ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄԱՍՆԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 5, 1974

УДК 542.91+678.744.422

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРАХ

Р. В. ЕГОЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, С. С. ПОСТОЛАКЯН и Г. А. МАРМАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 VI 1973

Изучена кинетика полимеризации винилацетата в смесях метанол+вода при инициировании персульфатом калия и системой персульфат калия+триэтаноламин. Найдено, что полимеризация в присутствии воды приводит к изменению энтропии активации при неизменном значении энергии активации, а метанол влияет на скорость инициирования полимеризации посредством комплексообразования с триэтаноламином. Изучено влияние последнего на степень полимеризации и разветвленность полученного поливинилацетата.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 6.

Ранее нами была исследована инициированная перекисью бензоила и динитрилом азоизомасляной кислоты радикальная полимеризация винилацетата (ВА) в метанольных и водно-метанольных гомогенных растворах, в присутствии и в отсутствие триэтаноламина [1,2].

Наличие воды в системе дает возможность изучать кинетику полимеризации ВА при инициировании водорастворимым инициатором.

Целью настоящей работы является изучение механизма полимеризации ВА, инициированной персульфатом калия и системой персульфат калия+триэтаноламин (ТЭА).

Методом ингибирования [1] были определены скорости инициирования в интервале температур от 40 до 55°. В таблице приведены значения энергий активации инициирования, полимеризации и разности $E_р - {}^1/_2 \cdot E_{обр}$ для двух инициирующих систем.

Таблица

Инициатор	$E_{ин}$, *ккал/моль*	$E_{пол}$, *ккал/моль*	$E_р - {}^1/_2 E_{обр}$, *ккал/моль*
$K_2S_2O_8$	30,5	23,4	8,1
$K_2S_2O_8$ + ТЭА	17,0	13,2	4,7

Разность $E_р - {}^1/_2 E_{обр}$ в случае применения $K_2S_2O_8$, равная 8,1 *ккал/моль*, практически совпадает со значением, полученным в случае инициирования перекисью бензоила полимеризации ВА в массе

(8 *ккал/моль*) [3] и данными Бережных—Фёльдеша и Тьюдеша [4]. Полученная нами зависимость отношения $K_p/K_{обр}^{1/2}$ от температуры* выражается уравнением

$$K_p/K_{обр}^{1/2} = 20{,}0 \cdot 10^4 \exp(-8100/RT)\ M^{-1/2}\ сек^{-1/2}.$$

Из сравнения данных настоящей и предыдущих работ [1, 2] следует, что в присутствии воды увеличивается значение отношения $K_p/K_{обр}^{1/2}$, и действие воды сказывается на изменении энтропии активации, а не на разности $E_p - {}^1/_2 E_{обр}$. В отсутствие воды значение предэкспоненты составляет $5{,}68 \cdot 10^4\ M^{-1/2}\ сек^{-1/2}$ [3]. В присутствии воды это значение увеличивается до $20{,}0 \cdot 10^4\ M^{-1/2}\ сек^{-1/2}$, что говорит в пользу того, что вода, будучи осадителем для ПВА, влияет на конформацию макрорадикалов, делая их более компактными [1, 2].

Подробно изучена кинетика полимеризации ВА в смеси вода+метанол при инициировании системой $K_2S_2O_8 + (HOC_2H_4)_3N$.

Из прямолинейности зависимостей $W_{пол}$ от $[A]^{1/2}$ и $[P]^{1/2}$, а также $\frac{1}{\tau} \approx W_{ин}$ от $[P]$ и $[A]$ (определенных методом ингибирования, где τ — период индукции) вытекает, что

$$W_{пол} \approx \{a + b[A]^{1/2}\}[P]^{1/2}$$

и

$$W_{ин} = K_{ин}[P][A],$$

где $[P]$ и $[A]$ — соответственно концентрации персульфата калия и триэтаноламина.

При изучении влияния метанола на скорость инициирования оказалось, что в отсутствие ТЭА метанол не влияет на скорость инициирования, тогда как с увеличением концентрации метанола уменьшается скорость инициирования системой $K_2S_2O_8$+ТЭА (рис. 1). Замедляющее действие метанола можно объяснить, полагая, что образуется менее активный по отношению к персульфату комплекс

$$-\overset{|}{\underset{|}{N}}: + HOCH_3 \overset{K}{\rightleftharpoons} \left(\overset{|}{\underset{|}{N}}:\cdots H-OCH_3\right) \qquad (\equiv AC).$$

На основании этого можно предложить следующий механизм для генерации первичных радикалов:

$$A_{своб} + P \longrightarrow SO_4^{\cdot-} + HSO_4^- + (HOC_2H_4)_2N-\overset{H}{\overset{|}{C}}-CH_2OH$$

$$A_{своб} + C \overset{K}{\rightleftharpoons} (AC), \text{ откуда: } [A]_{связ} = [AC] = KC_{своб}[A]_{своб},$$

где P — молекула персульфата, C — молекула метанола.

* Отношение $K_p/K_{обр}^{1/2}$ рассчитано, принимая $W_{обр} = 2K_{обр}n^2$.

Концентрация взятого амина $[A_\Sigma]$ равна сумме концентраций связанного и свободного амина, откуда

$$W_{ин} = K_i [P] [A]_{своб} = K_i [P] \frac{[A_\Sigma]}{1 + K[C]},$$

где $[C_0] \cong [C]_{своб}$, т. к. $[C_0] \gg [A]$.

Таким образом,

$$W_{ин} = \frac{[RNO\cdot]}{\tau} = K_i [P] \frac{[A_\Sigma]}{1 + K[C]}.$$

$$\frac{\tau}{[RNO\cdot]} = \frac{1 + K[C]}{K_i [P] [A_\Sigma]} = \frac{1}{\alpha} + \frac{K}{\alpha} [C],$$

где $\alpha = K_i [P] [A_\Sigma]$

$$\tau = \frac{1}{\alpha} [RNO\cdot] + [RNO\cdot] \frac{K}{\alpha} [C].$$

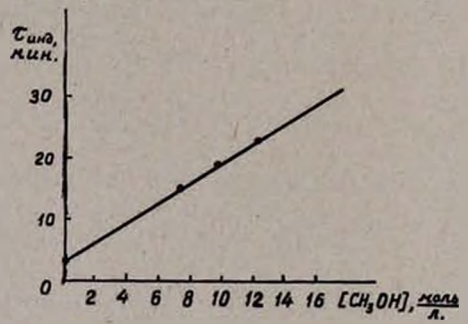

Рис. 1. Зависимость индукционного периода от концентрации метанола при $[BA]=6{,}0$, $[K_2S_2O_8]=1\cdot10^{-3}$, $[ТЭА]=1\cdot10^{-2}$ *моль/л*, 50°.

Из этого уравнения следует линейная зависимость между τ и $[C]$, что в действительности наблюдается (рис. 1). Из рис. 1 определялась константа стойкости образования комплекса (АС)—она оказалась равной 0,7 при 50°.

Из уравнения Майо

$$\frac{1}{\overline{P}} - \left[(1 + \lambda) \frac{K_0}{K_p^2} \frac{W}{[M]^2} - C_S \frac{[CH_3OH]}{[BA]} \right] = C_A \left(\frac{[ТЭА]}{[BA]} \right) + C_M$$

определен коэффициент передачи цепи через молекулу амина (для ВА $\lambda = 0$ [5], $C_S = 7{,}75\cdot10^{-5}$ [1]). C_A оказался равным $2{,}2\cdot10^{-2}$, а $C_M = 1{,}4\cdot10^{-4}$ (рис. 2), что совпадает с лит. данными [6]. Значение C_M совпадает также со значением, определенным из другой зависимости:

$$\left[\frac{1}{\overline{P}_n} - C_S \frac{[CH_3OH]}{[BA]} \right] = f \left(\frac{W}{[M]^2} \right) \text{ (рис. 3).}$$

Интересно было изучить влияние воды и ТЭА на свойства образовавшегося ПВА. Поэтому полученные инициированием $K_2S_2O_8$ и системой $K_2S_2O_8$+ТЭА поливинилацетатные образцы подвергались омылению для определения разветвленности по методу, описанному в работе [1]. Ока-

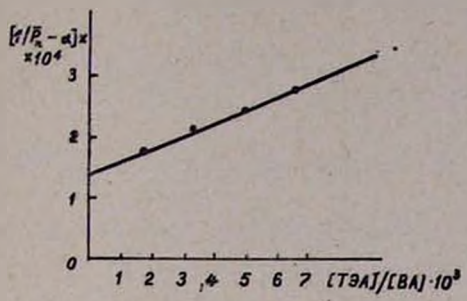

Рис. 2. Зависимость $\frac{1}{\bar{P}_n} - \alpha$ (где $\alpha=(1+\lambda)\frac{K_n W_n}{K_p^2[BA]^2} - C_s\frac{[CH_3OH]}{[BA]}$) от отношения [ТЭА]/[ВА] при 50°.

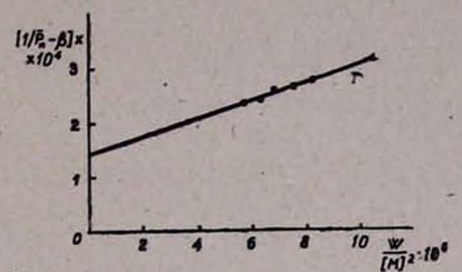

Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{\bar{P}_n} - \beta$ (где $\beta = C_s\frac{[CH_3OH]}{[BA]}$) от $\frac{W_n}{[M]^2}$ при 50°.

залось, что разветвленности в обоих случаях почти одинаковы—на 1260÷1300 звеньев приходится одно разветвление. По сравнению с ПВА, полученным в растворе метанола в отсутствие воды при инициировании перекисью бензоила [1], разветвленность оказалась меньше почти вдвое.

ՋՈՒՐ-ՄԵԹԱՆՈԼԱՅԻՆ ՀՈՄՈԳԵՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ռ. Վ. ԵՂՈՑԱՆ, Ն. Մ. ՐԵՅԼԵՐՑԱՆ, Ս. Ս. ՊՈՍՏՈՒԼԱԿՅԱՆ և Գ. Ա. ՄԱՐՄԱՐՑԱՆ

Ուսումնասիրված է ջուր-մեթանոլային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատով և կալիումպերսուլֆատ—տրիէթանոլամին ռեդոքս համակարգով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկան։ Պարզվում է, որ ջրի ներկայությամբ նախաէքսպոնենտի արժեքը մոտ 4 անգամ մեծանում է, անփոփոխ մնալով $E_p - {}^1/_2E_0$-ի արժեքը։ Այս հանգամանքը և ջրի ներկայությամբ $K_p/K_0^{-1/2}$-ի մեծանալը հեղինակներին հանգեցնում է այն եզրակացության, որ ջրի ներկայությամբ մակրոռադիկալների կոնֆորմացիան ավելի կոմպակտ է։

Արգելակման եղանակով ցույց է տրված, որ մեթանոլը փոքրացնում է հարուցման արագությունը, երբ հարուցումը կատարվում է պերսուլֆատ—տրիէթանոլամին համակարգով։ Դանդաղեցնող ազդեցությունը բացատրվում է տրիէթանոլամին-մեթանոլ ոչ ակտիվ կոմպլեքսի առաջացմամբ։

Վինիլացետատի և ամինի միջոցով որոշված են նաև շղթայի փոխանցման գործակիցները։ Ցույց է տրված, որ ջրի ներկայությամբ մոտ 2 անգամ փոքրանում է պոլիվինիլացետատի ճյուղավորման աստիճանը։

POLYMERIZAZOTION OF VINYLACETATE IN METHANOL-WATER HOMOGENOUS SOLUTIONS

R. V. EGHOYAN, N. M. BEYLERIAN, S. S. POSTOLAKIAN and G. A. MARMARIAN

The free-radical polymerization of vinylacetate has been studied in methanol-water solutions initiated by persulfate and also by persulfate-triethanolamine systems.

It has been found that water diminishes chain branching, while amine is a chain transfer agent.

It is supposed that in the presence of the water the conformation of the macroradicals has been more compuct.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Г. А. Мармарян,* Арм. хим. ж., 26, 442 (1973).
2. *Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Л. Б. Князян,* Арм. хим. ж., 26, 985 (1973).
3. *Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян,* Арм. хим. ж., 25, 922 (1972).
4. *Т. А. Бережных-Фельдеш, Ф. Тьюдеш,* Высокомол. соед., 6, 1529 (1964).
5. *C. H. Bamford, R. W. Dison, G. C. Eastmond,* Polymer, 10, № 11, 885 (1969).
6. *R. Autrata, J. Mueller,* Coll. Czechosl. Chem. Commun., 24, 3442 (1959).