ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 12, 1974

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.821+678.744.422

О НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА—АМИНОСПИРТЫ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН и С. Л. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 III 1974

Установлено, что кинетика полимеризации винилацетата в массе, инициированной системами перекись бензоила (ПБ)—аминоспирт, не описывается классическим уравнением. Показано, что поведение триэтиламина отличается от поведения соответствующих аминоспиртов—в его присутствии ингибируется полимеризация винилацетата. Изучение реакции ПБ—триэтиламин (ТЭА) в винилацетате, метилметакрилате и стироле показало образование черного осадка, обладающего парамагнитизмом. Установлено, что он ингибирует полимеризацию винилацетата.

Табл. 1, библ. ссылок 19.

Литературные данные по применению инициирующих систем амин—перекись относятся в основном к системе ПБ—диметиланилин (ДМА) [1—10]. Установлены следующие закономерности:

$$W_{\text{пол}} = k\{1 + \alpha[\text{ДМА}]_0\}^{1/2}[P]_0^{1/2} \qquad (1)\quad [2, 3]$$

$$W_{\text{пол}} = k\{[\text{ДМА}]_0[\text{ПБ}]_0\}^{1/2} \qquad (2)\quad [4-8]$$

Согласно [4, 6, 7, 9, 10], скорость инициирования выражается уравнением

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}}[\text{ДМА}]_0[\text{ПБ}]_0. \qquad (3)$$

Однако при применении инициирующей системы ПБ—триэтаноламин (А) [11] нами показано наличие сложной зависимости скоростей инициирования и полимеризации винилацетата (ВА) от $[\text{ПБ}]_0$ и $[\text{А}]_0$:

$$W_{\text{ин}} = \{k^0 + k_1[\text{А}]_0/(\text{const} + [\text{А}]_0)\}[\text{ПБ}]_0 \qquad (4)$$

$$W_{\text{пол}} = kf([\text{А}]_0)\{k^0 + k_1[\text{А}]_0/(\text{const} + [\text{А}]_0)[\text{ПБ}_0]\}^{1/2}[M]^m. \qquad (5)$$

Отличие механизма действия (А) от ДМА можно приписать наличию спиртовых групп в первом. В [11] нами было выдвинуто предположение, что (А) образует комплекс с растущей цепью.

$$\sim\sim\overset{H}{\underset{X}{C^*}} + HOC_2H_4N\!< \rightleftarrows \sim\sim\overset{H}{\underset{X}{C^*}}\cdots HOC_2H_4N\!< \qquad (6)$$

и образовавшийся комплекс также участвует в актах роста и обрыва цепи. С этой точки зрения интересно было изучить влияние еще этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинов, отличающихся числом спиртовых групп, на кинетику инициированной ПБ полимеризации ВА.

Экспериментальная часть

Очистка ВА подробно описана в [12]. ПБ очищалась путем 2-кратного переосаждения метанолом из хлороформного раствора. Иодометрически определенная чистота—99,9%. Скорость полимеризации определялась дилатометрически [11]. Дегазация установки проводилась при давлении $\sim 10^{-4}$ *тор*. Вся система неоднократно продувалась гелием марки «о. ч.». Аминоспирты очищались путем неоднократной перегонки при давлении 1—3 *тор* в токе гелия особой чистоты и собирались фракции, кипящие в интервале $\Delta t \simeq 0{,}5°$. Скорость инициирования определялась методом ингибирования. В качестве ингибитора брался 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, являющийся эффективным ингибитором для полимеризации ВА [13].

Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Амин		$(C_2H_5)_2NC_2H_4OH$	$C_2H_5N(C_2H_4OH)_2$	$(HOC_2H_4)_3N$
* 50° $10\cdot W_{пол}$ %/*мин*	1	2,8	1,85	1,60
$W_{ин}/[ПБ]_0=$	*** $k_{ин}$	$k_{ин}+k_{ин}(A)[A]_0$	$k_{ин}+k_{ин}(A)\dfrac{[A]_0}{a+b[A]_0}$	$k_{ин}+\dfrac{k'_{ин(A)}[A]_0}{a'+b'[A]_0}$
** 45° $10^4\cdot k_{ин}(A)$ $M^{-1}/сек^{-1}$	0,007	2,2	0,9	0,9
$E_{ин}$ *ккал/моль*	29,8	10,0	16,2	16,0
$W^2_{пол}\sim$	$[ПБ]_0$	$(a+b[A]_0)[ПБ]_0$	$f([A]_0)\cdot W_{ин}$	$\varphi[A]_0)W_{ин}$
$E_{пол}$ *ккал/моль*	22,9	18,3 при $[A]_0>[ПБ]_0$	14,3	21,0
$E_p-1/2E_{обр}$	8,0 [13]	13,3	6,2	13,0

* $W_{пол}$ рассчитана при $[ПБ]_0=6{,}8\cdot10^{-3}$ *М/л*, $[A]_0=13{,}6\cdot10^{-3}$ *М/л*.

** $k_{ин}$ относится к тем концентрациям амина, где $W_{ин}\sim[A]_0$.

*** $сек^{-1}$.

Из данных таблицы следует, что при применении инициирующих систем ПБ—этилдиэтаноламин и ПБ—триэтаноламин скорости инициирования и полимеризации сложно зависят от $[A]_0$. Поведение диэтиламиноэтанола, содержащего только одну спиртовую группу, отличается от двух остальных аминоспиртов.

Изучение трех аминоспиртов показало, что влияние диэтиламиноэтанола сказывается не только на скорости инициирования. Разность $(E_p - 1/2E_{обр})$ для изученных аминоспиртов значительно отличается от определенной в отсутствие аминоспиртов. Надо отметить, что $\Delta = (E_p - 1/2E_{обр})_A - (E_p - 1/2E_{обр})_{A=0} = 5$, когда аминоспирт содержит нечетное число спиртовых групп (одну или три), для этилдиэтаноламина, содержащего две спиртовые группы $\Delta = -2$ *ккал/моль*. По-видимому, эти данные можно объяснить тем, что между двумя группами ОН имеется взаимодействие $C_2H_5N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{matrix}$ [14]. Если учесть акт (5), то в результате такого взаимодействия свободная валентность растущей цепи неполностью „экранируется" и становится более локализованной из-за образования Н-связи. С этой точки зрения триэтаноламин аналогичен диэтилэтаноламину: $HOC_2H_4N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{matrix}$. На основании данных таблицы можно также заключить, что с уменьшением числа спиртовых групп увеличиваются $W_{ин}$ и $W_{пол}$ ВА, инициированной системами ПБ—аминоспирт. Следовательно, можно предположить, что триэтиламин должен быть более эффективен.

Относительно инициирующей способности системы ПБ—триэтиламин в литературе имеются противоречивые мнения. Согласно Бартлету и Нозаки [15], в присутствии триэтиламина значительно увеличивается скорость распада ПБ, но сильно уменьшается скорость полимеризации ВА. Однако на примере полимеризации метилметакрилата Маргаритовой и Мусабековой [16] установлено, что $W_{пол} \sim \{[ПБ]_0 [(C_2H_5)_3N]_0\}^a$. Помимо того, что мономеры разные, оказалось, что и отношения $[ПБ]_0/[A]_0$ тоже разные. В [15] оно $\simeq 0{,}5$ (<1), а в [16] >1. Данные [16] воспроизводились и у нас, но необходимо отметить следующее*. При постоянстве отношения $[ПБ]/[A] > 1 = \text{const}$, но при малых значениях $[ПБ]_0$ и $[A]_0$ полимеризация метилметакрилата протекала с периодом индукции. Процесс начинался после окрашивания реакционной смеси красно-бурым цветом. Когда $[ПБ]_0/[A]_0 > 2$, метилметакрилат и ВА не полимеризовались.

Аномальное поведение триэтиламина привело к необходимости изучить реакцию ПБ—триэтиламин в мономерах.

В [17—19] при изучении кинетики этой реакции в бензоле хемилюминесцентным методом установлено образование диэтилвиниламина, окисляющегося ПБ при ее избытке. Недавно же было показано отсутствие свободных радикалов при этой реакции методом ЭПР. Однако при проведении реакции в ВА, метилметакрилате или малых количествах бензола, разбавленного гексаном ($[ПБ]_0 = [A]_0 = [C_6H_6]_0 =$

* Работы с метилметакрилатом выполнены в нашей лаборатории Погосян Ж. А. и будут подробно изложены.

$=0{,}2$ М/л), образуется черный осадок, не растворяющийся в мономерах и бензоле*. Изучение этого осадка методом ЭПР показало, что он дает синглет с $g=2{,}0036$ и шириной в ~ 3 э. При хранении на воздухе он не теряет своего радикального характера. Этот осадок полностью ингибирует инициированную ПБ полимеризацию ВА.

ԲԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ԿԻՆԵՏԻԿ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ս. Լ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

Աշխատանքում քննարկված է բենզոիլպերօքսիդ-տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ-, դիէթիլէթանոլ- և տրիէթիլամին համակարգերով զանգվածում հարուցված վինիլացետատի պոլիմերման կինետիկան։ Ցույց է տրված, որ ամինասպիրտների ներկայությամբ կինետիկան չի նկարագրվում ստացիոնար տիրույթի համար դասական պատկերացումներով արտածված հավասարումով։ Հաստատված է, որ տրիէթիլամինը իր վարքագծով լրիվ տարբերվում է ամինասպիրտներից։ ԲՊ—տրիէթիլամին ռեակցիան մի քանի մոնոմերներում անկախ ուսումնասիրելիս առաջացած արգասիքներից մեկը սև գույնի նստվածքը օժտված է կայուն ազատ ռադիկալների հատկությամբ։ Նրա ԷՊՌ ազդանշանը սինգլետ է ($g=2{,}0036$), որի լայնությունը հավասար է ~ 3 էրստեդի։ Այդ նյութի ներկայությամբ լրիվ արգելակվում է վինիլացետատի պոլիմերացումը։

KINETIC OF BULK POLYMERIZATION OF VINYLACETATE INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE—AMINOALCOHOLS

N. M. BEYLERIAN and S. L. MKHITARIAN

The effect of aminoalcohols on the rate of bulk polymerization of vinylacetate has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Horner, E. Schwenk*, Ann., 606, 69 (1950).
2. *Y. Okada*, Kagyo Kagaku Zasschi, 64, 309 (1961); [C. A., 57, 4853 (1962)].
3. *M. Imoto, S. Shoe, H. Takatsugi*, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.), 58, 451 (1955); [C. A., 49, 15283 (1955)].
4. *F. Hrabak*, Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 829 (1960).

* Как отмечалось выше, при проведении реакции в бензоле осадок не образуется и раствор не обладает парамагнитизмом. Этот осадок ныне изучается с целью установления его химической природы.

5. *M. Imoto, T. Otsu*, T. Ota Makr. chem., 16, 10 (1955).
6. *K. Takemoto, A. Nishio. Y. Jikuio, M. Imoto*, там же, 41/43, 97 (1960).
7. *T. Meltzer, A. Tobolsky*, J. Am. Chem. Soc., 76, 5178 (1954).
8. *М. Ф. Маргаритова, К. А. Русакова, В. А. Снимщикова*, ВМС, А-12, 1261 (1971).
9. *N. F. O'Driscoll, J. F. Schmidt*, J. Poly. Sci., 45, 189 (1960).
10. *N. Nishimura*, J. Poly. Sci., A-1, 2015 (1969).
11. *Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
12. *Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян*, Уч. зап. ЕГУ, 2, 25 (1970).
13. *Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 25, 922 (1972).
14. *С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян*, Арм. хим ж. (в печати).
15. *P. Bartlett, K. Nozaki*, J. Am. Chem. Soc., 69, 2299 (1947).
16. *М. Ф. Маргаритова, И. Ю. Мусабекова*, ВМС, 3, № 4, 530 (1961)
17. *Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Р. О. Чалтыкян*, Ж. прикл. спектр., 13, № 3 (1970).
18 *О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян*, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 40 (1972).
19. *С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян*, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 39 (1972).