цепей. Механизм этого влияния зависит от вероятности взаимной диффузии мономерных молекул и макрорадикалов, а также от встречи макрорадикалов друг с другом и от степени их свертывания в клубок. При этом ощутимого влияния среды надо ожидать при радикальной полимеризации в смешанных средах растворитель — осадитель, где в зависимости от отношения концентраций компонентов среды до порога осаждения полимера в гомогенных условиях можно варьировать степень компактности клубков растущих цепей.

Ранее проведенные исследования [1] привели к выводу о том, что при радикальной полимеризации винилацетата (ВА) в гомогенных водно-метанольных растворах скорость процесса и средние ММ полученных полимеров характеризуются более высокими значениями, чем при полимеризации в аналогичных условиях в индивидуальном растворителе — метаноле. Наблюдаемые эффекты объясняли тем, что будучи осадителем для

Таблица 1

**Кинетические параметры и константы скоростей элементарных актов  
фотополимеризации ВА в метаноле и водно-метанольной смеси  
([ВА]=6,7 моль/л, [H<sub>2</sub>O]=6,3 моль/л)**

T°	Среда	$\tau_{ст}$ , с	$k_p/k_0^{1/2}$	$(k_p/k_0) \cdot 10^5$	$k_p \cdot 10^{-3}$ , л/моль·с	$k_0 \cdot 10^{-6}$ , л/моль·с
40	CH <sub>3</sub> OH	0,40	0,21	0,88	4,97	5,60
	CH <sub>3</sub> OH+H <sub>2</sub> O	0,73	0,30	1,93	4,67	2,42
45	CH <sub>3</sub> OH	0,47	0,29	1,20	7,50	6,25
	CH <sub>3</sub> OH+H <sub>2</sub> O	0,95	0,44	2,72	7,28	2,67
50	CH <sub>3</sub> OH	0,56	0,42	1,61	11,2	6,96
	CH <sub>3</sub> OH+H <sub>2</sub> O	1,00	0,52	2,98	8,92	2,99
55	CH <sub>3</sub> OH	0,60	0,61	2,24	16,6	7,41
	CH <sub>3</sub> OH+H <sub>2</sub> O	1,10	0,76	4,26	13,55	3,18

*Примечание.* Значения отношения  $k_p/k_0$  при разных температурах в метаноле и водно-метанольной среде рассчитаны на основе эффективных скоростей полимеризации и скоростей акта инициирования.

образованного в процессе ПВА вода сворачивает макромолекулярные клубки последнего с последующим эффектом компактизации макрорадикалов и стерическим затруднением обрыва цепей, приводящим к увеличению как скорости процесса, так и материальной длины макромолекул.

Дополнительную информацию о механизме влияния среды могли бы дать значения энергии активации элементарных актов роста и обрыва цепей, а также определение размеров макромолекулярных клубков в метаноле и водно-метанольных гомогенных средах. Энергетические и стерические параметры процесса определяли исследованием нестационарной кинетики полимеризации ВА в указанных средах методом врачающегося сектора. Продолжительность жизни макрорадикалов  $\tau_{ст}$  была определена сопоставлением экспериментальных данных в координатах  $w_{непр}/w_{непр} =$

Таблица 2

Энергии активации и предэкспоненциальные множители актов роста и обрыва цепи при полимеризации ВА в метанольной и водно-метанольной средах

Среда полимеризации	$E_p$ , кДж/моль	$A_p \cdot 10^{-16}$	$E_o$ , кДж/моль	$A_o \cdot 10^{-14}$
Метанол	58,57	2,15	16,73	11,8
Метанол – вода	58,57	1,5	16,61	4,58

$=f(\lg T)$  при фотохимической полимеризации ВА с теоретической кривой зависимости  $w_{\text{преп}}/w_{\text{непр}}=f(\lg T/\tau)$ . Измерения проводили при температурах 40, 45, 50 и 55°. Отношение  $k_p/k_o$  рассчитано по уравнению  $k_p/k_o = (2\tau_{\text{ст}} w_{\text{непр}})/[M]$ . Константы скоростей элементарных актов  $k_p$  и  $k_o$  определяли совместным решением отношений  $k_p/k_o^{h^*}$  и  $k_p/k_o$ . Результаты измерений приведены в табл. 1.

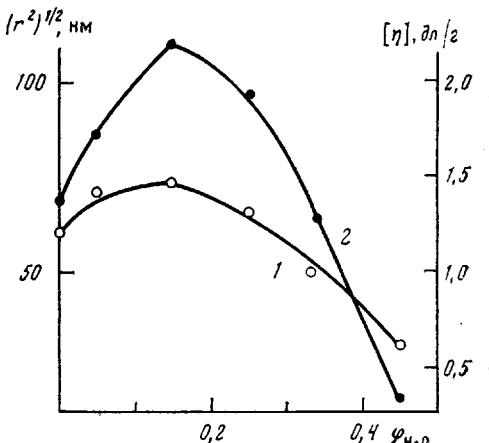
Из значений  $k_p$  и  $k_o$  при разных температурах в аррениусовских координатах были рассчитаны энергии активации и предэкспоненциальные множители для элементарных актов роста и обрыва цепи в метанольной и водно-метанольной средах (табл. 2).

Как видно из табличных данных, в исследованном интервале температур  $k_p$  и  $k_o$  монотонно увеличиваются с повышением температуры как в метаноле, так и в водно-метанольной среде, однако этот эффект более ощутим для  $k_p$ , чем для  $k_o$ . При этом характерно, что присутствие воды приводит к уменьшению  $k_o$  более чем в 2 раза, лишь незначительно уменьшая  $k_p$ .

Следовательно, при практически неизменных значениях энергий активации и близких значениях  $A_p$  в обеих средах отчетливо выделяется уменьшение  $A_o$  в 2,5 раза при замене метанола на смесь последнего с водой. Наблюдаемые эффекты в смешанных растворителях можно приписать компактизации макрорадикалов под действием воды, вследствие чего затрудняется квадратичный обрыв цепей.

Одним из доказательств этого предположения служит то, что в смеси метанол – вода характеристическая вязкость полимера ниже, чем в чистом метаноле, что наблюдали также и ранее [1]. Так, при изменении объемной доли воды в смеси от 0 до 0,36  $[\eta]$  полимера уменьшается от 1,36 до 0,30 с явным максимумом при объемной доле воды 0,15. Прохождение значений  $[\eta]$  через максимум, вероятно, связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия ПВА со средой вследствие избирательной адсорбции одного из компонентов смешанного растворителя, в данном случае, воды для малых ее количеств. И только при объемной доле воды выше 0,25 преобладает эффект свертывания клубков ПВА под действием осадителя – воды, т. е. коэффициент избирательной адсорбции меняет знак [2], что приводит к резкому уменьшению  $[\eta]$ .

Более прямым доказательством служат результаты изучения рассеяния света растворами ПВА в метаноле и смесях метанол – вода для образца полимера с  $\bar{M}_v=1,1 \cdot 10^6$ . Средние радиусы инерции кубиков  $(r^2)^{1/2}$  в этих



Зависимость значений средних радиусов инерции полимерных клубков  $(r^2)^{1/2}$  (1) и  $[\eta]$  (2) от объемной доли воды  $\varphi_{H_2O}$  в бинарной смеси метанол – вода

средах были рассчитаны двойной экстраполяцией по Зимму из соотношения

$$\frac{r^2}{\lambda^2} = \frac{3S_0}{A_0 16\pi^2}$$

На рисунке приведена зависимость  $(r^2)^{1/2}$  от объемной доли воды в смеси, которая меняется почти симбатно изменению характеристической вязкости.

Кинетические измерения проводили дилатометрически. Очистка реагентов описана в работе [3]. В качестве ингибитора применяли иминоксильный стабильный свободный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиипиридин-1-оксил. Продолжительность жизни макрорадикалов была определена методом врачающегося сектора. Применимость этого метода оправдана пропорциональностью  $\omega_{\text{пол}} \sim [\text{In}]^{1/2}$  [4].

Измерения вязкости растворов полимеров проводили в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при 25°.  $M_w$  ПВА была определена в метаноле, а размеры полимерных клубков в метаполе и водно-метанольной смеси при комнатной температуре — измерением концентрационно-угловой зависимости светорассеяния разбавленных растворов на фотогониодиффузометре «Fica-43000» при неполяризованном монохроматическом свете с длиной волны 546 нм. Обеспыливание растворителей и растворов проводили согласно работе [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Егоян Р. В. Дис.... канд. хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1975. 52 с.
2. Zivnu A., Pouchy J., Solc K. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1973. V. 32. P. 2753.
3. Бейлерян Н. М., Мхитарян С. Л., Чалтыкян О. А. // Арм. хим. журн. 1974. Т. 25. № 7. С. 568.
4. Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Постолакян С. С., Мармарян Г. А. // Арм. хим. журн. 1974. Т. 27. № 5. С. 368.
5. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. С. 86.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
17.XII.1986

УДК 541.64:678.664

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИЗА КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ НА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Умерзакова М. Б.

Взаимодействие ароматических диаминов с диангидридами алициклических тетракарбоновых кислот в крезольной среде, содержащей кислоты Льюиса, является сложным процессом, состоящим из двух последовательно-параллельных реакций — ацилирования и имидизации.

Исследование кинетики на соединениях, моделирующих диангидриду и диаминную компоненты, показало [1, 2], что хлорное олово значительно ускоряет процесс полиацилирования и существенно не влияет на процесс имидизации.

В настоящей работе на основе анализа полученных ранее кинетических данных с привлечением новых результатов по исследованию процессов парной ассоциации  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{TiCl}_4$  с фенолом, амином, а также их тройных комплексных соединений методом ПМР-, ИК-спектроскопии и криометрического титрования рассмотрены каталитические аспекты механизма реакции одностадийного высокотемпературного полиацилирования.