

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.391.31261

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
 В МАССЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПБ-
 ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИН

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Ж. А. ПОГОСЯН и Г. А. МАРМАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 X 1977

В наших ранних работах [1, 2] было показано, что замена атома водорода в молекуле триэтиламина одной или несколькими группами ОН приводит к увеличению эффективности инициирования перекисью бензоила полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе. Однако аминоспирты уступают в эффективности диметиланилину (ДМА). Интересно было рассмотреть эффективность фенилдиэтанолamina (А), содержащего, кроме оксальной группы, ароматическое кольцо.

Экспериментальная часть

Подробности dilatометрических измерений и очистки ПБ и ММА описаны в [1]. Амин очищался перекристаллизацией из метанола. Опыты проводились в интервале 35—60° до превращений мономера, не превышающих 10%.

На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные при постоянстве в одной серии опытов [А], во второй—[ПБ].

Из обработки полученных данных следует, что

$$W_{\text{пол}} \sim [\text{ПБ}]_0^{1/2} [\text{А}]_0^{1/2}$$

Аналогичная закономерность установлена при остальных температурах. Из рис. 1 видно, что, во-первых, можно пренебречь скоростью распада ПБ по сравнению со скоростью ее распада под воздействием А, и что цепь инициируется в результате бимолекулярной реакции ПБ+А, в третьих, присутствие А не приводит к изменению механизма обрыва: он остается квадратичным.

На рис. 2 показана зависимость суммарной скорости полимеризации от температуры в аррениусовских координатах в отсутствие и присутствии А.

Оказалось, что $E_{эф. (\lambda=0)} = 20$ и $E_{эф. (\lambda)} = 11,5$ ккал/моль.

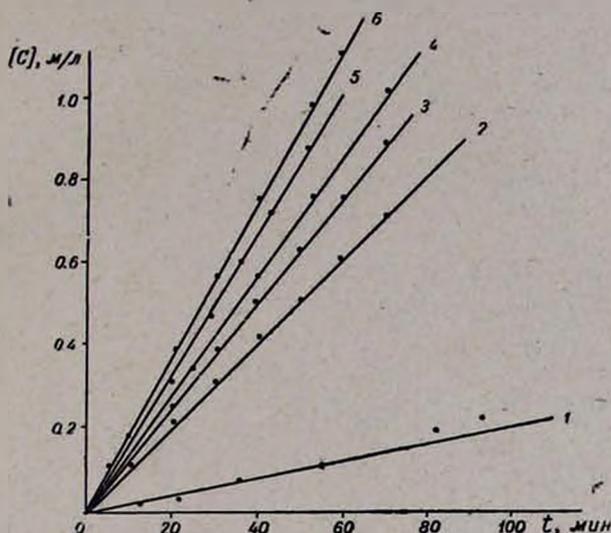


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА ПБ=0,01 м/л. 1 — А=0; 2, 3, 4, 6 — А = 0,00125, 0,0025, 0,0035, 0,0050 м/л, 2, 5 — А = 0,00125 м/л, ПБ=0,01, 0,62 м/л.

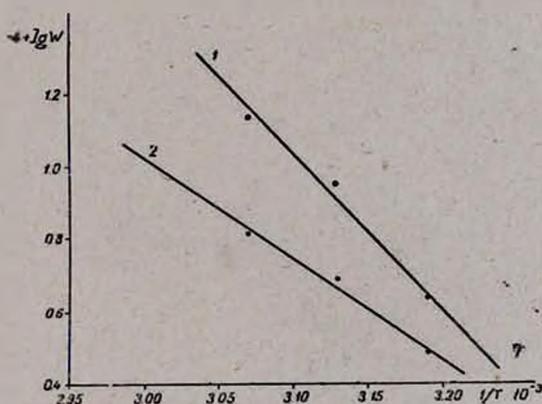


Рис. 2. Зависимость суммарной скорости от температуры: 1 — А=0, 2 — в присутствии А.

С целью проверки бимолекулярности реакции иницирования определялась скорость этого акта методом ингибирования и ее зависимость от $[ПБ]_0$ и $[А]_0$ и от температуры (рис. 3). В табл. 1 приведены константы иницирования, полученные при использовании различных аминов.

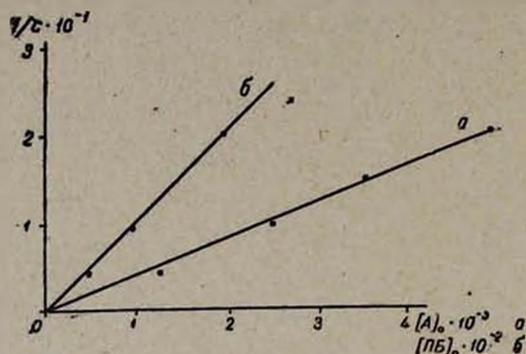


Рис. 3. Зависимость скорости иницирования: а — от А, б — от ПБ.

Таблица 1

Амин	Температурный интервал, °С	$K_{ин}$, $M^{-1} \cdot сек^{-1}$	А (пред- экс. мно- житель)	$E_{ин}$
Триэтиламин (ТЭА)	20—35	$8,6 \cdot 10^{-6}$	10^3	13,34
Диметиламин (ДМА)	20—35	$9,5 \cdot 10^{-4}$	10^5	14,3
Диэтилэтанолламин (ДЭЭоЛА)	50—65	$1,69 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^7$	16,1
Этилдиеэтанолламин (ЭДЭоЛА)	50—65	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^7$	17,5
А	40—59	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^8$	15,6

Пользуясь значениями $K_{эфф}$ и $K_{ин}$, мы рассчитали величину $K_p/K_{об}^{1/2}$.

Таблица 2

Амин	$10^3 \cdot (K_p/K_{об}^{1/2})_{60^\circ}$	$(E_p - 1/2E_{об}),$ ккал/моль
ПБ	10,60	6,40
ТЭА	8,20	5,72
ДМА	6,45	2,05
ДЭЭоЛА	8,30	3,40
ЭДЭоЛА	11,00	3,00
А	12,40	3,70

При описании иницирующих систем необходимо изучение их влияния на среднюю степень полимеризации (P). С этой целью нами изучена зависимость среднего молекулярного веса от концентрации амина. Способность амина влиять на P количественно характеризуется коэффициентом передачи цепи (C_A).

$$\frac{1}{P} = C \sqrt{[A]_0} + C_x \frac{[X]}{[M]} + C_A \frac{[A]}{[M]}$$

где

$$C = \frac{K_0'^{1/2}}{K_p} \frac{\sqrt{K_{ип} \cdot [ПВ]^{1/2}}}{[M]}$$

Откладывая $[A]_0/[M]_0$ против $\left(\frac{1}{P} - C\sqrt{A}\right)$, получаем прямую с тангенсом угла наклона, равным C_A .

$$C_A = 3,2 \cdot 10 \exp(12600/RT)$$

где

$$12600 = (E_A - E_p)$$

В табл. 3 приведены полученные значения C_A для различных аминоспиртов.

Таблица 3

Амин	$10^3 \cdot C_A^{35}$	$10^4 \cdot C_A$	$(E_A - E_p)$, ккал/моль
ДЭЭола	1,1	1,36	10,1
ЭДЭола	1,4	1,21	9,2
А	1,5	12	12,6

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 119 (1974).
2. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).