

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 5547.391.31261

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
 В МАССЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ
 БЕНЗОИЛА—АМИНОСПИРТ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Ж. А. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 IV 1974

Изучено влияние этилдиэтанол-(ЭДЭолА) и диэтилэтанол-(ДЭАЭол) аминов на кинетику полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии перекиси бензоила (ПБ).

Установлено, что $W_{\text{пол}} = K [\text{ПБ}]_0^2 [\text{А}]_0^2 [\text{М}]^m + W_{\text{пол}}(\lambda=0)$. Энергия активации полимеризации в отсутствие аминоспиртов 21,6, в присутствии ЭДЭолА — 12,1 и ДЭАЭол — 11,6 ккал/моль.

Определены константы иницирования и передачи цепи этими аминоспиртами, а также эффективность иницирования в присутствии ЭДЭолА и ДЭАЭол (соответственно 1 и 0,6%).

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 9.

На примере полимеризации винилацетата ранее было установлено, что аминоспирты влияют на акты иницирования, роста, обрыва и передачи цепи [1].

Интересно было исследовать влияние аминоспиртов на иницированную ПБ полимеризацию другого мономера—метилметакрилата (ММА).

Экспериментальная часть

Не содержащий ингибитора ММА дважды перегонялся под пониженным давлением в токе гелия марки «в. ч.». Для сравнения изучалось также влияние диметиланилина (ДМА) на кинетику полимеризации ММА. ДМА освобождался от анилина и метиланилина кипячением с уксусным ангидридом, затем перегонялся под пониженным давлением в токе гелия.

Кинетические измерения проводились дилатометрически. Скорость иницирования определялась в присутствии эффективного ингибитора полимеризации ММА — 2,6,6-тетраметил-4-оксилиперидин-1-оксида (RNO). Средние молекулярные веса полученных полимеров определялись вискозиметрически.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации ММА в отсутствие и в присутствии аминоспиртов при 50°. Из (1) следует, что в присутствии аминоспиртов (А) цепь обрывается квадратично, а влияние их сложное.

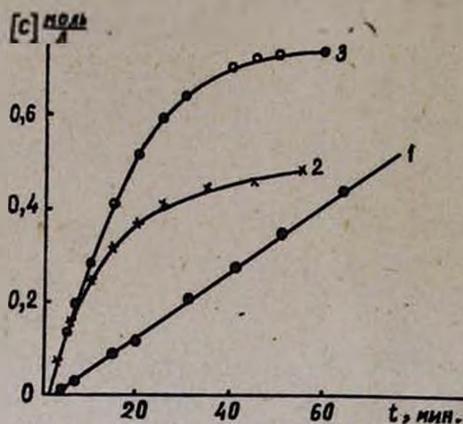


Рис. 1. Кривые полимеризации ММА; 1 — в отсутствие А; 2 — в присутствии ЭДЭолА; 3 — в присутствии ДЭАЭол.

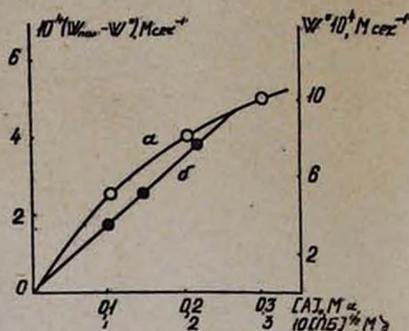


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации: а — от [ПБ], б — от [А]₀.

Из рис. 2 следует, что в присутствии аминоспиртов (А)

$$W_{пол(А)} = k [ПБ]_0^{1/2} [A]_0^{0,5 < n < 0,7} [M]^n + W_{пол}^0 \quad (1)$$

где $W_{пол}^0$ — скорость полимеризации в отсутствие аминоспирта.

Рис. 3 показывает применимость RNO в качестве эффективного ингибитора полимеризации ММА.

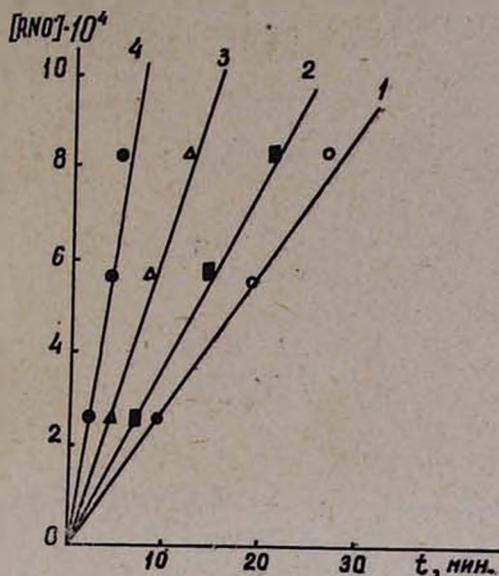
В таблице приведены некоторые кинетические данные, из которых следует, что $(E_p - \frac{1}{2} E_{об})$ зависит от наличия аминоспирта в системе и

$$k_{ин(ДМА)} / k_{ин(А)} \cong 17. \quad (2)$$

При $[A] \geq 0,1$ наблюдается некое „запредельвание“ конверсии (рис. 4). Обозначим через $[M]_-$ предельное значение конверсии. Наши опыты показывают, что

$$[M]_- = f([A]_0 / [ПБ]_0). \quad (3)$$

Такая же закономерность установлена в [2—4] в присутствии иницирующей системы ПБ-ДМА. Функция (3) анализирована О’Дрисколом [3,4] и Нишишурой [5] с применением метода полимеризации, не доходящей до конца, предложенного Тобольским [2].

Рис. 3. Зависимость индукционного периода от концентрации $[RNO]$.

Таблица

Амин	$E_{пол}$, ккал/моль	$E_{инд}$, ккал/моль	$(P\bar{Z}_0)_{ин} \cdot 10^{-7}$, $M^{-1} сек^{-1}$	$(E_p - \frac{1}{2}E_{об})$, ккал/моль
О	21,6	30,5		6,4
ЭДЭола	12,6	17,5	7,1	3,4
ДЭАЭол	11,6	16,1	1,1	3,0
ДМА	9,7	14,3	1,2	2,5

С учетом макрокинетики реакции ПБ-аминоспирт [6,7] для функции (3) получено следующее выражение:

$$\frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \left[\frac{\left(\frac{[A]_0}{2[PБ]_0} \right)^{1/2} + 1}{\left(\frac{[A]_0}{2[PБ]_0} \right)^{1/2} - 1} \right] \frac{k_p \left(\frac{F}{2k_d} \right)^{1/2}}{\sqrt{k_a}} \quad (4)$$

которое удовлетворяет нашим данным.

Известно, что

$$k_{ин} = 2F \cdot k_d \quad (5)$$

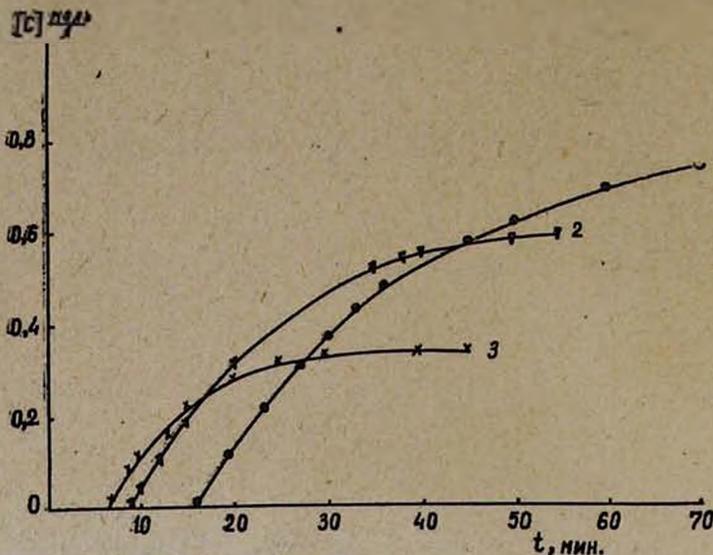


Рис. 4. Зависимость „запределывания“ от концентрации аминокспирта ЭДЭола.

Нетрудно заметить, что на основании (4) и (5) можно рассчитать «эффективность иницирования» (F) и константу распада инициатора (k_d). Оказалось, что $F=1$ и $0,6\%$, соответственно для ЭДЭола и ДЭАЭол. Низкие значения F обусловлены, по-видимому, большой вероятностью гибели радикальных пар в клетке. Такой же вывод был сделан в [6,7] при изучении кинетики реакции ПБ—аминоспирт методом хемиллюминесцентного анализа.

Из [2, 4] известно, что $F_{\text{ДМА}} \sim 10^0\%$. Следовательно,

$$\frac{k_{d(\text{ДМА})}}{k_{d(\text{А})}} = \frac{k_{\text{ин}(\text{ДМА})}}{k_{\text{ин}(\text{А})}} \cdot \frac{F_{(\text{А})}}{F_{(\text{ДМА})}} \approx 1,7.$$

Изучение влияния ЭДЭола и ДЭАЭол на среднюю степень полимеризации показало, что аминокспирты передают цепь.

$$C_{\text{ЭДЭола}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \exp(-9200/RT)$$

$$C_{\text{ДЭАЭол}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \exp(-10100/RT)$$

Таким образом, в случае полимеризации как винилацетата, так и ММА, аминокспирты влияют на элементарные акты иницирования, роста, обрыва и передачи цепи.

ԲԵՆԶՈՒՂԳԵՐՔՄԻՆ-ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Լ Ժ. Ա. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է էթիլդիէթանոլամինի (I) և դիէթիլէթանոլամինի (II) ազդեցութիւնը բենզոլիլպրօքսիդով հարուցված զանգվածում մեթիլմետակրի-

լատի պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ինհիբիտորային մեթոդի օգտագործման միջոցով հարուցման ակտի արագության հաստատունի համար ստացված է հետևյալ արտահայտությունը՝

$$k_{mI} = 7,1 \cdot 10^7 \exp(-17500/RT) M^{-1} վրկ^{-1}$$

$$k_{mII} = 1,12 \cdot 10^7 \exp(-16100/RT) M^{-1} վրկ^{-1}$$

Ցույց է տրված պոլիմերի գոյացման սահմանային արժեքի առկայությունը, ըստ որում $[M]_{\infty} = f([A]_0/[PQ])$: Վերջին ֆունկցիայի օգնությամբ հնարավոր է եղել հաշվել «արդյունավետության» գործակիցը՝

$$F_{\text{ЭДЭОЛ}} \cong 1\%$$

$$F_{\text{ДЭАЭОЛ}} \cong 0,6\%$$

KINETICS OF METHYLMETHACRYLATE BULK POLYMERIZATION: INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE-AMINOALCOHOL SYSTEM

N. M. BEYLERIAN and J. A. POGHOSSIAN

The influence of aminoalcohols on methylmethacrylate bulk polymerization initiated by benzoylperoxide has been studied in the absence and presence of aminoalcohols. It has been found that the aminoalcohol molecule functions as a chain transfer agent.

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. A. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 80, 5927 (1958).
3. R. O'Driscoll, J. Mc. Ardle, J. Polymer. Sci., 40, 557 (1959).
4. R. O'Driscoll, J. F. Schmidt, J. Polymer. Sci., 45, 189 (1960).
5. N. Nishimura, J. Polymer. Sci., A-1, 2015 (1969).
6. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР; 54, 181 (1972).
7. Р. О. Чалтыкян, Канд. дисс., ЕГУ, 1973.