

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА,  
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ  
 БЕНЗОИЛА—ТРИЭТАНОЛАМИН

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

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IV 1971

Установлено, что скорость инициированной системой перекись бензоила (ПБ)—триэтанолламин (А) полимеризации винилацетата в массе при малых превращениях и 50° выражается уравнением:

$$W_{\text{пол.ин}} = k_{\text{эф}} f(A) \sqrt{W_{\text{ин.}}} [M]^{\alpha},$$

где

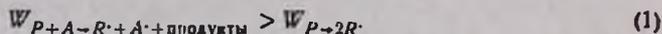
$$W_{\text{ин.}} = \left\{ k^{\circ} + \frac{k' [A]_0}{\text{const} + [A]_0} \right\} [\text{ПБ}]_0.$$

Увеличение скорости полимеризации добавками (А) нельзя объяснить его действием только на акт инициирования. Предполагается, что в актах роста и обрыва цепей принимают участие как поливинилацетатные, так и комплексно связанные с А радикалы.

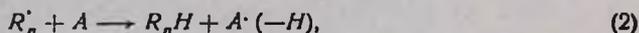
Рис. 4, лит. ссылок 1.

Перекись-аминные системы являются своеобразными и интересными инициаторами.

Амины (А) могут принимать участие в акте инициирования, увеличивая скорость генерации свободных радикалов:



В зависимости от реакционной способности амина последний может принимать участие в актах передачи и обрыва цепей:



что может привести к урегулированию средней степени полимеризации и МВР. Если аминный радикал малоактивен, то (2) может конкурировать с актом квадратичного обрыва цепи. Не исключается возможность образования комплекса амин-мономер, что может в корне изменить кинетику и механизм полимеризации. Наконец, надо учесть также и то, что продукты окисления аминов могут играть значительную роль при глубоких превращениях мономера. Для выявления механизма действия аминсоединений необходимо изучать их влияние на элементарные акты полимеризации в отдельности.

В настоящей работе изложены кинетические данные о влиянии триэтанолламина (А) на скорость инициирования и на суммарную скорость

полимеризации винилацетата в массе. Одним из компонентов иницирующей системы является перекись бензоила (ПБ).

Кинетика акта иницирования изучалась методом ингибирования, в качестве которого брался иминоксильный стабильный свободный радикал—2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (RNO·). В работе [1] нами была показана применимость RNO· для изучения кинетики, инициированной

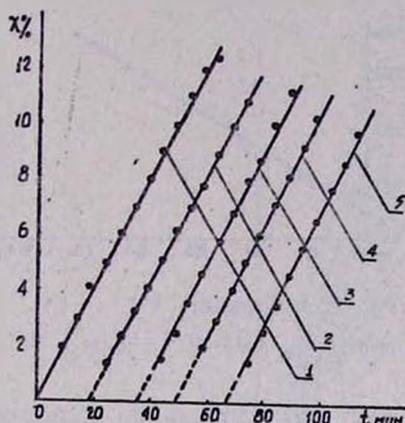


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА в массе в присутствии различных количеств иминоксильного радикала при 50°. Условия опытов:  $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ ;  $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.  $[RNO] = 0$  (1);  $2,65 \cdot 10^{-5}$  моль/л (2);  $5,3 \cdot 10^{-5}$  (3);  $7,95 \cdot 10^{-5}$  (4) и  $10,6 \cdot 10^{-5}$  (5).

одной ПБ, радикальной полимеризации винилацетата в массе.

На рис. 1 приведена зависимость глубины превращения винилацетата от времени в присутствии различных количеств RNO· при 50°. Установлена прямолинейная связь между концентрацией ингибитора и индукционным периодом. По формуле

$$W_{ин} = \mu \frac{[In]_0}{\tau} = \mu \frac{[RNO]_0^*}{\tau} \quad (3)$$

рассчитана скорость иницирования ( $W_{ин}$ ) при 50°,  $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$  и  $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л; она оказалась равной  $2,7 \cdot 10^{-8}$  М·сек<sup>-1</sup>, что по данным [1] почти в 3 раза больше скорости иницирования в отсутствие (A).

В интервале начальных концентраций ПБ  $(6,8 + 17,0) \cdot 10^{-3}$  и A  $(0,35 + 7) \cdot 10^{-2}$  моль/л зависимость  $W_{ин}$  от концентрации инициатора выражается уравнением

$$W_{ин} = \left\{ k^0 + \frac{k' [A]_0}{const + [A]_0} \right\} [ПБ]_0 \quad (4)$$

где  $const < 4,3 \cdot 10^{-2}$ . Полагая, что  $const \cdot k^0 \ll (k^0 + k') (A)_0$  получаем:

\* В работе [1] показано, что для данного ингибитора  $\mu = 1$ .

$$W_{\text{ин}} \approx \frac{(k^{\circ} + k') [A]_0}{\text{const} + [A]_0} \quad (5)$$

Из рис. 2 следует, что (5) подтверждается. Из зависимости  $W_{\text{ин}}$  от  $[A]_0$  следует, что порядок по  $A$  переменный и меняется от 0,8 (в интервале  $[A]_0 = (0,35 \div 4) \cdot 10^{-2}$  моль/л до 0 (когда  $[A]_0 = 4,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

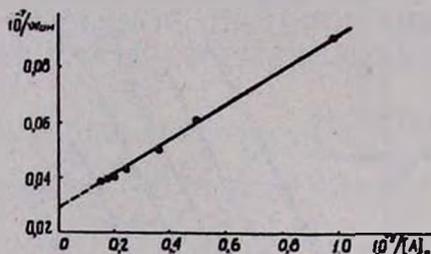


Рис. 2. Зависимость  $W_{\text{ин}}^{-1}$  от  $[A]_0^{-1}$  при  $[\text{ПБ}]_0 = 6,83 \cdot 10^{-3} = \text{const}$  и  $50^{\circ}$ .

Известно, что кинетика радикальной полимеризации в стационарной области при малых превращениях мономера описывается уравнением:

$$W_{\text{полн}} = \frac{k_p}{\sqrt{2k_{\text{обр}}}} \sqrt{W_{\text{ин}}} [M]^{\alpha} \quad (6)$$

Пусть  $W_{\text{полн}}(A)$  — скорость полимеризации в присутствии  $A$ ,  $W_{\text{полн}}(0)$  — та же величина в отсутствии  $A$ . Если в присутствии триэтанолamina скорость полимеризации описывается классическим уравнением (6), то подставляя (4) в (6), получим:

$$W_{\text{полн}}(A) = \frac{k_p}{\sqrt{2k_{\text{обр}}}} \left\{ \left( k^{\circ} + \frac{k' [A]_0}{\text{const} + [A]_0} \right) [\text{ПБ}]_0 \right\}^{1/2} [M]^{\alpha} \quad (7)$$

Так как во взятом нами интервале начальных концентраций  $A$  максимальный порядок акта инициирования по  $A$  0,8 и порядок по ПБ — единица, то ожидается следующая зависимость скорости полимеризации от начальных концентраций  $A$  и ПБ:

$$W_{\text{полн}}(A) \sim [A]_0^{-0,4} [\text{ПБ}]_0^{0,5} \quad (8)$$

На рис. 3 и 4 приведены кинетические кривые полимеризации винилацетата при различных начальных концентрациях одного из компонентов иницирующей системы при постоянстве второго. В интервале  $[A]_0 = (0,35 \div 5) \cdot 10^{-2}$  и  $[\text{ПБ}]_0 = (0,83 \div 23,7) \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $50^{\circ}$  получено:

$$W_{\text{полн}}(A) \sim [A]^{-0,65} [\text{ПБ}]_0^{0,5} \quad (9)$$

Из (8) и (9) следует, что влияние триэтанолamina на скорость полимеризации не ограничивается его влиянием только на скорость инициирования. В действительности, при  $[A]_0 = 0$  и  $[ПБ]_0 = 6,83 \cdot 10^{-3}$ ,  $W_{ин}^{50^\circ} = 5,8 \cdot 10^{-7}$  М сек $^{-1}$  и при  $(A)_0 = 4,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $W_{ин}^{50^\circ} = 23 \cdot 10^{-7}$  М сек $^{-1}$ .

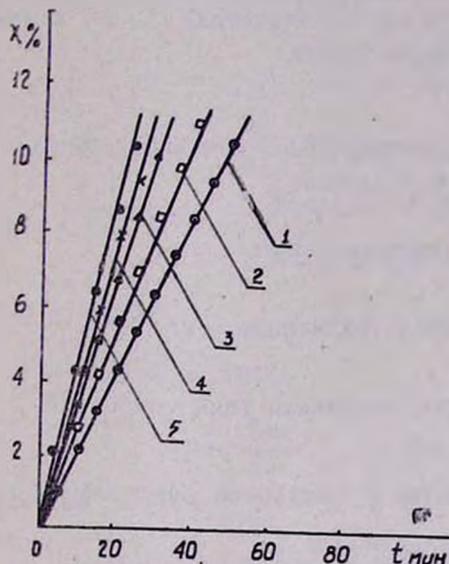


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации винилацетата при 50°. Условия опытов:  $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2} = \text{const}$ ,  $[ПБ]_0 = 6,83 \cdot 10^{-3}$  моль/л (1);  $10 \cdot 10^{-3}$  (2);  $13,62 \cdot 10^{-3}$  (3);  $20,4 \cdot 10^{-3}$  (4);  $23,7 \cdot 10^{-3}$  (5).

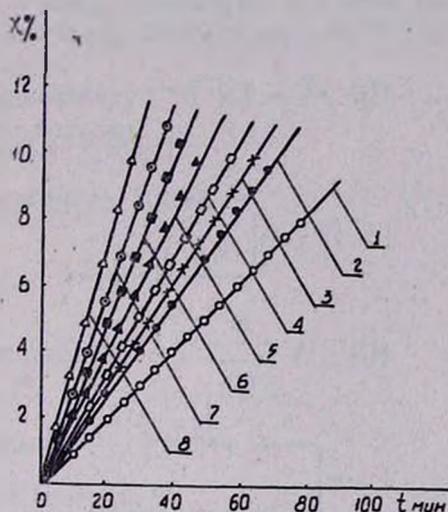


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации винилацетата при 50°. Условия опытов:  $[ПБ]_0 = 6,83 \cdot 10^{-3}$  моль/л = const,  $[A]_0 = 0$  (1);  $0,335 \cdot 10^{-2}$  моль/л (2);  $0,385 \cdot 10^{-2}$  (3);  $0,67 \cdot 10^{-2}$  (4);  $1,38 \cdot 10^{-2}$  (5);  $2,0 \cdot 10^{-2}$  (6);  $4,8 \cdot 10^{-2}$  (7);  $(5,7 \div 7,8) \cdot 10^{-2}$  (8).

Таким образом, при 50°

$$\frac{W_{ин(A)}}{W_{ин(0)}} = \frac{23}{5,8} = 4.$$

Из (6) следует, что:

$$\frac{W_{полн(A)}}{W_{полн(0)}} \sqrt{\frac{W_{ин(A)}}{W_{ин(0)}}} = 2,$$

однако из рис. 4 следует, что

$$\frac{W_{полн(A)}}{W_{полн(0)}} = \frac{0,29\%/мин}{0,1\%/мин} = 2,9,$$

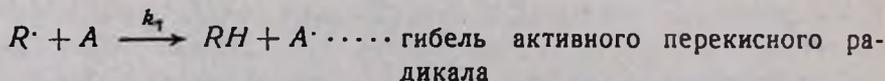
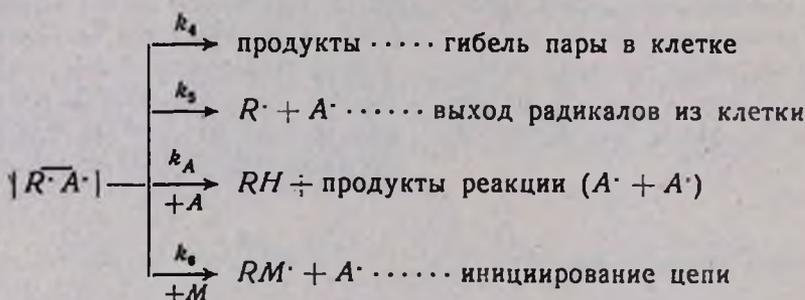
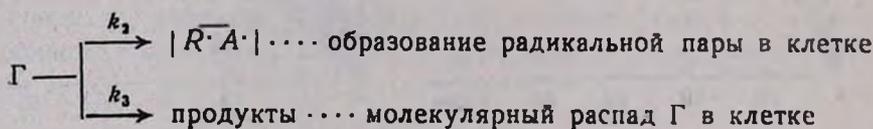
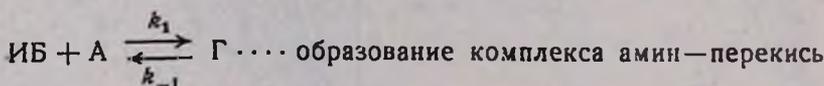
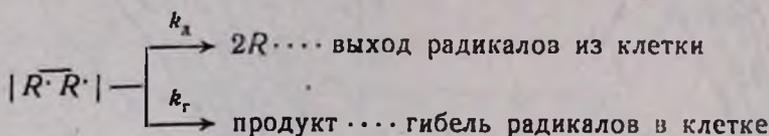
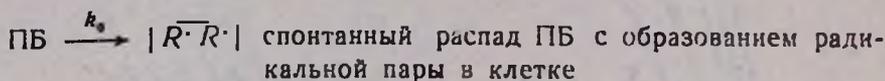
т. е. почти в 1,5 раза больше ожидаемого.

Таким образом, скорость инициированной системы ПБ—А полимеризации в массе описывается уравнением:

$$W_{\text{полн}}(A) = \frac{k_p}{\sqrt{k_{\text{обр}}}} f(A) \sqrt{\left(k^{\circ} + \frac{k'(A)_0}{\text{const} + (A)_0}\right) (\text{ПБ})_0 (M)^n} \quad (10)$$

Несоответствие между (10) и (6) нами объясняется тем, что в актах роста и обрыва цепей принимают участие как обычные ( $RM_n^{\cdot} \equiv n$ ), так и комплексно связанные с  $A$  радикалы ( $RA_n^{\cdot} \equiv n'$ ). На основании этого предположения нами предлагается кинетическая схема, включающая акты инициирования, роста и обрыва цепей.

1) Инициирование цепи.

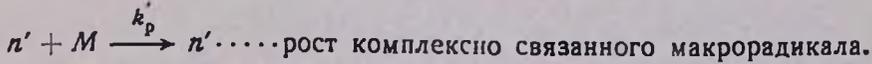
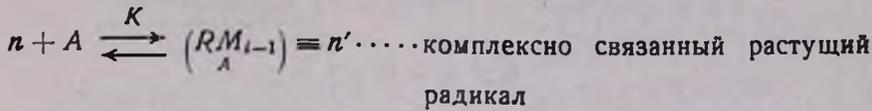
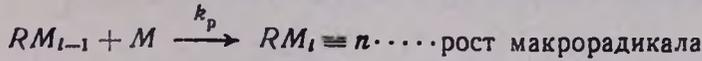


При допущении, что  $k_{\text{ин}}(R^{\cdot}) \gg k_6 |R^{\cdot}A^{\cdot}|$  получается:

$$W_{\text{ин}} = \left\{ \left[ 2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_5 [A]_0}{k_{-1} + k_2 + k_3} \right] [\text{ПБ}]_0 \right\} \frac{k_{\text{ин}} [M]}{k_7 (A) + k_{\text{ин}} [M]}, \quad (10)$$

где  $F = \frac{k_x}{k_x + k_r}$  — вероятность выхода радикалов из клетки.

## II) Рост цепи.



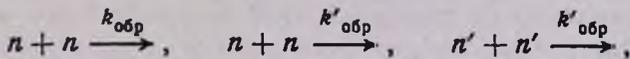
При степенях полимеризации  $\gg 1$  имеем:

$$W_{\text{полн}(A)} = k_p n [M] + k'_p n' [M]$$

$$W_{\text{полн}(A)} = (1 + CK[A]) k_p n [M], \quad (11)$$

где  $C = k'_p/k_p$ .

## III) Обрыв цепи.



отсюда:

$$W_{\text{обр}} = (1 + aK[A])^2 k_{\text{обр}} n^2, \quad (12)$$

где  $\frac{k_{\text{обр}}}{k'_{\text{обр}}} = \frac{a}{2}$  и  $\frac{k''}{k_{\text{обр}}} = a^2$ ,  $a$  — некая константа.

Для стационарной области полимеризации получается:

$$W_{\text{полн}(A)} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{\text{обр}}}} \left[ \frac{1 + \frac{k'}{k_p} K[A]_0}{1 + 2 \frac{k'_{\text{обр}}}{k'_{\text{обр}}} K[A]_0} \right] \times$$

$$\times \left\{ \left[ 2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_5}{k_{-1} + k_2 k_3} [A]_0 \right] \left[ \text{ПБ} \right]_0 \right\}^{1/2}$$

$$\left\{ \frac{k_{\text{ин}}}{k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]} \right\}^{1/2} [M]^{1/2}. \quad (13)$$

Из всего изложенного следует:

$$(W_{\text{полн}(A)} \text{ по схеме}) \sim [A]_0^{0 < n < 1} [\text{ПБ}]_0^{1/2} [M]^{1+1.5}$$

$$(W_{\text{полн}(A)} \text{ опыт.}) \sim [A]_0^{0.6+0.7} [\text{ПБ}]_0^{1/2} [M]^a, \quad \text{где } a > 1.$$

ՉԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ԳԷՐՕՔՍԻԴ-ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՍԻՍՏԵՄՈՎ  
ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԽԻՐԱՐՅԱՆ և **Օ. Ա. ՉԱԼՏՅԿՅԱՆ**

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Վ

Ցույց է տրված, որ 50 աստիճանում և վինիլացետատի փոքր փոխարկումներին դեպքում բենզոլիլի գերօքսիդ-տրիէթանոլամին սիստեմով հարուցված վինիլացետատի զանգվածում պոլիմերացման կինետիկան արտահայտվում է

$$W_{\text{պոլ}} = K_{\text{էֆ}} f([A]) V' \overline{W_{\text{էֆ}}} [M]^{\circ}$$

հավասարումով, որտեղ

$$W_{\text{էֆ}} = \left\{ k^{\circ} + \frac{k' [A]_0}{\text{const} + [A]_0} \right\} [\text{ՊՅ}]_0$$

Ամինի (A) հավելույթով պոլիմերացման արագության մեծացումը հնարավոր չէ բացատրել միայն հարուցման ակտի արագության վրա ամինի ունեցած ազդեցությամբ: Աշխատանքում ենթադրված է, որ շղթաների աճի և հատման ակտերում մասնակցում են ոչ միայն պոլիվինիլացետատային, այլև այս վերջինի և ամինի միջև զոյացած կոմպլեքսային ազատ ռադիկալները:

THE KINETICS OF VINYL ACETATE BULK POLYMERIZATION  
INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE—TRIETHANOL-AMINE SYSTEM

N. M. BEYLERIAN, S. L. MKHITARIAN and **H. A. CHALTYKIAN**

It has been shown that at 50°C the stationary rate law of vinyl acetate bulk polymerization initiated by benzoyl peroxide (P) — triethanolamine (A) system is expressed by the following equation:

$$R_p = K f(A) R_i^{1/2} [M]^{\circ},$$

where

$$R_i = \left\{ K^{\circ} + \frac{K' [A]_0}{\text{const} + [A]} \right\} [P]$$

$f(A)$  — is a function of amino concentration and  $K$  — is the effective polymerization rate constant. It is assumed that  $A$  takes part in the elementary steps of initiating, growth and termination of vinyl acetate bulk polymerization.

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).