

УДК 541.127+542.91+678.744.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В
 МЕТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ
 РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ
 ТРИЭТАНОЛАМИНА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Р. В. ЕГОЯН и Л. Б. КНЯЗЬЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 I 1973

Изучено влияние триэтанолamina на кинетику инициированной перекисью бензоила и динитрилом азонзоемальной кислоты полимеризации винилацетата в метанольных и водно-метанольных растворах при 40, 45, 50 и 55°C. Установлено, что во всех системах в присутствии воды скорость полимеризации увеличивается вследствие увеличения отношения констант скоростей роста и обрыва цепей $K_p/K_{ор}^{1/2}$. При этом увеличивается также средний молекулярный вес полимера.

По совокупности полученных данных предполагается возможность альтернативного или совместного комплексобразования с растущими макрорадикалами или изменения конформации последних в системах, содержащих воду и аминоспирт.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Ранее нами было показано [1], что скорость инициированной перекисью бензоила полимеризации винилацетата в водно-метанольных растворах больше скорости полимеризации в метанольном растворе.

Целью настоящей работы является изучение влияния триэтанолamina (ТЭА) на кинетику полимеризации винилацетата в упомянутых средах при инициировании перекисью бензоила (ПБ) и динитрилом азонзоемальной кислоты (ДАК).

Методика эксперимента и обработка полученных данных аналогичны описанным ранее [1].

В первой серии опытов в качестве инициатора была использована ПБ. Установлено, что при 40° скорость инициирования $W_{ин} = K_{ин} [ПБ]$ равна $3,34 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$ в присутствии метанола и в смеси метанол-вода. Энергия активации оказалась равной 30,0 ккал/моль. Таким образом, вода не оказывает влияния на механизм и скорость распада ПБ в смеси винилацетат + метанол. В работе [2]* для скорости инициирования полимеризации винилацетата в массе перекисью бензоила

* Для определения скорости инициирования в настоящей работе, как и в работе [2], в качестве ингибитора применялся 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид.

в отсутствие метанола получено значение $9,6 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 50° , а в настоящей работе $W_{\text{ин}}^{50^\circ} = 14,8 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$. Отсюда следует, что метанол влияет на скорость инициирования полимеризации винилацетата.

Изучение зависимости скорости полимеризации от концентрации ПБ показало, что $W_{\text{пол.}} \sim [\text{ПБ}]^{1/2}$ в присутствии метанола и в смеси метанол+вода. Однако в присутствии воды энергия активации полимеризации почти на $1,5 \text{ ккал/моль}$ меньше, чем в ее отсутствии. Кроме того, в присутствии воды скорость полимеризации винилацетата больше. В табл. 1 приведены значения $K_p/K'_{\text{обр}}$ при различных температурах в присутствии метанола и в смеси метанол+вода.

Таблица 1

Зависимость $K_p/K'_{\text{обр}}$ от температуры в присутствии и отсутствии воды

$K_p/K'_{\text{обр}}$	Температура, $^\circ\text{C}$			
	40	45	50	55
В смеси метанол + вода	0,30	0,445	0,516	0,76
В метаноле	0,21	0,300	0,420	0,61

Во второй серии опытов применялась иницирующая система ПБ+ТЭА. Оказалось, что

$$W_{\text{ин}} = (K_{\text{ин}} + K_1 [\text{ТЭА}]) [\text{ПБ}]. \quad (1)$$

При 50° $W_{\text{ин}} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$. И в этом случае, вода не влияет на $W_{\text{ин}}$; по данным работы [2] при иницировании полимеризации винилацетата в массе $W_{\text{ин}}^{50^\circ} = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$. Энергия активации акта иницирования $22,2 \text{ ккал/моль}$ в присутствии и отсутствии воды. Для эффективной энергии активации полимеризации получены следующие данные: $E_{\text{пол.}} = 18,3$ и $E_p - 1/2 E_{\text{обр}} = 18,3 - 1/2 \cdot 22,2 = 7,2 \text{ ккал/моль}$ в присутствии метанола, $E_{\text{пол.}} = 16,9$ и $E_p - 1/2 \cdot E_{\text{обр}} = 16,9 - 1/2 \cdot 22,2 = 5,8 \text{ ккал/моль}$ в смеси метанол+вода.

На рис. 1 изображена зависимость скорости полимеризации винилацетата от концентрации ТЭА. Установлено, что в присутствии метанола и в смеси метанол+вода скорость полимеризации выражается уравнением

$$W_{\text{пол.}} = K [A]_0^{\sim 0,7} [\text{ПБ}]_0^{\sim 1/2} [M]^a, \quad (2)$$

где $a \geq 1$.

Аналогичное выражение было получено в работе [2], в которой изучалась полимеризация винилацетата в массе.

* Для скорости иницирования в работе [2] приведено $5,8 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$, тоже самое для $W_{\text{ин}}$ системой ПБ+ТЭА. Следует $5,8 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{мин}^{-1}$.

По литературным данным [3], в случае фотополимеризации винилацетата обратная величина средней степени полимеризации не зависит от отношения $W_{пол}/[M]^2$; однако при ведении полимеризации в присутствии метанола и в смеси метанол+вода между упомянутыми величинами имеется линейная связь (рис. 2). Рассчитанные на основании приведенных 2 прямых отношения $K_p/K_{обр}^{1/2}$ показывают, что в присутствии воды значения этого отношения больше почти в 1,3 раза. Коэффициент передачи цепи при 50° через ТЭА равен 0,021 и не зависит от наличия воды в системе (рис. 3).

Рис. 1. Зависимость логарифма скорости полимеризации винилацетата от логарифма концентрации триэтанолamina при $[BA] = 6,4$; $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 50^\circ$: 1 — в метаноле, 2 — в водно-метанольном растворе. $[CH_3OH] = 6,55$; $[H_2O] = 7,19$ моль/л.

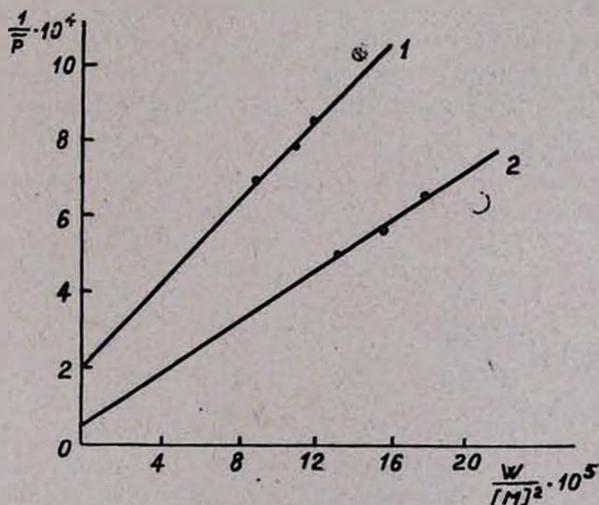
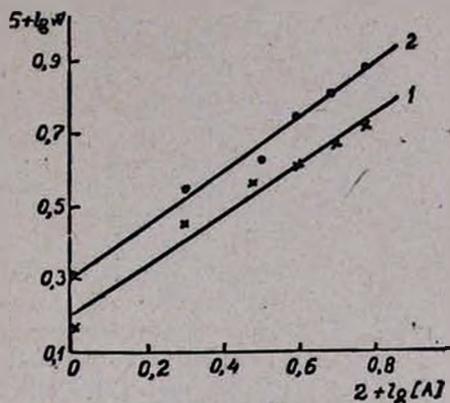


Рис. 2. Зависимость обратной величины средней степени полимеризации винилацетата от отношения $W_{пол}/[M]^2$ при 50°: 1 — в метаноле; 2 — в водно-метанольном растворе. $[CH_3OH] = 6,55$; $[H_2O] = 7,19$ моль/л.

В третьей серии опытов изучалась полимеризация винилацетата, инициированная ДАК. И в этом случае вода не действует на $W_{ин}$. Несмотря на то, что суммарная скорость полимеризации в присутствии мета-

нола ($W_{\text{пол}}^{50^\circ} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$) и в смеси метанол + вода ($W_{\text{пол}}^{50^\circ} = 4,07 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$) почти равны, тем не менее, порядок по мономеру по предварительным данным выше в отсутствии воды.

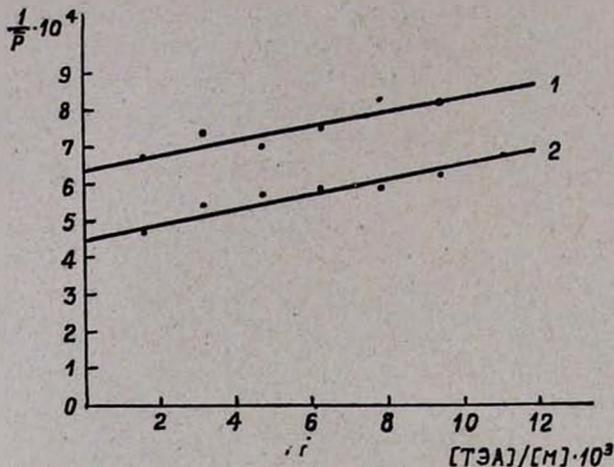
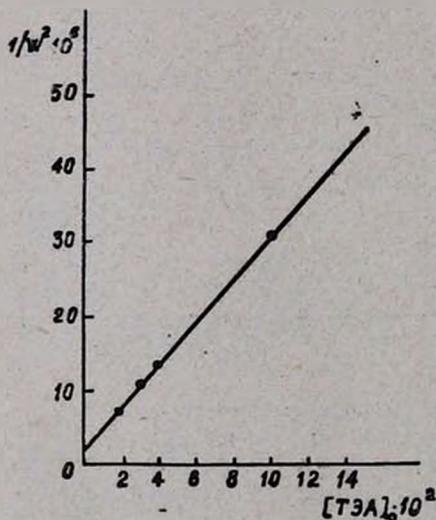


Рис. 3. Зависимость обратной величины средней степени полимеризации винилацетата от отношения [ТЭА]/[М]; 1 — в метаноле; 2 — в водно-метанольном растворе. $[\text{CH}_3\text{OH}] = 6,55$, $[\text{H}_2\text{O}] = 7,19$ моль/л.

Действие ТЭА на скорость инициированной ДАК полимеризации винилацетата оказалось сложным. Методом ингибирования установлено, что ТЭА не влияет на скорость инициирования и $W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{ДАК}]$ и $E_{\text{ин}} = 29$ ккал/моль независимо от наличия воды в системе. Из рис. 4



следует, что при применении ДАК в качестве инициатора скорость полимеризации уменьшается с увеличением концентрации ТЭА по закону

$$W_{\text{пол}}^2 \sim \frac{1}{a + [A]_0}$$

Рис. 4. Зависимость обратного значения скорости полимеризации винилацетата от начальной концентрации триэтилоламина при $[\text{ВА}] = 6,4$, $[\text{ДАК}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 50° .

Аналогичное действие ТЭА установлено при полимеризации винилацетата в массе [4]. Зависимость скорости полимеризации от концен-

трации мономера сложна и ныне подробно изучается. Из данных табл. 2 следует, что независимо от природы инициатора вода влияет на величину отношения $K_p/K'_{обp}$.

Таблица 2

Зависимость значения $K_p/K'_{обp}$ от состава полимеризационной смеси и от способа расчета

$K_p/K'_{обp}$	С о с т а в			
	ВА+ДАК+ +СН ₃ ОН	ВА+ДАК+ +СН ₃ ОН+Н ₂ О	ВА+ДАК+ +ТЭА+СН ₃ ОН	ВА+ДАК+ +ТЭА+ +СН ₃ ОН+ +Н ₂ О
$K_p/K'_{обp} = \frac{\sqrt{2} W_{пол}}{\sqrt{W_{ин}} [M]^2}$	0,243	0,503	0,176	0,377
Из зависимости $\frac{1}{P} = f\left(\frac{W_{пол}}{[M]^2}\right)$	0,226	0,350	0,200	0,230

В присутствии воды средние степени полимеризации винилацетата также увеличиваются (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость средневязкостного мол. веса поливинилацетата $M_v \cdot 10^{-5}$ от состава полимеризационной смеси и концентрации мономера

[M] моль/л	ВА + ПБ + ТЭА		ВА + ДАК		ВА + ДАК + ТЭА	
	СН ₃ ОН	СН ₃ ОН+Н ₂ О	СН ₃ ОН	СН ₃ ОН+Н ₂ О	СН ₃ ОН	СН ₃ ОН+Н ₂ О
6,7	—	—	2,170	3,420	2,110	2,510
6,4	1,234	1,711	2,125	3,322	2,040	2,480
6,0	1,092	1,530	1,870	2,950	1,635	2,242
5,5	0,996	1,305	1,745	2,494	—	—

Все эти данные указывают на правдоподобность предположения, выдвинутого ранее [1,2 и 4], о том, что аминоспирт, метанол и вода могут образовать комплекс с растущими цепями. Кроме того, вода, будучи осадителем для поливинилацетата, в принципе в состоянии менять конформации макромолекул, а также макрорадикалов и таким путем повлиять на кинетику и механизм формирования поливинилацетатных макромолекул.

ՄԵԹԱՆՈԼԱՑԻՆ ԵՎ ՋՐԱ-ՄԵԹԱՆՈԼԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑԹՆԵՐՈՒՄ
ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄՔ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ր. Վ. ԵՂՈՅԱՆ և Լ. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիէթանոլամինի բացակայությամբ և ներկայությամբ, մեթանոլային և ջուր-մեթանոլային լուծույթներում բենզոլիլի գերօքսիդով և ազոբիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցված վինիլացետատի ազդիկայային պոլիմերացման կինետիկան:

Պարզված է, որ ջուրը բոլոր համակարգերում, ինչպես նաև տրիէթանոլամինը պոլիմերումը ազոբիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցելիս, շեն ազդում հարուցման արագության վրա, մինչդեռ ջրի առկայությունը հանգեցնում է $K_p/K_t^{1/2}$ հարաբերության, պոլիմերացման արագության և ստացված պոլիվինիլացետատի միջին-մածուցիկային մոլեկուլային կշիռների մեծանալուն:

Դիտված փաստերը բացատրվում են կոմպլեքսագոյացմամբ և կամ ջրի ներկայությամբ պոլիվինիլացետատի աճող մակրոռադիկալների կոնֆորմացիայի փոփոխվելով:

KINETICS OF VINYLACETATE POLYMERIZATION IN
METHANOL AND METHANOL-WATER HOMOGENEOUS
SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF TRIETHANOLAMINE

N. M. BEYLERIAN, R. V. EGHOYAN and L. B. KNIASIAN

The free-radical polymerization of vinylacetate in methanol and methanol-water homogeneous solutions has been studied in the presence and absence of triethanolamine. The polymerization is initiated by benzoylperoxide and *bis*-isobutyronitrile.

Water has no effect on initiation rate, but in its presence the ratio $K_p/K_t^{1/2}$, the over-all rate and the mean degree of polymerization are greater.

The experimental data are reviewed on the assumption that between macroradicals and water molecules complex is formed, which takes part in the elementary steps of chain growth and termination. An alternative explanation also has been given, that water may act on macroradicals conformation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Г. М. Мармарян, Арм. хим. ж., 26, 422 (1973).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568, (1972).
3. Э. А. Симицына, Х. С. Багдасарян, ЖФХ, 34, 1110 (1960).
4. Н. М. Бейлерян, А. К. Авакян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 26, 619 (1973).