

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.422

ВЛИЯНИЕ АМИНОВ И АМИНОСПИРТОВ НА КИНЕТИКУ  
 ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

III. ВЛИЯНИЕ ТРИЭТИЛАМИНА В ОТСУТСТВИИ И  
 ПРИСУТСТВИИ МЕТАНОЛА

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

Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1970

Установлено, что триэтиламин (ТЭА) является передатчиком цепи. Значение константы элементарного акта поливинилацетатного радикала с молекулой триэтиламина зависит от наличия метанола в системе:

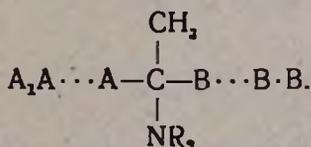
$$k_{\text{ТЭА}} = 2,5 \cdot 10^{13} \exp(-17000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$k_{\text{ТЭА} + \text{MeOH}} = 9,2 \cdot 10^{10} \exp(-13800/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}.$$

В отсутствие метанола триэтиламин не только укорачивает цепь, но и является слабым ингибитором фотополимеризации винилацетата. При совместном присутствии триэтиламина с метанолом скорость фотополимеризации увеличивается с увеличением концентрации триэтиламина, а при 30° и концентрациях триэтиламина 0,2 моль/л скорость фотополимеризации становится не зависящей от количества триэтиламина.

Рис. 3, библиографическая ссылка 4.

Влияние третичных алифатических аминов, в частности триэтиламина на скорость инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты при 60° полимеризации некоторых виниловых мономеров, в том числе винилацетата, изучено Бемфордом и Уайтом [1]. Ими установлено, что все R<sub>3</sub>N передают цепь. Константа передачи для триэтиламина (С<sub>ТЭА</sub> 60°) равна 3,7·10<sup>-2</sup>. Авторы пользовались этим свойством третичных алифатических аминов для получения блоксополимеров типа



При изучении влияния триэтианоламина и диэтиламиноэтанола на скорость фотополимеризации винилацетата [2, 3] нами было установлено, что эти третичные аминоспирты выполняют двойную роль: увеличивают скорость фотополимеризации и передают цепь. Влияние диэтил-

аминоэтанола даже в отсутствие метанола на скорость фотополимеризации винилацетата положительное. Исходя из этих данных, стало необходимым изучить влияние триэтиламина в отсутствие и присутствии метанола на скорость упомянутого процесса.

### Экспериментальная часть

Подробности эксперимента описаны нами ранее [2].

На рисунке 1 приведены кинетические кривые фотополимеризации винилацетата в присутствии различных количеств триэтиламина при

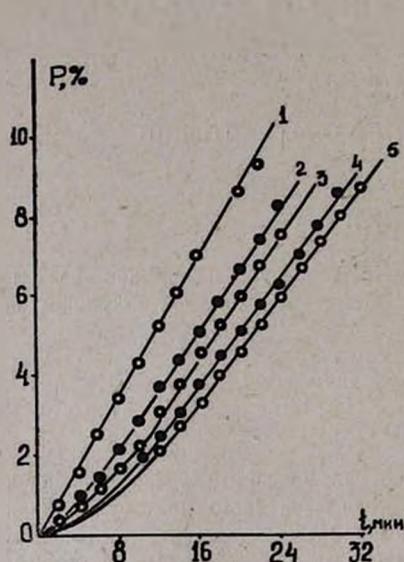


Рис. 1. Зависимость глубины превращения во времени от начальных концентраций триэтиламина при 25°  
1 — ТЭА<sub>0</sub> = 0; 2 — ТЭА<sub>0</sub> = 0,1; 3 — ТЭА<sub>0</sub> = 0,2; 4 — ТЭА<sub>0</sub> = 0,3; 5 — ТЭА<sub>0</sub> = 0,5 моль/л.

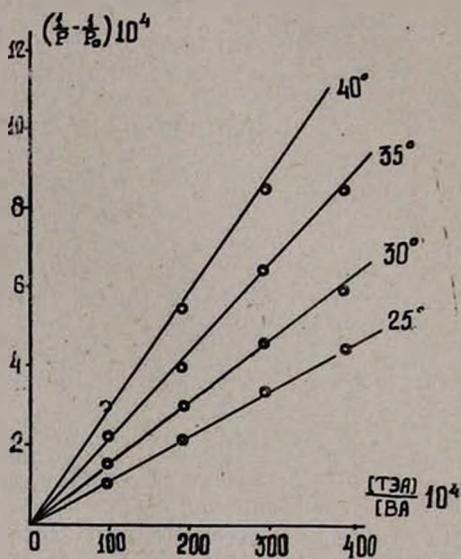


Рис. 2. Зависимость разности  $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$  от мольного отношения  $[TЭА]/[ВА]$  при температурах 25, 30, 35 и 40°.

25° в отсутствие метанола. Как следует из рисунка, триэтиламин в некоторой степени ингибирует процесс, кроме того, замедляет процесс в стационарной области. Это видно также из рисунка 2. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Майо:

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = \sum C_i \frac{[X_i]}{[BA]} \quad (1)$$

(в нашем случае  $X_i$  = триэтиламин). Рисунок 3 позволяет определить температурную зависимость коэффициента передачи цепи через молекулу триэтиламина:

$$C_{TЭА} = 2,7 \cdot 10^7 \exp(-12800/RT).$$

При  $60^\circ$   $C_{ТЭА} = 7.2 \cdot 10^{-2}$ , что почти в 2 раза больше значения, полученного Бемфордом и Уайтом [1].

$C_{ТЭА} = \frac{k_{ТЭА}}{k_p}$ , поэтому, зная температурную зависимость константы роста цепи

$$k_p = 0,92 \cdot 10^9 \exp(-4200/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}, \quad [4]$$

можно рассчитать абсолютное значение константы элементарного акта

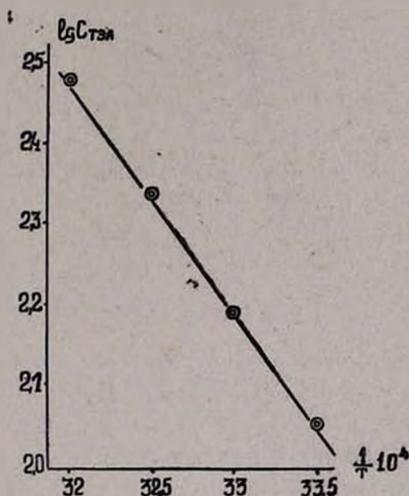
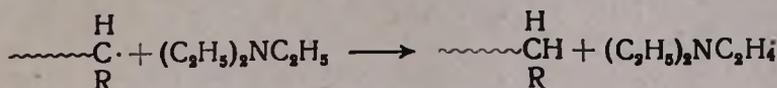


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента передачи в Аррениусовских координатах.

Наличие метанола в реакционной системе меняет механизм действия триэтиламина. Из полученных данных следует, что триэтиламин увеличивает скорость фотополимеризации в присутствии метанола до некоторой предельной концентрации. При концентрациях триэтиламина больше предельной скорость фотополимеризации становится независимой от концентрации амина. При температурах выше  $30^\circ$  процесс осложняется еще тем, что кривые, изображающие зависимость скорости фотополимеризации от концентрации триэтиламина, проходят через максимум. В данном сообщении мы ограничились температурами до  $30^\circ$ . Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (1), причем

$$C_{ТЭА+MeOH} = 1 \cdot 10^5 \exp(-9600/RT)$$

и

$$k_{ТЭА+MeOH} = 9,2 \cdot 10^{10} \exp(-13800/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}.$$

Сравнение значений констант передачи цепи через молекулу триэтиламина в отсутствии и присутствии метанола приводит к заключению, что метанол меняет значения энергии активации и предэкспонента скорости акта передачи цепи.

### ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՖՈՏՈՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

#### III. ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ԲԱՑԱԿԱՑՈՒԹՅԱՄԻ ԵՎ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԻ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ և Օ. Ա. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ տրիէթիլամինը վինիլացետատի պոլիմերման համար շղթայի փոխանցող է: Մեթանոլն ազդում է տրիէթիլամինի մոլեկուլի և պոլիվինիլացետատային մակրոռադիկալի միջև ընթացող ռեակցիայի ակտիվացման էներգիայի և նախացուցիչի մեծությունների վրա:

$$k_{\text{էԱ}} = 2,5 \cdot 10^{13} \exp(-17000/RT) \text{ վ}^{\text{մոլ}} \cdot \text{վրկ}$$

$$k_{\text{էԱ} + \text{MeOH}} = 9,2 \cdot 10^{10} \exp(-13800/RT) \text{ վ}^{\text{մոլ}} \cdot \text{վրկ}$$

Տրիէթիլամինը մեթանոլի բացակայությամբ ոչ միայն շղթա է փոխանցում, այլ նաև հանդես է բերում որոշ շահավարգեկող հատկություն: Տրիէթիլամինի բացակայությամբ մի քիչ դանդաղում է նաև ստացիոնար տիրույթի արագությունը, փոխվում է մեթանոլի ներկայությամբ տրիէթիլամինի ազդման մեխանիզմը: Երբ  $t^{\circ} \leq 30^{\circ}$ , ապա տրիէթիլամինի կոնցենտրացիայի մեծանալու հետ մեծանում է վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերման արագությունը: Երբ  $[S_{\text{էԱ}}]_0 \gg 0,2$  մոլ/լ պոլիմերման արագությունը ամինի կոնցենտրացիայից անկախ է դառնում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. H. Bamford, E. White. Trans. Far. Soc., 52, 716 (1956).
2. Н. М. Бейлерян, Р. М. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ (серия естест. наук), 2, 25 (1970).
3. О. А. Чалтыкян, Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).
4. С. X. Багдасарьян, «Теория радикальной полимеризации», Изд. «Наука», Москва, 1966, стр. 67.