

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В МАССЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА—ТРИЭТАНОЛАМИН

Б. М. СОГОМОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. Г. ТУМАГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1974

Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола в массе, инициированной системой перекись бензонла (ПБ)—триэтанолламин (ТЭА). Установлено, что с увеличением основности мономера-растворителя скорость инициирования цепей увеличивается. ТЭА не только участвует в акте инициирования, но и влияет на $k_p/\sqrt{k_{об}}$

Рис. 2, табл. 5, библи. ссылок 5.

При исследовании кинетики реакции ПБ-ТЭА в различных растворителях установлено, что с увеличением основности растворителя увеличивается скорость распада ПБ [1]. Так как реакция ПБ-ТЭА имеет радикально-цепной характер, возникает вопрос, на какой из элементарных актов влияет растворитель. В настоящей работе сделана попытка ответить на этот вопрос. Для этого определены и сравнены друг с другом скорости инициирования и полимеризации ММА и стирола в массе. Мономеры в данном случае играют роль растворителей. Скорость полимеризации определялась dilatометрически, скорость инициирования—методом ингибирования. В качестве ингибитора использовался 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил.

Экспериментальная часть

Стирол очищался встряхиванием с 10% раствором гидроокиси калия, промыванием водой до нейтральной реакции, обезжоживанием хлористым кальцием и перегонкой в вакууме. Метилметакрилат дважды перегонялся в вакууме.

В табл. 1 приведены величины скоростей инициирования и полимеризации ММА при различных температурах в отсутствие и в присутствии ТЭА. Понижение $E_{ин}$ на 10,3 ккал/моль под действием аминспирта явно говорит о его участии в процессе инициирования. Если амин влияет только на акт инициирования, то величины

$\frac{W_{полн}(A)}{W_{полн}(0)}$ и $\sqrt{\frac{W_{ин}(A)}{W_{ин}(0)}}$ должны быть равны (табл. 2). Расчет показал практическое равенство

этих величин. Однако сравнение разности $E_p - \frac{1}{2}E_{00}$ в отсутствие и в присутствии амина (5,1 и 3,5 ккал/моль) приводит к заключению, что ТЭА участвует не только в акте инициирования, но и в актах роста и обрыва цепей.

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	ТЭА = 0		$E_{\text{ин}},$ ккал/моль	$E_{\text{полн}},$ ккал/моль	ТЭА = 0,04 моль/л		$E_{\text{ин}},$ ккал/моль	$E_{\text{полн}},$ ккал/моль
	$W_{\text{полн}} \cdot 10^3,$ моль/л·сек	$W_{\text{ин}} \cdot 10^3,$ моль/л·сек			$W_{\text{полн}} \cdot 10^3,$ моль/л·сек	$W_{\text{ин}} \cdot 10^3,$ моль/л·сек		
35	2,05	1,27	30,9	20,6	5,93	8,93	20,6	13,8
44	4,50	5,33			12,01	29,40		
54	13,43	28,83			24,49	83,33		
63	30,00	69,50						

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{W_{\text{полн}}(A)}{W_{\text{полн}}(0)}$	$\frac{W_{\text{ин}}(A)}{W_{\text{ин}}(0)}$	$\sqrt{\frac{W_{\text{ин}}(A)}{W_{\text{ин}}(0)}}$	$\frac{W_{\text{полн}}(A)}{W_{\text{полн}}(0)} / \sqrt{\frac{W_{\text{ин}}(A)}{W_{\text{ин}}(0)}}$
35	2,89	7,03	2,65	1,09
44	2,67	5,51	2,35	1,13
54	1,82	2,89	1,70	1,07

Прямыми опытами методом ингибирования установлено, что иницирование описывается уравнением второго порядка $W_{\text{ин}} = k(P)(A)$. Скорость полимеризации имеет половинный порядок по ПБ и переменный по аминоспирту, причем по мере роста концентрации амина порядок уменьшается, стремясь к нулю (рис. 1,2).

Аналогичные расчеты сделаны для стирола.

Из табл. 3 следует, что в этом случае влияние амина сказывается в меньшей степени, чем в случае ММА, т. к. уменьшение $E_{\text{ин}}$ под действием аминоспирта составляет всего 3,8 ккал/моль. Величина $E_p - \frac{1}{2}E_{00}$ под действием амина практически не изменяется (7,4 и 8,0 ккал/моль). Отсюда можно было бы заключить, что аминоспирт участвует только в акте инициирования. Однако против этого вывода свидетельствуют два следующих факта: во-первых, данные табл. 4, во-вторых, определение порядка реакции полимеризации по компонентам показало, что половинный порядок по перекиси сохраняется, а по аминоспирту порядок близок к нулю (0,125).

Иницирование описывается уравнением второго порядка.

Переменный и стремящийся к нулю порядок по аминоспирту наблюдался ранее в [2] и был объяснен предположением об образовании

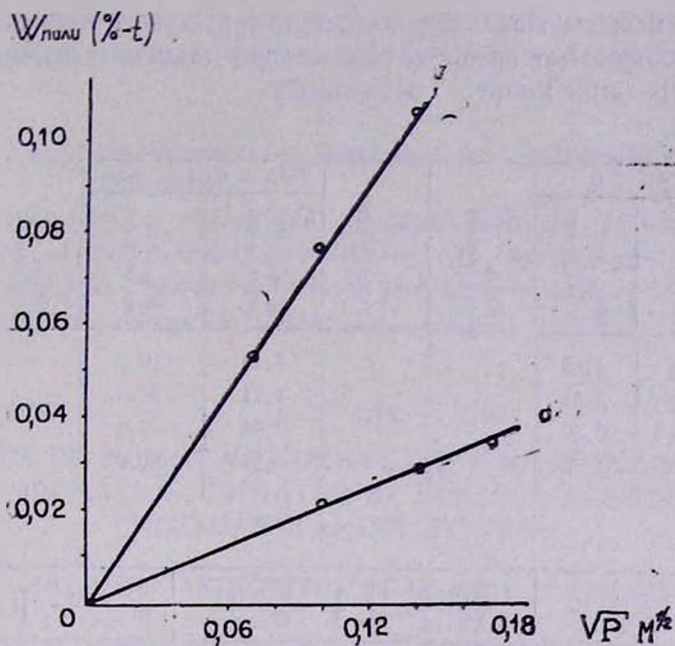


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации перекиси бензоила: а — для метилметакрилата $t=44^\circ$ и $[ТЭА]=0,039$ моль/л; б — для стирола $t=50^\circ$ и $[ТЭА]=0,040$ моль/л.

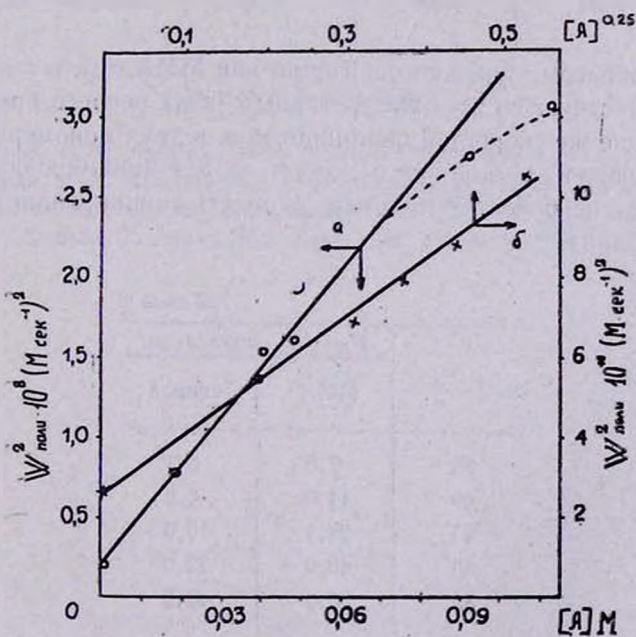


Рис. 2. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации триэтаноламина: а — для метилметакрилата $t=44^\circ$ и $[ПА]=0,01$ моль/л; б — для стирола $t=50^\circ$ и $[ПБ]=0,01$ моль/л.

комплекса между молекулой аминспирта и растущим макрорадикалом, а также сложностью процесса образования первичных радикалов при реакции ПБ—аминспирт.

Таблица 3

$t, ^\circ\text{C}$	ТЭА = 0		$E_{\text{полн}}$ ккал/моль	$E_{\text{ин}}$ ккал/моль	ТЭА = 0,04 моль/л		$E_{\text{полн}}$ ккал/моль	$E_{\text{ин}}$ ккал/моль
	$W_{\text{полн}} \cdot 10^5$, моль/л·сек	$W_{\text{ин}} \cdot 10^5$, моль/л·сек			$W_{\text{полн}} \cdot 10^5$, моль/л·сек	$W_{\text{ин}} \cdot 10^5$, моль/л·сек		
40	0,53	4,68	22,1	29,4	1,12	10,7	20,8	25,6
44	0,82	8,51			1,71	18,5		
50	1,64	20,40			2,96	43,3		
55	2,63	39,80			5,25	80,0		

Таблица 4

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{W_{\text{полн}} (A)}{W_{\text{полн}} (0)}$	$\frac{W_{\text{ин}} (A)}{W_{\text{ин}} (0)}$	$\sqrt{\frac{W_{\text{ин}} (A)}{W_{\text{ин}} (0)}}$	$\frac{W_{\text{полн}} (A)}{W_{\text{полн}} (0)} / \sqrt{\frac{W_{\text{ин}} (A)}{W_{\text{ин}} (0)}}$
40	2,10	2,20	1,48	1,4
44	2,08	2,17	1,47	1,4
50	1,80	2,10	1,45	1,2
55	2,00	2,00	1,41	1,4

Таким образом, при полимеризации как ММА, так и стирола молекула ТЭА участвует во всех элементарных актах цепного процесса.

Сравнение же скоростей иницирования в двух мономерах приводит к заключению, что растворитель влияет на акт иницирования, причем с увеличением основности* мономера скорость иницирования цепей возрастает (табл. 5).

Таблица 5

$t, ^\circ\text{C}$	$W_{\text{ин}} \cdot 10^5$, моль/л·сек	
	ММА	стирол
35	7,6	3,1
40	14,0	6,0
44	24,1	10,0
50	40,0	22,9
55	65,0	40,2

* За меру основности берется смещение частоты колебания $\Delta\nu$ водородсодержащей связи в ИКС протонодонорных соединений в присутствии протонаакцептора, основность которого подлежит определению. Этим методом найдено, что основность ММА больше основности стирола [3,4].

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ԵՎ ՍՏԻՐՈԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ՄԱՍՍԱՅՈՒՄ

Բ. Մ. ՍՈԴՈՄՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ա. Հ. ԹՈՒՄԱԳՅԱՆ

Ֆուլց է տրված, որ լուծիչի հիմնայնության աճի հետ մեծանում է նրա մեջ ընթացող բենզոիլ պերօքսիդ-տրիէթանոլամին ռեակցիայի հարուցման ակտի արագությունը: Դիտված է նաև, որ լուծիչը մասնակցում է շղթայական սյրոցների ոչ միայն հարուցման ակտին, այլ ազդում է $k_p/\sqrt{k_{tr}}$ մեծության վրա:

KINETICS OF METHYLMETHACRYLATE AND STYRENE BULK
POLYMERIZATION, INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE—
TRIETHANOLAMINE SYSTEM

B. M. SOGHOMONIAN, N. M. BEYLERIAN and A. H. TUMAGHIAN

Kinetics of methylmethacrylate and styrene bulk polymerization initiated by benzoyl peroxide-triethanolamine system has been studied. Correlation between chain initiation rate and monomer basicity has been established. It has been shown that triethanolamine takes part in the chain initiation reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 922 (1972).
3. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 84.
4. T. Kagla, Y. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 773 (1968).