

УДК 541.127+542.952.6+678.744.422

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АМИНОСПИРТОВ И АМИНОВ НА КИНЕТИКУ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

### II. О ВЛИЯНИИ ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ И ОТСУТСТВИИ МЕТАНОЛА

О. А. ЧАЛТЫКЯН, Р. Г. МЕЛКОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 1969

Изучено влияние диэтиламиноэтанола (ДЭАЭ) на кинетику фотополимеризации винилацетата (ВА) в отсутствии и присутствии метанола в интервале температур 25—40°. Установлено, что механизм действия диэтиламиноэтанола в присутствии и отсутствии метанола различен. В присутствии метанола скорость фотополимеризации винилацетата первого порядка по диэтиламиноэтанола, однако в отсутствии первого наблюдается некая концентрация насыщения, зависящая от температуры. Диэтиламиноэтанол влияет не только на скорость фотополимеризации винилацетата, но также на среднюю степень полимеризации. Зависимость константы передачи цепи диэтиламиноэтанола в присутствии и отсутствии метанола от температуры выражается почти одним и тем же уравнением:

$$k_{\text{передачи}}(\text{ДЭАЭ} + \text{MeOH}) = 5,3 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 2.

В первом сообщении [1] было показано, что при фотополимеризации винилацетата триэтанолламин играет двойную роль: увеличивает скорость фотополимеризации и обрывает растущие полимерные цепи. Интересно было систематически изучить влияние аминов, отличающихся друг от друга числом спиртовых групп. В данной работе исследовано влияние диэтиламиноэтанола (ДЭАЭ), который отличается от триэтанолламина не только числом ОН-групп в молекуле, но и растворимостью в винилацетате. Хорошая растворимость позволила изучить его влияние в отсутствии и присутствии метанола.

### Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ, методика проведения опытов, определения скорости ( $W$ ), средней степени полимеризации ( $\bar{P}$ ) и коэффициента передачи цепи ( $C_{\text{ДЭАЭ}}$ ) описаны в работе [1].

### Полученные результаты

*А — в отсутствии метанола.* Зависимость скорости фотополимеризации винилацетата от начальных концентраций ДЭАЭ при 25, 30,

35 и 40° приведена на рисунке 1. Из этого рисунка следует, что с увеличением концентрации ДЭАЭ скорость фотополимеризации увеличивается, но не пропорционально первой степени ДЭАЭ; кроме того, при концентрациях ДЭАЭ выше некоторой концентрации скорость полимеризации становится не зависимой от нее.

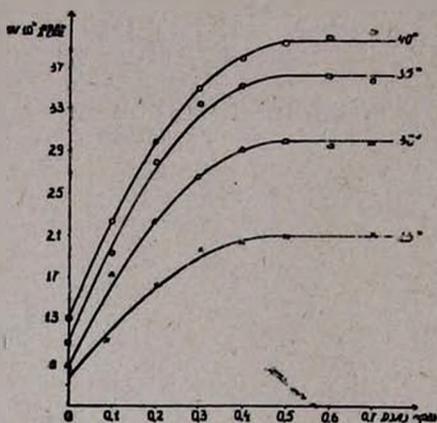


Рис. 1. Зависимость скорости фотополимеризации винилацетата от начальных концентраций ДЭАЭ в отсутствии метанола при 25, 30, 35 и 40°.

В таблице 1 приведена зависимость средней степени полимеризации и скорости полимеризации от температуры и начальных концентраций ДЭАЭ.

Таблица 1

[ДЭАЭ] <sub>0</sub> моль/л	25°		30°		35°		40°	
	$W_0 \cdot 10^4$ , М · сек <sup>-1</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	$W_0 \cdot 10^4$	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	$W_0 \cdot 10^4$	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	$W_0 \cdot 10^4$	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$
0	7,70	1,80	8,78	1,65	11,07	1,50	13,23	1,35
0,1	11,20	2,40	17,27	2,57	19,31	2,92	22,28	3,00
0,2	16,38	3,00	23,37	3,45	28,00	4,00	29,83	4,40
0,3	19,80	3,70	26,43	4,45	33,52	5,00	34,75	5,51
0,4	20,33	4,20	29,05	5,35	35,00	6,06	37,61	7,10

На рисунке 2 изображена зависимость  $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$  от мольного соотношения  $[ДЭАЭ]_0/[ВА]_0$ . Как видно из рисунка, в данном случае выполняется уравнение Майо, что позволяет рассчитать коэффициент передачи:

$$C_{ДЭАЭ} = \frac{k_{ДЭАЭ}}{k_p} = \frac{a_{ДЭАЭ} \exp(-E_{ДЭАЭ}/RT)}{a_p \exp(-E_p/RT)}, \quad (1)$$

где  $k_{ДЭАЭ}$  — константа скорости элементарного акта  $R_n + AH \rightarrow R_nH + A^*$  ( $R_n$  — растущий радикал;  $AH$  — молекула диэтиламиноэтанола);  $k_p$  — константа роста цепи, значение которой нами взято из работы [2]:

$$k_p = 0,92 \cdot 10^8 \exp(-4200/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (2)$$

Определяя  $C_{\text{ДЭАЭ}}$  при различных температурах на основании рисунка 3, можно рассчитать разность  $E_C = E_{\text{ДЭАЭ}} - E_p$ , так как:

$$C_{\text{ДЭАЭ}} = a_C \cdot \exp(-E_C/RT)$$

и

$$a_C \exp(-E_C/RT) = \frac{a_{\text{ДЭАЭ}}}{a_p} \exp(E_p - E_{\text{ДЭАЭ}}/RT), \quad (3)$$

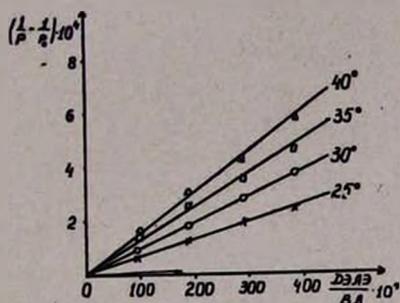


Рис. 2. Зависимость  $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$  от мольного соотношения  $[\text{ДЭАЭ}]_0/[\text{ВА}]_0$  в отсутствие метанола при 25, 30, 35 и 40°.

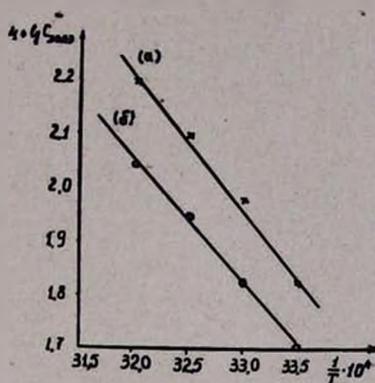


Рис. 3. Зависимость коэффициента передачи цепи от температуры в Аррениусовских координатах: (а) — в отсутствие метанола; (б) — в присутствии метанола.

Зная  $C_{\text{ДЭАЭ}}$  и из литературных данных  $k_p$  [2], мы рассчитали абсолютное значение константы скорости передачи цепи

$$k_{\text{ДЭАЭ}} = 7,8 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (4)$$

*Б—в присутствии метанола.* Из рисунка 4 следует, что в присутствии метанола механизм действия ДЭАЭ меняется:

$$W = W_0 + \text{const} [\text{ДЭАЭ}]. \quad (5)$$

Такая же закономерность получена нами в случае триэтанол-амина [1].

В таблице 2 приведена зависимость скорости фотополимеризации винилацетата и средней степени полимеризации от начальной концентрации ДЭАЭ при 25, 30, 35 и 40°.

Рисунок 5 в координатах  $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$  — мольное отношение  $[\text{ДЭАЭ}]_0/[\text{ВА}]_0$  показывает применимость уравнения Майо и в этом случае.

Таблица 2

[MeOH] <sub>0</sub>	[ДЭАЭ] <sub>0</sub>	25°		30°		35°		40°	
		W · 10 <sup>4</sup> , M · сек <sup>-1</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W · 10 <sup>4</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W · 10 <sup>4</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W · 10 <sup>4</sup>	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$
0	0	7,70	1,80	8,78	1,65	11,07	1,50	13,23	1,35
1,64	0	10,50	2,23	12,30	2,36	13,70	2,43	15,50	2,54
1,51	0,1	12,23	2,69	14,68	3,24	17,24	3,50	19,68	3,70
1,37	0,2	13,67	3,28	17,20	4,00	20,31	4,54	22,83	5,10
1,23	0,3	14,80	4,00	19,64	4,83	22,87	5,70	26,96	6,53
1,09	0,4	15,86	4,63	21,60	5,53	24,81	6,53	30,45	7,50

На рисунке 3 (кривая „б“) показана температурная зависимость константы передачи от температуры.

С помощью уравнений (1—3) получается:

$$k_{\text{передачи}} (\text{ДЭАЭ} + \text{MeOH}) = 5,3 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (6)$$

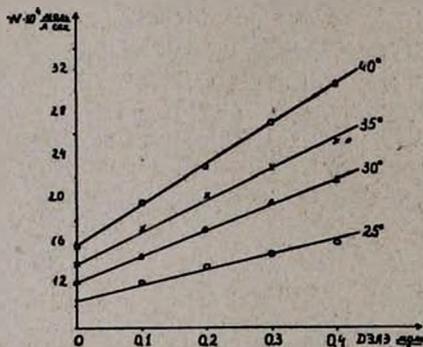


Рис. 4. Зависимость скорости фотополимеризации винилацетата от начальных концентраций ДЭАЭ в присутствии метанола при 25, 30, 35 и 40°.

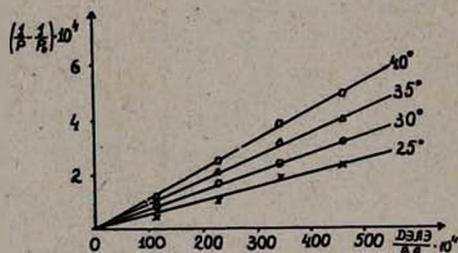


Рис. 5. Зависимость  $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$  от  $\frac{[\text{ДЭАЭ}]_0}{[\text{BA}]_0}$  в присутствии метанола при 25, 30, 35 и 40°.

Сравнивая уравнения (4) и (6), нетрудно убедиться, что присутствие метанола почти не влияет на константу элементарного акта передачи цепи.

Из полученных экспериментальных данных следует, что как триэтанолламин в присутствии метанола [1], так и ДЭАЭ в отсутствии и присутствии метанола играют двойную роль: во-первых, увеличивают скорость фотополимеризации винилацетата, во-вторых, являются передатчиками цепи. Последнее обстоятельство говорит о том, что ДЭАЭ не замедляет фотополимеризацию винилацетата.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՖՈՏՈՏՊՈԼԻՄԵՐԻՉԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏԵՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

II. ՄԵՔԱՆՈՒՐ ԲԱՑԱԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ԴԻՔԻԼԱՄԻՆԱԷՔԱՆՈՒՐ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

2. 2. ՉԱԼԹԻԿՑԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 25, 30, 35 և 40°-ում մեթանոլի բացակայությամբ և ներկայությամբ դիէթիլամինաէթանոլի (ԴէԱէ) ազդեցությունը վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերման կինետիկայի վրա: Հաստատված է, որ ինչպես տրիէթանոլամինը, այնպես էլ ԴէԱէ-ն երկակի դեր են խաղում:

Մեթանոլի ներկայությամբ ԴէԱէ-ի ելալին կոնցենտրացիայի մեծացման դեպքում մեծանում է վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերման արագությունը, ըստ որում մեթանոլի ներկայությամբ

$$W = W_0 + \text{const}[\text{ԴէԱէ}],$$

ԴէԱէ-ի որոշ կոնցենտրացիայից սկսած մեթանոլի բացակայությամբ վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերման արագությունը նրանից անկախ է դառնում, իսկ մեթանոլի ներկայությամբ նշված կախումն ուղղազգծալին է:

ԴէԱէ-ն շղթայի փոխանցող է: Որոշված է նրա մոլեկուլով շղթայի փոխանցման



տարրական ակտի հաստատունը, որի արժեքը համարյա չի փոխվում մեթանոլի ներկայությամբ:

$$k_{\text{դեպ}} = 7,8 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ վ/մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

$$k_{\text{դեպ}+\text{CH}_3\text{OH}} = 5,3 \cdot 10^{11} \exp(-15200/RT) \text{ վ/մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. записки ЕГУ (серия естественных наук) (в печати).
2. X. С. Багдасарьян, „Теория радикальной полимеризации“, Изд. „Наука“, Москва. 1966, стр. 67.