

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА
 В МАССЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ
 БЕНЗОИЛА С ДОБАВКАМИ ПИРИДИН—ТРИЭТАНОЛ-
 АМИН И ПИРИДИН—МЕТАНОЛ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 30 IV 1971

Изучено влияние пар пиридин—триэтаноламин и пиридин—метанол на кинетику полимеризации винилацетата в массе в присутствии перекиси бензоила при 50°. Установлено, что добавки триэтанолamina и метанола меняют механизм действия пиридина на кинетику полимеризации. Установлено, что порядок реакции по перекиси бензоила равен 0,5.

Рис. 5, лит. ссылок 7.

В работах [1,2] было показано, что как триэтаноламин, так и пиридин в отдельности оказывают своеобразное влияние на кинетику, инициированной перекисью бензоила полимеризации винилацетата в массе. Объясняя экспериментальные данные, полагали, что триэтаноламин (А) и пиридин (Рy) образуют комплексы как с перекисью бензоила (ПБ), так и с растущими радикалами. Однако поведение А и Рy было различным. Считалось, что комплекс (Рy-растущая цепь) малоактивен и почти не способен к росту. Для разъяснения было интересно взять вместе с пиридином либо А, либо метанол. Выбор этих веществ обосновывался тем, что в наших работах [3,5] было установлено ускоряющее действие Рy на реакцию ПБ+А. Таким образом, триэтаноламин мог бы контролировать влияние Рy. С другой стороны, спирты, в частности метанол, образуют комплексы с аминами [6,7]. В нашем случае метанол мог бы повлиять на комплексы (ПБ-Рy) и (Рy-растущая цепь) и изменить кинетику полимеризации.

Влияние пиридина на скорость полимеризации винилацетата при 50°, инициированной системой ПБ+А. Во всех опытах брались постоянные количества ПБ и А: $[ПБ]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ и $[А]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ м/л. На рис. 1 приведены кинетические кривые в координатах: процент конверсии мономера—время в присутствии различных количеств Рy. Полученные данные удовлетворяют эмпирическому уравнению:

$$W_{\text{пол.}} = \frac{\text{const}}{a + b [\text{Py}]_0} \quad (1)$$

Определенный интерес для выяснения механизма действия добавок представляет порядок полимеризации по компоненту, способному генерировать активные первичные радикалы, т. е. по ПБ. В присутствии Ру в количестве 0,6 м/л при 50° порядок по ПБ, как следует из обработки кривых рис. 2, оказался 0,5. Этот результат указывает на обрыв цепей вследствие встреч двух макрорадикалов.

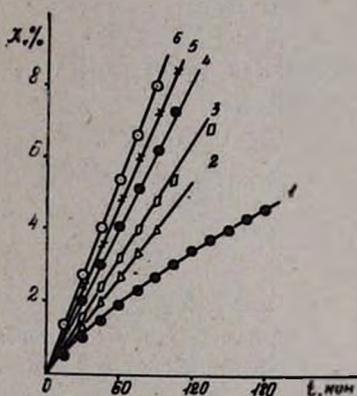


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА в массе при 50°. Условия опытов: $[\text{ПБ}]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$, $[\text{A}]_0 = 3,10^{-2}$; $[\text{Py}]_0$ в м/л. 1—5,18; 2—3,22; 3—2,45; 4—1,24; 5—0,46 и 0,6; 6—0,18.

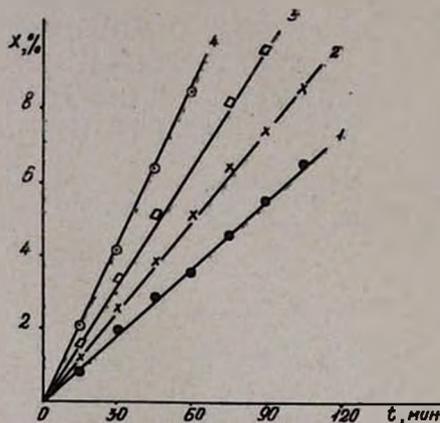


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ВА в массе при 50°. $[\text{A}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$, $[\text{Py}]_0 = 0,6$ м/л и $[\text{ПБ}]_0$: 1— $2,2 \cdot 10^{-3}$; 2— $3,8 \cdot 10^{-3}$; 3— $7,6 \cdot 10^{-3}$; 4— $15,2 \cdot 10^{-3}$ м/л.

Опыты показали, что триэтанолламин мало влияет на среднюю степень полимеризации, а влияние Ру на \bar{P} в отсутствие триэтанолламина сложно. Полученные данные не удовлетворяют уравнению Майо. Однако совместное действие Ру и А не только уменьшает \bar{P} , но дает возможность рассчитать константу передачи через Ру* (рис. 3) по уравнению:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + \frac{k_x}{k_p} \cdot \frac{[\text{Py}]_0}{M_0} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C_{\text{Py}} \frac{[\text{Py}]_0}{[\text{M}]_0} \quad (2)$$

Из сопоставления данных работ [3,4] следует, что Ру должен был бы привести к увеличению скорости генерации первичных радикалов. Однако из кр. 6 рис. 1 следует, что по мере увеличения $[\text{Py}]_0$ не только уменьшается стационарная скорость полимеризации, но и нарушается стационарность. Это указывает на то, что Ру даже в присутствии триэтанолламина уменьшает скорость роста цепи.

* Изучалась только зависимость \bar{P} от $[\text{Py}]_0$, так как А мало влияет на \bar{P} . Влияние $[\text{Py}]_0$ изучалось при постоянстве $[\text{A}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ м/л.

Влияние метанола на скорость полимеризации винилацетата в присутствии системы ПБ—пиридин. Как отмечалось выше, спирты, в том числе метанол, способны образовывать комплексы с аминами через водородную связь. Ясно, что это обстоятельство должно сказаться на поведении Ру, если действие последнего обусловлено образованием комплексов (Ру-ПБ) и (Ру-растущая цепь). Во всех опытах начальная концентрация $[ПБ]_0 = 3,6 \cdot 10^{-3}$, $[MeOH]_0 = 1,4$ м/л и $[Ру]_0$ варьировалась в интервале 0 + 1,16 м/л.

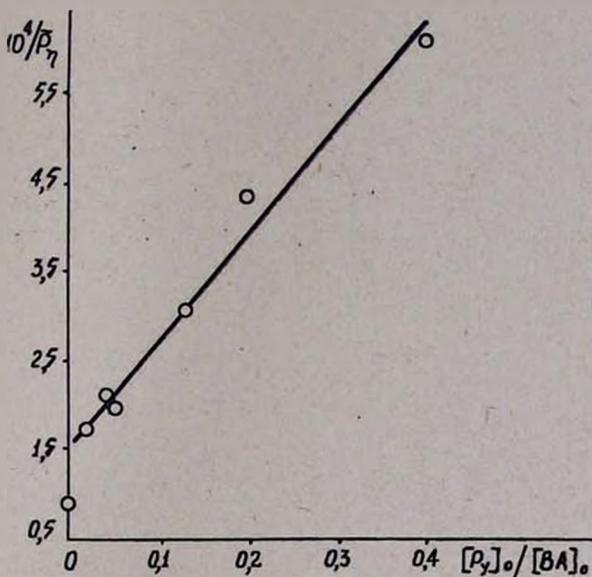


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации ВА от $[Ру]_0$ в координатах $1/[Ру]_0$ и $[Ру]_0/[BA]_0$.

На рис. 4 показана зависимость скорости полимеризации от $[Ру]_0$. В отсутствие Ру метанол значительно увеличивает скорость полимеризации (почти в 1,5 раза; см. точки 1 и 2). Если в отсутствие метанола при $[Ру]_0 > 0,08$ м/л наблюдалось уменьшение скорости полимеризации [2], то из того же рисунка следует, что в присутствии метанола скорость полимеризации увеличивается по закону

$$W_{\text{пол.}} \sim \frac{[Ру]_0}{c + d[Ру]_0} \quad (\text{см. рис. 5}).$$

Только при $[Ру]_0 > [MeOH]_0$ наблюдается уменьшение скорости полимеризации. Отсюда можно заключить, что метанол устраняет замедляющее действие пиридина в том случае, если $[MeOH]_0/[Ру]_0 > 1$.

դին-մեթանոլ զույգերի ազդեցությոնը: Ցույց է տրված, որ տրիէթանոլամինի ներկայությամբ պիրիդինը հանդես է գալիս դանդաղեցնողի դերում, ըստ որում

$$W_{\tau-it} = \frac{\text{const}}{a + b [\text{պիրիդին}]_0}$$

Նրբ վինիլացետատի պոլիմերացումը կատարվում է պիրիդին-մեթանոլ զույգի ներկայությամբ, ապա

$$W_{\tau-it} = \frac{\text{const} [\text{պիրիդին}]_0}{c + d [\text{պիրիդին}]_0}$$

Երբ $[\text{մեթանոլ}]/[\text{պիրիդին}] > 1$, Տրիէթանոլամինի ներկայությամբ պիրիդինի քանակի ավելացման հետ դիտվում է ստացվող պոլիվինիլացետատի միջին մոլեկուլային կշռի նվազում: Ստացված տվյալները բավարարում են Մեյոի հավասարմանը: Ռեակցիայի կարգը ըստ բենզոլիի գերօքսիդի 0,5 է, որը ցուցանիշ է այն բանի, որ շղթաները հատվում են քառակուսային մեխանիզմով:

KINETICS OF VINYL ACETATE BULK POLYMERIZATION INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE IN THE PRESENCE OF PYRIDINE-TRIEETHANOLAMINE AND PYRIDINE-METHANOL MIXTURES

H. H. CHALTIRIAN, S. L. MKHITARIAN, N. M. BEYLERIAN and R. V. YEGHOYAN

The kinetics of vinyl acetate bulk polymerization initiated by benzoyl peroxide in the presence of pyridine—triethanolamine and pyridine—methanol mixtures at 50° has been studied.

It has been established that the presence of triethanolamine and methanol changes the mechanism of the action of pyridine on vinyl acetate bulk polymerization kinetics. In the presence of triethanolamine the degree of polymerization depends on pyridine concentration. The experimental data are well fitted by Mayo equation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. О. А. Чалтыкян, С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж. (в печати).
3. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
4. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж. 19, 128 (1966).
5. Н. М. Бейлерян, Б. М. Согомонян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 54, 13 (1967).
6. T. Ziegler-Huys Kens, L. Lamberto, P. Huys Kens, J. Chim. Phys., № 6, 521 (1962).
7. T. Tagiya, Y. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, № 4, 767 (1968).