

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.442

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ,
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ
 БЕНЗОИЛА—ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИН

С. Л. МХИТАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 XII 1973

Установлено, что диэтилэтанолламин увеличивает скорость инициированной перекисью бензоила полимеризации винилацетата в массе [$k_{ин(А)} = 1,8 \cdot 10^3 \exp \cdot (-10000/RT) M^{-1} \text{сек}^{-1}$]. Он более эффективен, чем триэтанолламин и является передатчиком цепи. Зависимость коэффициента передачи цепи от температуры выражается уравнением

$$C_A = 2 \cdot 10^5 \exp(-10000/RT).$$

Рис. 2, библи. ссылок 10.

Ранее было показано [1] необычное действие триэтанолламина на кинетику инициированной перекисью бензоила (ПБ) полимеризации винилацетата (ВА) в массе. Было установлено, что

$$W_{п(А)} = k_{эфф} [A]_0^{0+0,2} \cdot [ПБ]_0^{1/2} [M]^a \quad (1)$$

Кинетические данные были обработаны на основании предположения, что образуется комплекс между аминоспиртом и растущим радикалом. Было установлено также участие триэтанолламина в акте инициирования.

В данном сообщении изложены результаты изучения влияния диэтилэтанолламина (ДЭЭА) на кинетику инициированной ПБ полимеризации ВА в массе. ДЭЭА отличается хорошей растворимостью в винилацетате и, в отличие от триэтанолламина, дает возможность варьировать его концентрацией в большом интервале.

Результаты и их обсуждение

Методика работы подробно описана в [1]. Из зависимости скорости полимеризации от начальных концентраций амина и ПБ (рис. 1) следует, что

$$W_{п(А)} = k_{эфф} [a + b [A]_0]^{1/2} [ПБ]_0^{1/2} [M] \quad (2)$$

Из (2) вытекает, что амин влияет только на скорость иницирования. Методом ингибирования (ингибитор — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (R^{\cdot})_{ст} оказался эффективным [2]) определялась зависимость $W_{ин}$ от концентраций ДЭЭА и ПБ.

Установлено, что

$$W_{ин(A)} = [k_0 + k_{ин(A)}[A]_0][ПБ]_0, \quad (3)$$

где

$$k_{ин(A)} = 1,8 \cdot 10^3 \exp(-10000RT) M^{-1} \text{сек}^{-1}. \quad (4)$$

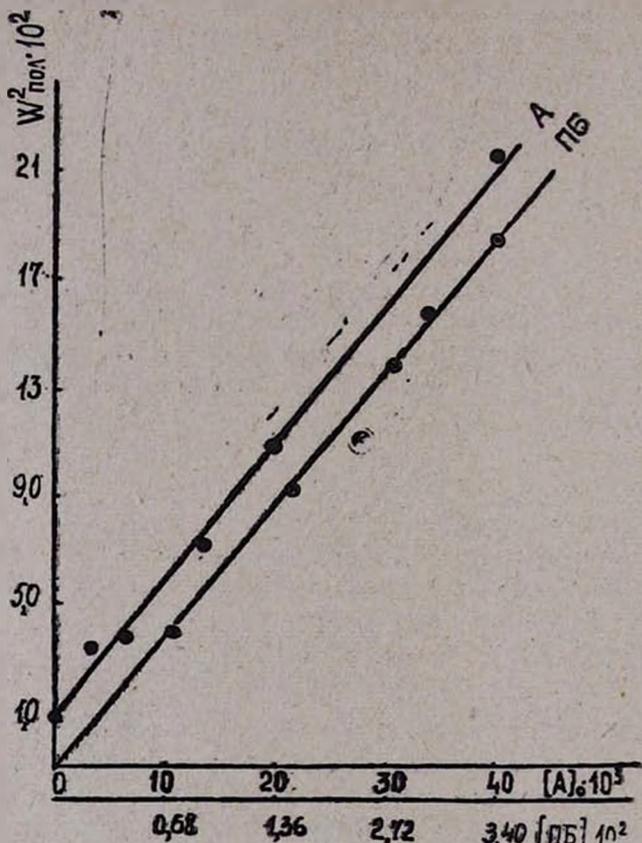


Рис. 1. Зависимость разности квадратов скоростей полимеризации ВА в присутствии и в отсутствие ДЭЭА при 50°. $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Энергия активации иницирования в отсутствие амина оказалась равной 30,0 ккал/моль, что совпадает с найденным нами значением. Если роль ДЭЭА ограничивается его влиянием только на скорость иницирования, то, подставляя ее значение в уравнение «идеальной радикальной полимеризации» [3], получим:

$$W_{п(A)} = \frac{k_p}{k_{адп}} [(k_0 + k_{ин(A)}[A]_0)[ПБ]_0]^{1/2} [M]. \quad (5)$$

Уравнение (5) по виду совпадает с (2). Однако это совпадение нельзя считать доказательством сделанного заключения, ибо в случае идентичности (2) с (5) следует ожидать следующее равенство:

$$E_p - 1/2E_{обp} = E_{п(\Lambda=0)} - E_{1/2} = E_{п(\Lambda)} - E_{ин(\Lambda)}/2 \quad (6)$$

Для проверки (6) изучалась температурная зависимость скорости полимеризации в присутствии и отсутствие* ДЭА.

Уравнение (5) в приведенном виде неприменимо для определения $E_{п(\Lambda)}$. Поэтому нами было использовано выражение (7):

$$W_{п(\Lambda)}^2 - W_{п(\Lambda=0)}^2 = k_{эфф(\Lambda)}^2 [A]_0 [PB]_0 M^2, \quad (7)$$

где

$$k_{эфф(\Lambda)}^2 = \frac{k_p^2}{k_{обp}} k_{ин(\Lambda)}. \quad (8)$$

Логарифмируя (7), получим

$$\lg [W_{п(\Lambda)}^2 - W_{п(\Lambda=0)}^2] = 2 \lg (Pz)_{\Lambda} - \frac{2E_{эфф}}{4,6 \cdot T} + \text{const}. \quad (9)$$

При $[A]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3} M$ $E_{эфф(\Lambda)} = 18,3$ ккал/моль, а при $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2} M$ $E_{эфф(\Lambda)} = 20,6$ ккал/моль. Из этих данных следует:

$$а) E_{п(\Lambda=0)} - 1/2E_{ин} = E_p - 1/2E_{обp} = 8,0 \text{ ккал/моль}$$

$$б) E_{п(\Lambda)} - 1/2E_{ин(\Lambda)} = 18,3 - 1/2 \cdot 10 = 13,3 \text{ ккал/моль}$$

при $[A]_0 = [PB]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $E_{п(\Lambda)} = f([A]_0)$.

Это указывает на то, что в присутствии ДЭА кинетика инициированной ПБ полимеризации ВА в массе не описывается классическим уравнением [3].

В работе [1] нами было показано, что при применении инициирующей системы ПБ—триэтаноламин кинетика полимеризации ВА так же не описывается классическим уравнением радикальной полимеризации. Было выведено уравнение

$$W_{п(\Lambda)} = \frac{k_p}{k_{обp}^{1/2}} \left[\frac{1 + \frac{k_p}{k_p} \cdot K[A]_0}{1 + \frac{k_p}{k_{обp}} \cdot K[A]_0} \right] W_{ин(\Lambda)}^{1/2} [M] \quad (10)$$

Из (10) следует, что в действительности $E_{эфф(\Lambda)} = f([A]_0)$. Таким образом, аминоспирт влияет не только на скорость гомолиза ПБ, но также и на механизм роста и обрыва цепи при полимеризации ВА.

* В отсутствие аминов нами в работе [2] было показано, что: $E_{п(\Lambda=0)} = 23,0$ и $E_p - 1/2E_{обp} = 8,0$ ккал/моль.

Для выяснения влияния аминоспирта на акт передачи цепи изучалось действие ДЭЭА на среднюю степень полимеризации. Коэффициент передачи через ДЭЭА ($C_{\text{ДЭЭА}}$) нами рассчитывался по (12) с учетом данных Синицыной и Багдасарьяна [4], показывающих, что средняя степень полимеризации ВА определяется передачей цепи через мономер и практически не зависит от скорости полимеризации. На основании этого для данного случая применимо уравнение Майо:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + C_{\text{ПВ}} \frac{[\text{ПВ}]_0}{[M]_0} + C_{\text{ДЭЭА}} \frac{[A]_0}{[M]_0} \quad (12)$$

Из рис. 2 следует, что ДЭЭА одновременно является и передатчиком цепи. Из наших данных получается, что

$$C_A = 2 \cdot 10^3 \exp(-10000/RT).$$

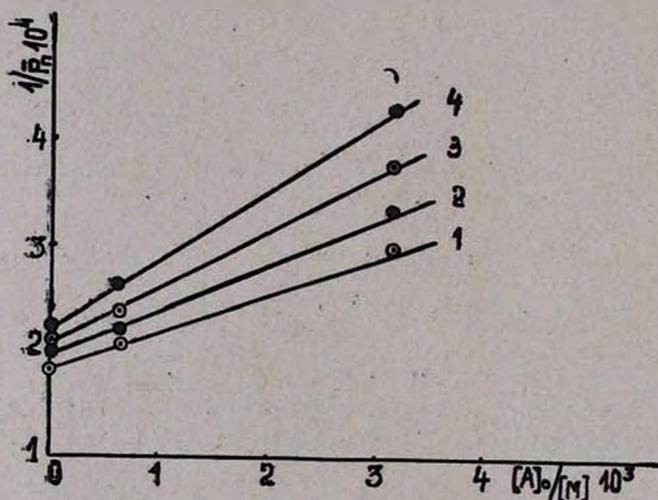


Рис. 2. Зависимость обратной величины средней степени полимеризации ВА от отношения $[A]_0/[M]_0$ при различных температурах и $[\text{ПВ}]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 1 — 40; 2 — 45; 3 — 50; 4 — 55°.

При 40° $C_A = 2 \cdot 10^{-2}$, что удовлетворительно совпадает со значением, определенным одним из нас [5] при изучении влияния ДЭЭА на \bar{P}_n фотополимеризации ВА в массе. Из этого рисунка следует также, что

при 50° $\bar{P}_0^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-4} = C_M + C_{\text{ПВ}} \frac{[\text{ПВ}]_0}{[M]_0}$. Это значение проверялось

также из зависимости \bar{P}_0^{-1} от $\frac{[\text{ПВ}]_0}{[M]}$ в отсутствие амина, откуда полу-

чено $C_M^{50^\circ} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ (по лит. данным, $C_M^{50^\circ} = 1,29 \cdot 10^{-4}$ [6], $20 \cdot 10^{-4}$ [7] и $4,55 \cdot 10^{-4}$ [8], а $C_{\text{ПВ}}^{50^\circ} = 0,15$ (по лит. данным $C_{\text{ПВ}}^{60^\circ} = 0,09$ [9] и $0,15$ [10]).

На основании полученных данных в отсутствие ДЭЭА для C_M и Спб рассчитывалось значение \bar{P}_0^{-1} , оказавшееся равным $2,2 \cdot 10^{-4}$ ($1,2 \cdot 10^{-4} + 0,15 \cdot 6,8 \cdot 10^{-3}$), что совпадает со значением, полученным в присутствии ДЭЭА ($2,1 \cdot 10^{-4}$).

ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԳԵՐՕՔՍԻԴ-ԴԻԷԹԻԼԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ
ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՎԻՆԻԼԱԿԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ս. Լ. ՄԻԽԻՏԱՐՅԱՆ Ե Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բենզոիլպերօքսիդ-դիէթիլէթանոլամին համակարգն ավելի արդյունավետ հարուցիչ է, քան ԲՊ-տրիէթանոլամինը: Ինհիբիտորային եղանակով ցույց է տրված, որ դիէթիլէթանոլամինի ներկայութեամբ մեծանում է ԲՊ-ի համտլիզի արագութիւնը:

$$W_{i.p.} = \{k_0 + k_{i.p. (A)} [A]_0\} [ՊԵ]_0$$

որտեղ

$$k_{i.p. (A)} = 1,8 \cdot 10^3 \exp(-10000/RT) \text{ և.մոլ}^{-1} \text{ վրկ}^{-1}$$

Պարզված է, որ դիէթիլէթանոլամինն ազդում է նաև վինիլացետատի պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա: Այդ ամիսով շղթայի փոխանցման շերտ ամաստիճանից կախումն արտահայտվում է

$$C_A = 2 \cdot 10^5 \exp(-10000/RT)$$

հավասարումով:

KINETICS OF VINYLACETATE BULK POLYMERISATION INITIATED
BY BENZOYL PEROXIDE-DIETHYLETHANOLAMINE SYSTEM

S. L. MKHITARIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that diethylethanolamine acts as initiator and chain transfer agent for the bulk polymerization of vinylacetate in the presence of benzoyl peroxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 922 (1972).
3. D. Smith, J. Appl. Chem., 17, 339 (1967).
4. Э. А. Симицына, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, 34, 1110 (1960).
5. О. А. Чалтыкян, Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).
6. R. Aurata, J. Müller, Coll., 24, 3442 (1959).
7. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Am. Chem. Soc., 71, 2610 (1949).
8. A. Buselli, L. Lindeman, G. Blades, J. Poly. Sci., 28, 485 (1958).
9. M. Matsumoto, M. Maeda, J. Poly. Sci., 17, 438 (1955).
10. R. Chadha, G. Misra, Tr. Faraday Soc., 54, 1227 (1958).