

# АМИНОСПИРТЫ—ПЕРЕДАТЧИКИ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

С. Л. МХИТАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 I 1977

Установлено, что триэтаноламин (ТЭА), этилдиэтаноламин (ЭДЭА) и диэтилэтаноламин (ДЭА) в количествах, не превышающих  $10^{-2}$  м/л, влияют на среднюю степень полимеризации, увеличивая одновременно скорость полимеризации винилацетата (ВА), иницированной перекисью бензоила (ПБ) в массе. При конверсии не больше 10% самовыгибирование и самоускорение не наблюдаются.

Определены коэффициенты ( $C_x$ ) передачи цепи перечисленными аминспиртами при 40, 45 и 50°. Зависимость  $C_x$  от температуры выражается уравнениями

$$C_{\text{ТЭА}} = 1,82 \cdot 10^3 \exp(-6000/RT)$$

$$C_{\text{ЭДЭА}} = 3,3 \cdot 10^4 \exp(-7600/RT)$$

$$C_{\text{ДЭА}} = 2 \cdot 10^5 \exp(-10000/RT)$$

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 6.

В предыдущих работах было установлено, что аминспирты (триэтаноламин, этилдиэтаноламин, диэтилэтаноламин) увеличивают скорость полимеризации винилацетата, иницированной перекисью бензоила, как в массе, так и в присутствии метанола [1—3]. Влияние аминспиртов обусловлено увеличением скорости гомолиза ПБ—основного компонента иницирующей системы. Показано также, что кинетика полимеризации винилацетата в присутствии упомянутых иницирующих систем отличается от кинетики «идеальной» полимеризации. Было высказано предположение, что аминспирт образует комплекс с растущим радикалом и тем самым влияет на константы элементарных актов роста и обрыва цепи.

Для определения способности этих же аминспиртов быть передатчиками цепи в настоящем сообщении изучено влияние некоторых аминспиртов на средний молекулярный вес поливинилацетата, синтезированного в присутствии различных количеств аминспиртов при 40, 50 и 55°. Во всех опытах основной компонент иницирующей системы—перекись бензоила. Измерения проводились dilatометрическим методом. Полимеризация доводилась до 10—12%. Для прекращения процесса реакцию массу вливали в холодный гексан. Средний молеку-

лярный вес определялся вискозиметрически в растворе ацетона. Методика проведения опытов описана в [1].

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние аминоспиртов на  $\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$  при различных температурах  
( $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$  м/л)

| $10^4 \cdot \frac{[A]_0}{[BA]_0}$<br>аминоспирт | $t, ^\circ\text{C}$ |      |      |       |      |      |      |       |      |      |      |       |
|-------------------------------------------------|---------------------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|
|                                                 | 40                  |      |      |       | 45   |      |      |       | 50   |      |      |       |
|                                                 | 0                   | 6,27 | 12,5 | 18,75 | 0    | 6,27 | 12,5 | 18,75 | 0    | 6,27 | 12,5 | 18,75 |
| Триэтаноламин                                   | 5,85                | 4,86 | 4,79 | 4,66  | 4,30 | 4,05 | 3,90 | 3,80  | 4,04 | 3,87 | 3,70 | 3,57  |
| Этилдигэтаноламин                               | 5,85                | 4,80 | 4,67 | 4,48  | 4,30 | 4,00 | 3,80 | 3,63  | 4,04 | 3,67 | 3,59 | 3,39  |
| Диэтилдигэтаноламин                             | 5,85                | 4,42 | 4,60 | 4,42  | 4,30 | 3,90 | 3,65 | 3,36  | 4,04 | 3,65 | 3,30 | 3,00  |

На рис. 1 и 2 приведена зависимость  $\bar{P}^{-1}$  от  $[A]_0/[BA]_0$ . Из рисунков следует, что полученные нами данные удовлетворяют уравнению

$$\bar{P}_n^{-1} = \bar{P}_0^{-1} + C_A \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (1)$$

аналогичному уравнению Майо.

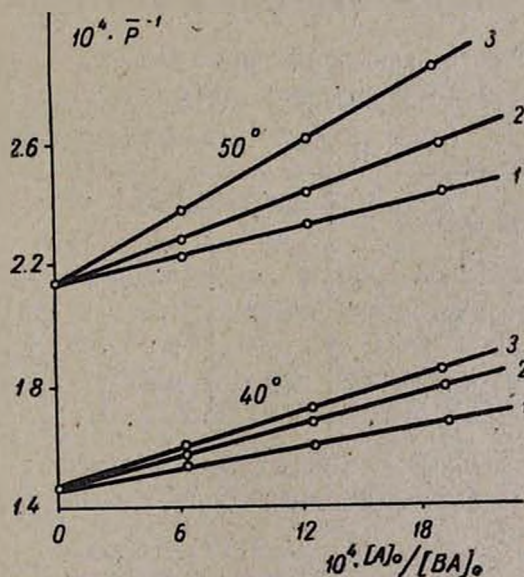


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации винилацетата от отношения  $[A]_0/[BA]_0$  при 40 и 50°C ( $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л): 1 — триэтаноламин, 2 — этилдигэтаноламин, 3 — диэтилдигэтаноламин.

Применимость этого уравнения к нашему случаю объясняется тем, что, согласно данным работы Сенициной и Багдасарьяна [4], средняя степень



полимеризации винилацетата определяется не скоростью полимеризации (в работе [4] применялось фотоиницирование), а передачей цепи через молекулу винилацетата. Ввиду того, что, с одной стороны, скорость инициирования полимеризации винилацетата системами аминокспирт—ПБ ниже скорости инициирования путем фотоиницирования [5] и, с другой, наряду с мономером аминокспирт также передает цепь, применимость (1) обоснована.

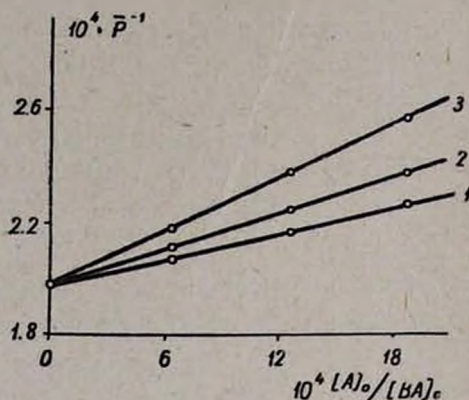


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации винилацетата от отношения  $[A]_0/[BA]_0$  при  $45^\circ\text{C}$  ( $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л). 1 — триэтаноламин, 2 — этилдиэтаноламин, 3 — диэтилэтаноламин.

Из рис. 1 и 2 рассчитаны коэффициенты передачи цепи через аминокспирты ( $C_A$ ) при трех температурах (табл. 2).

Таблица 2

| Аминокспирт      | $t, ^\circ\text{C}$ |      |     | $10^3 \cdot C_A$ |
|------------------|---------------------|------|-----|------------------|
|                  | 40                  | 45   | 50  |                  |
| Триэтаноламин    | 1,2                 | 1,38 | 1,6 |                  |
| Этилдиэтаноламин | 1,66                | 2,0  | 2,4 |                  |
| Диэтилэтаноламин | 2,0                 | 2,9  | 3,8 |                  |

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса, что дает возможность выразить температурную зависимость  $C_A$  следующими уравнениями:

$$C_{ТЭА} = 1,82 \cdot 10^3 e^{-6000/RT}$$

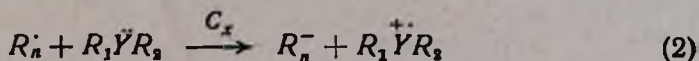
$$C_{ЭДЭА} = 3,3 \cdot 10^4 e^{-7600/RT}$$

$$C_{ДЭА} = 2 \cdot 10^5 e^{-10000/RT}$$

Из этих данных следует, что с увеличением числа спиртовых групп способность аминокспиртов как передатчиков уменьшается. Уменьшение

числа спиртовых групп приводит к одновременному увеличению предэкспонента и энергии активации, однако решающим в данном случае является предэкспонент.

При рассмотрении механизма передачи цепи при радикальных реакциях в работе [6] одним из нас было выдвинуто предположение, согласно которому в первичном акте реакции между носителем цепи ( $R_n^{\cdot}$ ) и передатчиком ( $R_1\ddot{Y}R_2$ ) происходит переход одного электрона от передатчика к свободному радикалу.



Это допущение обусловлено наличием корреляции между  $C_x$  и потенциалом ионизации ( $J$ ) передатчика [6].

Если учесть, что замена атома Н на ОН в молекуле углеводорода приводит к уменьшению  $V$ , то можно объяснить установленную нами закономерность: с увеличением числа групп ОН в молекуле амина уменьшается  $J$  данного аминспирта, также энергия активации элементарного акта реакции (2). По-видимому, увеличение числа спиртовых групп одновременно приводит к разупорядочению активированного комплекса, т. е. к увеличению  $\Delta S^*$  реакции. Необходимо отметить, что не совсем четко выполняется эффект компенсации.

В заключение можно сказать, что аминспирты передают цепь и коэффициенты передачи порядка  $10^{-2}$ .

#### ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՇՂԹԱ ՓՈԽԱՆՑՈՂՆԵՐ ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ս. Լ. ՄԵԻՔԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ- և դիէթիլէթանոլամինները շղթա են փոխանցում բենզոիլ պերօքսիդով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերացման ժամանակ:

Այդ երեք ամինասպիրտների համար շղթայի փոխանցման գործակցի չեղմաստիճանից ունեցած կախումն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումներով:

$$C_{\text{շղթա}} = 1,82 \cdot 10^3 \exp(-6000/RT)$$

$$C_{\text{շղթա}} = 3,3 \cdot 10^4 \exp(-7600/RT)$$

$$C_{\text{շղթա}} = 2 \cdot 10^5 \exp(-10000/RT)$$



AMINOALCOHOLS AS CHAIN TRANSFERING  
AGENTS IN VINYLACETATE BULK POLYMERIZATION

S. L. MKHITARIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that triethanol, ethyldiethanol and diethylethanolamines act as chain transferring agents in vinylacetate bulk polymerization initiated by benzoyl peroxide. Their chain transfer constants have been determined in the temperature range of 40—50°C.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 27, 537 (1974).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
4. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, 32, 1319 (1958).
5. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 25, 922 (1972), Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 148 (1972).
6. Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 540 (1977).