

ВЛИЯНИЕ АМИНОСПИРТОВ И АМИНОВ НА КИНЕТИКУ
 ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА. IV

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

Ереванский государственный университет

Поступило 17 V 1971

Изучено влияние моно-, ди-, триэтаноламинов, диэтиламина, этилдиэтанолamina (ЭДА) и метилового эфира диэтиламиноэтанола на кинетику фотополимеризации винилацетата в интервале 25—40°. Триэтаноламин не влияет на скорость фотополимеризации винилацетата и на среднюю степень полимеризации. При увеличении исходных концентраций моно-, диэтаноламинов и диэтиламина скорость фотополимеризации винилацетата уменьшается. Средняя степень полимеризации не меняется. Этилдиэтаноламин и метиловый эфир диэтиламиноэтанола увеличивают скорость фотополимеризации винилацетата; при этом концентрация насыщения зависит от температуры и природы аминосоединения, влияющих и на средний молекулярный вес полученного полимера. Зависимость констант скорости передачи цепи выражается следующими уравнениями:

$$K_{\text{пер. (ЭДА)}} = 1,56 \cdot 10^{10} \exp(-11500/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

$$K_{\text{пер. (ДЭАЭФ)}} = 1,56 \cdot 10^9 \exp(-10100/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 5.

Полимеризация почти всех классических мономеров в массе или в присутствии малых добавок разбавителей протекает с самоускорением.

Это явление в литературе известно под названием эффекта Тромсдорфа или гелевого эффекта. Подавление этого эффекта имеет большое практическое значение в производстве полимеров. В работах [1, 2] было установлено, что при применении для полимеризации винилацетата в качестве инициатора системы перекись бензоила—триэтаноламин до 92—94%-ой конверсии соблюдается стационарное течение процесса. В этих работах, по мнению авторов, один из продуктов взаимодействия перекиси бензоила с триэтанолamiном является ингибитором полимеризации винилацетата.

Учитывая вышесказанное, для выявления механизма непосредственного влияния различных аминосоединений на кинетику фотополимеризации винилацетата нами изучено влияние некоторых аминосоединений на фотополимеризацию винилацетата в массе в интервале 25—40°, в отсутствие перекисей. Метод эксперимента, а также очистка исходных веществ подробно описаны в работе [3]. Предварительными опытами установлено, что исследованные аминосоединения не участвуют в первичном фотохимическом акте поглощения кванта света. Средние молекулярные веса полученных полимеров (ПВА) определялись вискозиметрически. Вязкость ПВА определялась в метаноле при 25°, когда ПВА

получался в присутствии ди- и триэтаноламинов и в ацетонных растворах при 30°, когда фотополимеризация винилацетата изучалась в присутствии моноэтанолamina, диэтиламина, этилдиэтанолamina и метилового эфира диэтиламиноэтанола.

Влияние триэтанолamina. С увеличением исходных концентраций ТРЭА скорость фотополимеризации винилацетата практически не меняется, из чего следует, что ТРЭА не влияет на элементарные акты инициирования, роста и обрыва цепей. Вискозиметрические измерения показали, что средняя степень полимеризации в присутствии триэтанолamina не меняется, следовательно полимерные радикалы не взаимодействуют с молекулами триэтанолamina.

Таблица 1

[ДЭА] ₀ · 10 ³ , моль/л	25°		30°		35°		40°	
	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$
0	7,70	1,80	8,80	1,65	10,84	1,50	13,00	1,35
1,0	—	—	—	—	—	—	11,50	1,35
1,5	7,10	1,80	7,90	1,64	—	—	—	—
2,0	—	—	—	—	8,75	1,51	10,30	1,35
3,0	6,70	1,81	7,20	1,645	7,50	1,51	8,80	1,34
4,0	6,40	1,79	6,60	1,64	7,00	1,50	7,70	1,34

Влияние диэтанолamina. В таблице 1 приведена зависимость скорости фотополимеризации винилацетата в интервале исходных концентраций диэтанолamina 1—4 · 10⁻³ моль/л при 25—40°.

Из этой таблицы следует, что при увеличении исходных концентраций диэтанолamina скорость фотополимеризации уменьшается, причем его замедляющее действие усиливается с повышением температуры. Средний молекулярный вес полученного полимера не зависит от исходных концентраций диэтанолamina.

Таблица 2

[МА] ₀ · 10 ³ , моль/л	25°		30°		35°		40°	
	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$
0	7,70	1,39	8,80	1,39	10,84	1,39	13,00	1,38
1	7,21	1,40	7,91	1,40	9,10	1,38	11,10	1,38
2	6,60	1,39	7,10	1,39	8,10	1,39	9,20	1,39
3	6,03	1,41	6,42	1,40	7,00	1,39	7,50	1,37
4	5,40	1,40	5,70	1,39	6,00	1,40	6,30	1,39

Влияние моноэтанолamina. Моноэтанолamin оказывает аналогичное с диэтанолaminом влияние на скорость фотополимеризации винилацетата и на средний молекулярный вес полимера. Из таблицы 2 видно, что при данной температуре с увеличением начальных концентраций моноэтанолamina скорость фотополимеризации винилацетата уменьшается несколько больше, чем в случае диэтанолamina.

С повышением температуры уменьшение скорости фотополимеризации становится более наглядным.

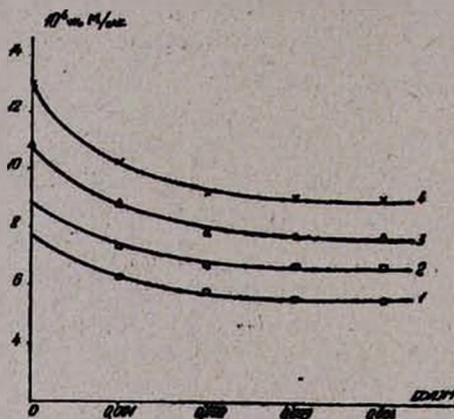


Рис. Зависимость скорости фотополимеризации винилацетата от исходных концентраций диэтиламина при 25—40°.

Влияние диэтиламина (ДА) аналогично влиянию триэтиламина [4]. Из рисунка следует, что скорость фотополимеризации уменьшается с увеличением концентрации диэтиламина до некоторой предельной концентрации, по достижении которой увеличение концентрации не приводит к изменению скорости фотополимеризации, и значение предельной концентрации зависит от температуры. Диэтиламин тоже не влияет на среднюю степень полимеризации винилацетата.

Влияние этилдиэтанолamina (ЭДА). Установлено, что при увеличении концентрации диэтиламиноэтанола (ДЭАЭ) скорость фотополимеризации увеличивается до некоторой концентрации, выше которой становится независимой от нее [5]. Кроме того ДЭАЭ уменьшает среднюю степень полимеризации винилацетата. Аналогичное влияние оказывает этилдиэтанолamin на кинетику фотополимеризации винилацетата.

Из данных таблицы 3 видно, что и в этом случае имеется некая «концентрация насыщения», зависящая от температуры. По известному уравнению Майо рассчитан коэффициент передачи цепи через молекулу этилдиэтанолamina

$$\frac{1}{\bar{P}} = \text{const} \frac{W}{[M]^2} + C_M + C_{ЭРА} \frac{[ЭДА]}{[ВА]} \quad (1)$$

или

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C_{\text{ЭПА}} \frac{[\text{ЭДА}]}{[\text{ВА}]}, \quad (2)$$

где

$$\frac{1}{\bar{P}_0} = \text{const} \frac{W}{[M]^2} + C_M \quad (3)$$

\bar{P} — средняя степень полимеризации; C_M — коэффициент передачи через молекулу винилацетата; $[\text{ВА}]$ и $[\text{ЭДА}]$ — молярные концентрации мономера и аминоспирта. Для абсолютной константы скорости элементарного акта передачи цепи нами получено:

$$K_{\text{пер.}}(\text{ЭДА}) = 1,56 \cdot 10^{10} \exp(-11500/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.} \quad (4)$$

Таблица 3

[ЭДА] ₀ моль/л	25°		30°		35°		40°	
	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴
0	7,70	1,39	8,80	1,39	10,84	1,39	13,00	1,38
0,013	12,10	1,48	14,20	1,50	16,50	1,51	18,30	1,53
0,026	16,50	1,56	18,60	1,60	20,80	1,63	23,30	1,66
0,039	20,00	1,66	21,70	1,71	24,16	1,78	26,20	1,83
0,052	21,70	1,74	23,60	1,83	25,20	1,90	26,60	1,97
0,065	22,91	1,80	23,93	—	25,20	—	26,60	—
0,078	—	—	—	—	25,15	—	—	—

Влияние метилового эфира диэтиламиноэтанола сходно с влиянием этилдиэтанолamina. Основные кинетические параметры приведены в таблице 4.

Таблица 4

[ДЭАЭФ] ₀ моль/л	25°		30°		35°		40°	
	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴
0	7,70	1,39	8,80	1,39	10,84	1,39	13,00	1,38
0,02	13,30	1,59	15,00	1,61	18,30	1,63	20,80	1,68
0,04	16,20	1,83	18,30	1,89	20,83	1,95	24,20	1,98
0,06	18,30	2,02	20,00	2,09	22,60	2,20	24,20	2,25
0,08	19,60	2,25	20,80	2,35	22,70	2,46	24,20	2,60

(Вискозиметрические измерения при опытах в присутствии этилдиэтанолamina и аминоэфира проведены в ацетоне). И в этом случае ана-

логичным образом рассчитано абсолютное значение константы скорости элементарного акта передачи цепи через молекулу аминозефира.

$$K_{\text{пер. (ДЭЛЭФ)}} = 1,56 \cdot 10^9 \exp(-10100/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.} \quad (5)$$

ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՖՈՏՈԳՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ՎՐԱ: IV.

Ռ. Գ. ՄԵԼԿՈՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և **Օ. Օ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ**

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 25-40° ջերմաստիճանային տիրույթում դիէթիլամինի մոնո-, դի-, տրիէթանոլամինների, դիէթիլամինաէթանոլի մեթիլեթերի ազդեցությունը վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ստացված տվյալների հիման վրա հաստատված է, որ տրիէթանոլամինը չի ազդում ոչ վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերացման արագության, ոչ էլ պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա: Մոնոէթանոլամինի դիէթանոլամինի և դիէթիլամինի ներկայությամբ վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերացման արագությունն ընկնում է: Դիէթիլամինի համար գոյություն ունի հազեցման կոնցենտրացիա, որից բարձրի դեպքում ֆոտոպոլիմերացման արագությունն ամինի կոնցենտրացիայից անկախ է դառնում: Մածուցիկաչափությունները պարզված է, որ այս երեք ամինամիացությունները շղթա շին փոխանցում: Էթիլդիէթանոլամինի և դիէթիլամինաէթանոլի մեթիլեթերի ներկայությամբ վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերացման արագությունն աճում է. սակայն նկատվում է հազեցման կոնցենտրացիա, որը կախված է ջերմաստիճանից և այդ երկու ամինամիացությունների համար տարբեր է: բացի դրանից, նրանց ներկայությամբ նվազում է պոլիմերացման միջին աստիճանը: Նշված ամինամիացությունների համար հաշված է շղթայի փոխանցման տարրական ակտի արագության հաստատումը՝

$$1) K_{\text{пер. (ЭДЛ)}} = 1,56 \cdot 10^{10} \exp(-11500/RT) \text{ л/мол} \cdot \text{վրկ.}$$

$$2) K_{\text{пер. (ДЭЛЭФ)}} = 1,56 \cdot 10^9 \exp(-10100/RT) \text{ л/мол} \cdot \text{վրկ.}$$

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).
2. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 22, 384 (1969).
3. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. записки ЕГУ (серия естеств. наук), № 2, 25 (1970).
4. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 24, 203 (1971).
5. О. А. Чалтыкян, Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).