

УДК 541.127+547.821+678.744.422

ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНА НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 30 IV 1971

Изучено влияние пиридина (Py) при 50° в интервале концентраций 0,04 ÷ 2,2 моль/л на кинетику инициированной перекисью бензоила полимеризации винилацетата в массе. Установлено, что добавки пиридина до 0,083 моль/л увеличивают скорость полимеризации; дальнейшее увеличение концентрации Py приводит к уменьшению скорости. При $(Py)_0 > 1,16$ моль/л скорость полимеризации становится меньше скорости, определенной в отсутствие Py. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению

$$1/W_{\text{полн}} = A + B(Py)_0.$$

При $[P]_0 < 1,16$ моль/л обрыв цепей квадратичен, при $[P]_0 > 1,16$ моль/л порядок полимеризации по ПБ становится 0,7. Пиридин значительно влияет на средний молекулярный вес образовавшегося поливинилацетата.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

При изучении кинетики полимеризации винилацетата (ВА) в массе, инициированной системой перекись бензоила (ПБ) — триэтанолламин (А), было установлено, что А принимает участие в актах инициирования, роста и обрыва цепей. В работах [1,2] было показано, что А увеличивает скорость гомолиза ПБ, что объясняло наличие концентрации триэтанолламина в числителе уравнения закона скорости полимеризации. Появление концентрации А в знаменателе того же уравнения в работе [1] объяснялось тем, что А образует комплекс с растущими радикалами. По этой причине в актах роста и обрыва цепей участвуют два вида макрорадикалов: $PM_n \equiv n$ и $(PM'_n) \equiv n'$.

Изучение влияния пиридина (Py) на скорость полимеризации ВА в массе, инициированной одной ПБ, представляло определенный интерес из следующих соображений. В отличие от А пиридин не вызывает йодометрически определяемого расхода ПБ при комнатной температуре, считалось, что он не реагирует с ПБ [3,4]. Кроме того, в нашей лаборатории Вардапетян и Хачатрян спектрофотометрически установили, что в диметилформамиде Py и ПБ образуют устойчивый при комнатной температуре комплекс.

Экспериментальная часть

Методика работы подробно описана в работе [1]. Ру перед каждым опытом перегонялся над ВаО в токе азота.

В таблице приведена зависимость скорости полимеризации ВА от [Ру]₀ при 50° и при [ПБ]₀ = (0,34 ± 0,02) · 10⁻² моль/л.

Таблица

[Ру] ₀ , моль/л	0	0,042	0,083	0,166	0,5	1,16	2,20
W _{полн} · 10 ³ , %/мин	5	6	13	10	7,3	5,6	3,7

Из данных таблицы следует, что при [Ру]₀ ≈ 0,083 моль/л скорость полимеризации максимальна, а при [Ру]₀ > 1,16 моль/л она становится меньше скорости, определенной в отсутствие Ру.

Интересна зависимость W_{полн} от [ПБ]₀. Она изучалась при двух значениях [Ру]₀.

Из рис. 1 следует, что:

$$W_{полн} \sim \sqrt{[ПБ]_0} \quad \text{при} \quad [Ру]_0 \leq 0,5 \text{ моль/л,}$$

$$W_{полн} \sim [ПБ]_0^{0,7} \quad \text{при} \quad [Ру]_0 = 1,16 \text{ моль/л.}$$

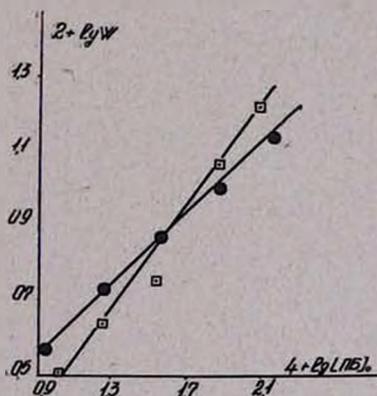
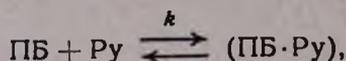


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от [ПБ]₀ при [Ру]₀ = 0,05 моль/л (●), 1,16 моль/л (□).

Этот результат показывает, что по мере увеличения [Ру]₀ параллельно с квадратичным протекает, по-видимому, и линейный обрыв цепей на молекуле Ру. В пользу такого заключения говорит и тот факт, что с увеличением [Ру]₀ при [Ру]₀ > 0,1 моль/л значительно уменьшается средняя степень полимеризации ВА, определенная вискозиметрически в метаноле.

Нижеследующая кинетическая схема удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные.

Как отмечалось выше, ПБ образует комплекс с Ру:

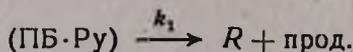
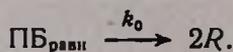


откуда:

$$[\text{ПБ} \cdot \text{Py}] = K [\text{ПБ}]_{\text{равн}} [\text{Py}]_0, \quad (1)$$

где K — константа равновесия; $[\text{ПБ}]_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация ПБ. Ввиду того, что $[\text{Py}]_0 \gg [\text{ПБ}]_0$, $[\text{Py}]_{\text{равн}} \simeq [\text{Py}]_0$.

Первичные свободные радикалы образуются вследствие гомолиза комплексно не связанной ПБ и распада перекись-пиридинного комплекса:



Следовательно:

$$W_{\text{ин}} = 2k_0 F_0 [\text{ПБ}]_{\text{равн}} + k_1 F_1 [\text{ПБ} \cdot \text{Py}]$$

$$W_{\text{ин}} = 2k_0 F_0 [\text{ПБ}]_{\text{равн}} + k_1 K F_1 [\text{Py}]_0 [\text{ПБ}]_{\text{равн}},$$

где F_i — коэффициент эффективности инициирования.

Ввиду того, что

$$[\text{ПБ}]_{\text{равн}} = \frac{[\text{ПБ}]_0}{1 + K [\text{ПБ}]_0},$$

$$W_{\text{ин}} = \frac{2k_0 F_0 + k_1 K F_1 [\text{Py}]_0}{1 + K [\text{Py}]_0} [\text{ПБ}]_0. \quad (2)$$

Обозначим через n стационарную концентрацию растущих цепей: $n \equiv RM_n$. Полагая, что обрыв цепей происходит квадратично и одновременно линейно на молекуле Py, при стационарности и малых пре-
вращениях имеем:

$$\left\{ 2k_0 F_0 + \frac{k_1 F_1 K [\text{Py}]_0}{1 + K [\text{Py}]_0} \right\} [\text{ПБ}]_0 = k_{00} n^2 + k'_{00} n [\text{Py}]_0 \quad (3)$$

При небольших значениях $[\text{Py}]_0$ можно пренебречь скоростью линейного обрыва цепи: $k_{00} n^2 \gg k'_{00} n [\text{Py}]_0$ и $n \sim \sqrt{[\text{ПБ}]_0}$. В том случае, когда концентрация Py большая, имеем $k_{00} n^2 \ll k'_{00} n [\text{Py}]_0$ и $n \sim [\text{ПБ}]_0$. Из (3) следует также, что увеличение концентрации Py приводит к уменьшению стационарной концентрации растущих цепей, следовательно и к уменьшению скорости полимеризации. Вероятно скорость генерации свободных радикалов при распаде комплекса ПБ·Py больше, чем скорость гомолиза одной ПБ. При таком допущении решение квадратичного уравнения (3) по n дает:

$$n \simeq \frac{\sqrt{a^2 [\text{Py}]_0^2 + \frac{4b [\text{Py}]_0}{1 + K [\text{Py}]_0} - a [\text{Py}]_0}}{2}, \quad (4)$$

где

$$a = \frac{k'_{06}}{k_{06}} \quad \text{и} \quad b = \frac{k_1}{k_{06}} F_1 k [\text{ПБ}]_0$$

(4) можно выразить в следующем виде:

$$n \cong \frac{a}{2} [\text{Py}]_0 \left\{ \sqrt{1 + \frac{4b}{a^2 [\text{Py}]_0 (1 + K [\text{Py}]_0)} - 1} \right\}. \quad (5)$$

Поскольку при больших концентрациях Py $\frac{4b}{a^2 [\text{Py}]_0 (1 + K [\text{Py}]_0)} \ll 1$, выражение под корнем можно разложить в ряд. Тогда (5) принимает вид:

$$n \cong \frac{a}{2} [\text{Py}]_0 \left\{ \left(1 + \frac{2b}{a^2 [\text{Py}]_0 (1 + K [\text{Py}]_0)} \right) - 1 \right\} \cong \frac{b}{a (1 + K [\text{Py}]_0)}, \quad (6)$$

откуда:

$$W_{\text{полн}} = \frac{b \cdot K_p [M]}{a (1 + K [\text{Py}]_0)} \quad (7)$$

и

$$\frac{1}{W_{\text{полн}}} = A + B [\text{Py}]_0, \quad (8)$$

что в действительности выполняется (см. рис. 2).

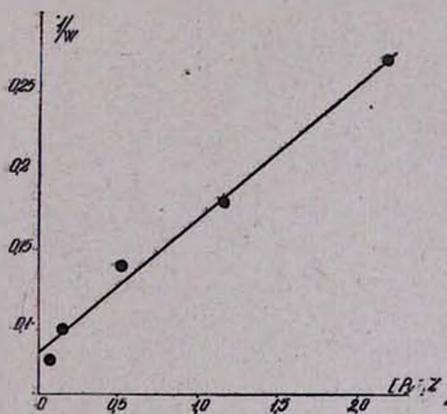


Рис. 2. Зависимость $1/W_{\text{полн}}$ от $[\text{Py}]_0$.

Из сказанного следует, что по своему влиянию на кинетику полимеризации винилацетата в массе пиридин отличается от триэтанолamina. Как пиридин, так и триэтанолamin действуют на акт генерации первичных свободных радикалов, однако их отношение к растущим цепям различно: триэтанолamin образует комплекс с макро-радикалами, способными к росту, а пиридин, взаимодействуя с ними, приводит к обрыву цепи.

Պիրիդինի ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ՎՐԱ

Շ. Շ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 50° -ում պիրիդինի ազդեցությանը բենզոլի գերօքսիդի հարուցված վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ցույց է տրված, որ փորձնական տվյալները բավարարում են

$$1/W_{\text{գոլ}} = a + b [\text{պիրիդին}]$$

հավասարմանը: Այս առնչությունը տեսականորեն կարելի է արտածել ենթադրելով, որ պիրիդինը բենզոլի գերօքսիդի հետ առաջացնում է կոմպլեքս և շղթաները հատվում են ինչպես քառակուսային, այնպես էլ գծային մեխանիզմով, փոխազդելով պիրիդինի մոլեկուլի հետ: Այսպիսով, հատման ակտի մեխանիզմը, կախված է պիրիդինի կոնցենտրացիայից: Երբ $[\text{պիրիդին}]_0 > 1,16$ մոլ/լ, ապա շղթաները հատվում են քառակուսային մեխանիզմով, երբ $[\text{պիրիդին}]_0 < 1,16$ մոլ/լ, ապա պոլիմերացման արագության կարգն ըստ բնագործի գերօքսիդի 0,7 է: Այս ցուցանիշ է այն բանի, որ շղթաների քառակուսային հատման կողքին տեղի է ունենում նաև մակրոադիկալի փոխազդում պիրիդինի հետ: Ցույց է տրված նաև, որ պիրիդինն զգալիորեն ազդում է գոյացող պոլիվինիլացետատի պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա: Ռեակցիոն խառնուրդում պիրիդինի քանակն ավելացնելու հետ նվազում է պոլիվինիլացետատի միջին մոլեկուլային կշիռը:

THE PYRIDINE ACTION ON VINYL ACETATE
BULK POLYMERIZATION

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

Between a concentration interval 0,041 + 2,2 M of pyridine and at 50° the kinetics of Vinyl Acetate bulk polymerization initiated by benzoyl peroxide has been studied. When $[\text{Pyr}]_0 < 1,16$ M chain termination occurs by quadratic law and $R_p = f([\text{Pyr}]_0)$. When $[\text{Pyr}]_0 > 1,16$ M $R_p \sim [\text{Pyr}]_0^{0,7}$ and $1/R_p = A + B [\text{Pyr}]_0$. It has been established that pyridine acts on the mean degree of polymerization too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ն. Մ. Բեյլերյան, Օ. Ա. Չալտյկյան, Շ. Լ. Մխիտարյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 25, 568 (1972).
2. Բ. Մ. Տոգոմոյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Օ. Ա. Չալտյկյան, *ԴԱՆ Արմ. ՍՍՐ*, 34, № 5, 201 (1962); 54, 13, (1967).
3. Օ. Ա. Չալտյկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Յ. Ք. Տարուխանյան, *Իզվ. ԱՊ Արմ. ՍՍՐ*, ԽՈ, 17, 21 (1964).
4. Բ. Մ. Տոգոմոյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Օ. Ա. Չալտյկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 19, 123 (1966).