

ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕКИСЬ—АМИННЫХ СИСТЕМ КАК ИНИЦИАТОРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

III. ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА — ТРИЭТАНОЛАМИН

С. Л. МХИТАРЯН, О. А. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 V 1967

При иницировании полимеризации винилацетата в концентрированном метанольном растворе системой перекись бензоила (ПБ)—триэтанолламин (ТЭА) в зависимости от соотношения концентраций компонентов инициатора изменяется вид зависимости скорости полимеризации от этих концентраций, т. е. изменяется механизм обрыва полимерных цепей. При $\frac{(A)_0}{(P)_0} < 1$ относительная скорость полимеризации пропорциональна квадратному корню от произведения концентраций $(A)_0 \cdot (P)_0$, то есть имеет место преимущественно квадратичный обрыв полимерных цепей путем столкновения макрорадикалов. При $\frac{(A)_0}{(P)_0} > 1$ относительная скорость полимеризации является линейной функцией от произведения начальных концентраций компонентов инициатора $(A)_0 \cdot (P)_0$, т. е. имеет место изменение механизма обрыва цепей. Обрыв цепей осуществляется молекулами возникшего в ходе реакции ингибитора.

Рис. 4, библиографические ссылки 2.

В предыдущем сообщении этой серии [1] было показано, что при полимеризации винилацетата в концентрированном метанольном растворе иницированной системой ПБ—ТЭА при соотношении молярных концентраций $[ТЭА] : [ПБ] \geq 1$, полимеризация протекает с равномерной во времени скоростью. Кроме того, было показано, что продукты или один из продуктов взаимодействия ПБ с триэтанолламином является ингибитором полимеризации. Если, действительно, по ходу реакции между ПБ и ТЭА образуется ингибитор полимеризации, то следовало ожидать изменения вида зависимости скорости полимеризации от концентраций компонентов инициатора полимеризации. Этому вопросу и посвящена настоящая статья.

Экспериментальная часть

За ходом полимеризации во времени следили по убыли концентрации винилацетата. Определяли скорость полимеризации при постоянных начальных концентрациях одного из компонентов инициатора и варьировании начальной концентрации другого компонента.

Начальная концентрация мономера во всех опытах одна и та же (220 мл ВА и 63,3 мл метанола, что соответствует 80% вес. ВА и 20% вес. метанола). Температура полимеризации 57°.

На рисунке 1 приведен график зависимости скорости полимеризации (в стационарном периоде) в процентах за час от начальной концентрации перекиси бензоила при постоянной начальной концентрации триэтаноламина, равной 0,0176 моль/л. Как видно из графика, при преобладании количества амина над количеством перекиси скорость полимеризации является линейной функцией от начальной концентрации последней.

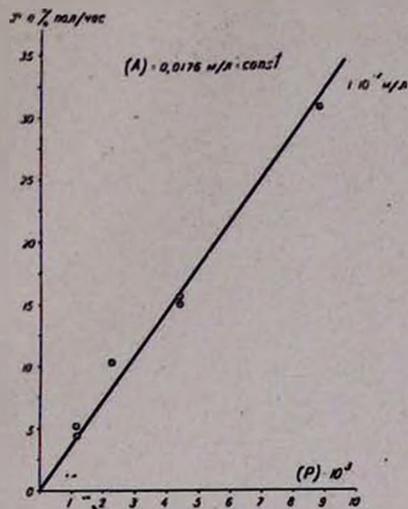


Рис. 1.

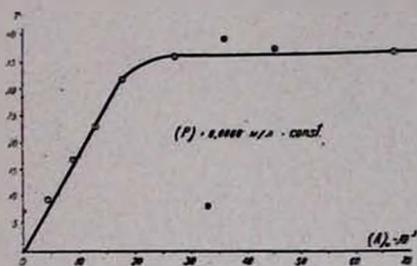


Рис. 2.

На рисунке 2 приведен график зависимости скорости полимеризации от начальной концентрации триэтаноламина при постоянной концентрации перекиси бензоила, равной 0,0088 моль/л. Эта зависимость имеет несколько сложный вид. При начальных концентрациях триэтаноламина, приближающихся к начальным концентрациям ПБ (0,0088), скорость полимеризации приближается к линейной функции от $(A)_0$. При $(A)_0$ больше 0,0176 моль/л скорость полимеризации становится независимой от начальной концентрации аминспирта. При равных, но переменных начальных концентрациях $(A)_0 = (P)_0$ (рис. 3), линейной функцией от произведения $(A)_0 \cdot (P)_0$ является скорость полимеризации (r) (кривая 1, рис. 3), но не квадрат скорости (r^2) (кривая 2, рис. 3).

На рисунке 4 изображена зависимость скорости полимеризации от произведения концентраций компонентов инициатора в том случае, когда начальная концентрация ПБ больше, чем начальная концентрация триэтаноламина, но отношение их постоянно: $\frac{(P)_0}{(A)_0} = \text{const} = 1,7$.

Как явствует из графика, в этом случае прямолинейной функцией от произведения $(A)_0 \cdot (P)_0$ является квадрат скорости полимеризации (кривая 1, рис. 4), а не сама скорость (кривая 2, рис. 4).

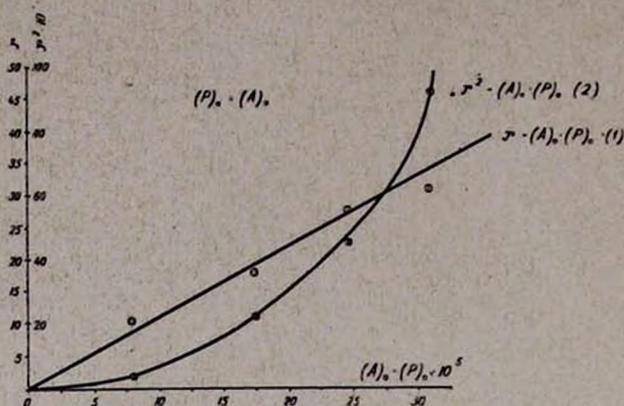


Рис. 3.

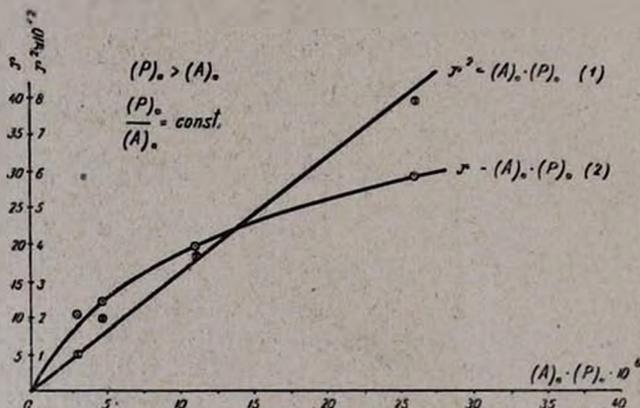


Рис. 4.

Обсуждение результатов

Из полученных результатов следует, что при избытке перекиси над триэтаноломином имеется квадратичная зависимость от произведения концентраций компонентов инициатора, а при $(A)_0 = (P)_0$ — линейная зависимость. При большом избытке триэтаноломина над перекисью скорость полимеризации становится независимой от концентрации аминоспирта. В последнем случае, как было отмечено в предыдущем сообщении [1], предельная глубина полимеризации падает при повышении начальной концентрации триэтаноломина. Линейный обрыв реакционной цепи может быть осуществлен молекулой ингибитора, возникающего по ходу реакции между ПБ и триэтаноломином. Ингибитор может обрывать цепи как последней реакции (ПБ—ТЭА), так и реакции полимеризации (полимерные цепи). Как показало исследование кинетики реакции ПБ—триэтаноломин в различных растворителях (в отсутствии мономера), выполненное в нашей лаборатории, предельная глубина этой реакции не превышает 76—78%.

Обозначим молекулу возникающего ингибитора через Q . В стационарном периоде при обрыве полимеризационной цепи макрорадикалами путем их рекомбинации или диспропорционирования в простейшем случае стационарная концентрация свободных радикалов $n_{ст}$ выражается уравнением:

$$n_{ст} = \sqrt{\frac{k_i}{k_0} (A)_0 (P)_0}, \quad (1)$$

где $(A)_0$ и $(P)_0$ — начальные концентрации триэтанолamina и перекиси бензоила, соответственно, k_i — константа скорости иницирования, а k_0 — константа скорости обрыва.

При обрыве полимерных цепей молекулами ингибитора уравнение (1) переходит во (2)

$$n_{ст} = \frac{k_i}{k_0} \cdot \frac{(A)_0 (P)_0}{Q}. \quad (2)$$

В первом случае (при квадратичном обрыве цепи) для относительной скорости полимеризации получается выражение:

$$r^2 = k_p \frac{2k_i}{k_0} \cdot (A)_0 (P)_0. \quad (3)$$

а во втором (или линейном обрыве цепи) —

$$r = k_p \frac{k_i}{k_0} \frac{(A)_0 (P)_0}{(Q)}. \quad (4)$$

В (3) и (4) k_p — константа скорости роста цепи.

В наших опытах первый случай осуществляется при начальных концентрациях перекиси $(P)_0$ больших, чем начальные концентрации триэтанолamina, т. е. при $\frac{(A)_0}{(P)_0} < 1$. Это означает, что стационарная концентрация ингибитора чрезвычайно мала и квадратичный обрыв цепей макрорадикалами превалирует (и имеет место самоускорение при глубокой полимеризации) (см. рис. 4).

Второй случай осуществляется при $\frac{(A)_0}{(P)_0} \gg 1$ (см. рис. 1, 2 и, особенно, 3). В этом случае стационарная концентрация ингибитора (Q) настолько велика, что имеет место преимущественно линейный обрыв полимерных цепей путем столкновения макрорадикалов с молекулами ингибитора (и отсутствует самоускорение при глубокой полимеризации). Вывод уравнения зависимости стационарной концентрации ингибитора (Q) от концентраций компонентов пока невозможен, поскольку нам еще неизвестна природа ингибитора и механизм его образования и гибели. Однако, данные, изображенные на рисунке 2, подсказывают, что выражение это должно иметь вид:

$$(Q) = a + b(A)_0, \quad (5)$$

так как при таком виде и при больших значениях $(A)_0$ скорость полимеризации станет независимой от концентрации триэтанолamina (и предельная глубина полимеризации снизится вследствие повышения стационарной концентрации ингибитора (Q)).

ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԱՄԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՈՐՊԵՍ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ
ՀԱՐՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. ՇՂՔԱՅԻ ՀԱՏՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻՉՄԻ ՓՈՓՈԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԵՆԼԱՑԵՏԱՅԻ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԲԵՆԶՈՒՊԵՐՕՔՍԻԴ-ՏՐԻԷՔԱՆՈԼԱՄԻՆՈՎ ՀԱՐՈՒՑԵԼԻՍ

Ս. Լ. ՄԵԻՔԱՐՅԱՆ, Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մեթանոլի խիտ լուծույթներում վինիլացետատի պոլիմերացման արագության կախումը հարուցող սիստեմի՝ բենզոլպերօքսիդի և տրիէթանոլամինի ելային կոնցենտրացիաներից: Ցույց է տրված, որ այդ կախման բնույթը փոփոխվում է $[A]_0/[P]_0$ հարաբերության փոփոխությանը զուգահեռ: Եթե $[A]_0/[P]_0 < 1$ պոլիմերման հարաբերական արագությունը ուղիղ համեմատական է $[(A)_0/(P)_0]^{1/2}$ մեծությանը, երբ $[A]_0/[P]_0 \gg 1$, ապա պոլիմերացման հարաբերական արագությունը ուղիղ համեմատական է $(A)_0/(P)_0$ արտադրյալին: Ենթադրվում է, որ հատման ակտին մասնակցում է պրոցեսի ընթացքում գոյացած ինչ որ մի նյութ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 375 (1968).