

ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИНА И ЭТИЛДИЭТАНОЛАМИНА  
 НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ КОНСТАНТЫ ПРИ  
 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ

Б. М. СОГОМОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и С. А. ДАДАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 I 1978

Определены время жизни полистирольных радикалов, константы скорости роста и обрыва полимерных цепей при иницировании процесса фоторазложением динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в присутствии диэтилэтанолламина (ДЭЭоЛА) и этилдиэтанолламина (ЭДЭоЛА). Оказалось, что при полимеризации стирола ДЭЭоЛА и ЭДЭоЛА не участвуют в стадиях роста и обрыва цепей. Указанные аминоспирты не влияют на скорость разложения ДАК. В сочетании со стабильным иминоксильным радикалом они ускоряют процесс генерации радикалов.

Рис. 3, табл. 3, библиографический список 9.

В [1—5] сделано предположение о том, что аминоспирты, используемые в качестве компонента инициатора с перекисью бензоила, могут изменить реакционную способность поливинилацетатных, полиметилметакрилатных и полистирольных радикалов через их специфическую сольватацию. Имеются некоторые экспериментальные данные, подтверждающие это предположение [6].

В данной работе поставлена задача определения  $K_p$  и  $K_{об}$  при полимеризации стирола в присутствии ДЭЭоЛА и ЭДЭоЛА. Если аминоспирты сольватируют макрорадикалы, изменяя их реакционную способность, следует ожидать изменения численных значений  $K_p$  и  $K_{об}$ .

Экспериментальная часть

Методом вращающегося сектора определялась продолжительность жизни полистирольных радикалов ( $\tau$ ). Затем по уравнению

$$\tau = \frac{K_p}{K_{об}} \cdot \frac{[M]}{W_{пм}} \quad (1)$$

( $W_{пм}$  — скорость полимеризации в стационарном периоде при непрерывном освещении системы) рассчитывалась величина  $K_p/K_{об}$ , и сопоставлением ее с  $K_p/\sqrt{K_{об}}$ , найденной независимым путем, определялись  $K_p$  и  $K_{об}$ . Скорость полимеризации определялась dilatометрически. Полимеризация иницировалась ДАК. Последний разлагался под действием УФ излучения с  $\lambda = 365$  нм.

Прежде всего проверена применимость метода к исследуемой системе, т. е. определен порядок реакции по интенсивности света. Он оказался близким к 0,5.

Таблица 1

[ДАК] = 0,05 моль/л, $t = 40^\circ$					
Диэтилэтанол-амин	ЭДЭоЛА				
[A], моль/л	0,005	0,06	0,6	0,005	
$\tau$ , сек	0,11	0,09	0,11	0,14	
$\frac{K_p}{K_{об}} \cdot 10^3$	0,19	0,16	0,21	0,17	
$\frac{K_p}{\sqrt{K_{об}}} \cdot (\text{л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2}$	0,013	—	0,012	0,013	

Из табл. 1 следует, что ни ДЭЭоЛА, ни ЭДЭоЛА не влияют на кинетические параметры реакции.

Результаты исследования зависимости  $W_{ин}$  и  $W_{пм}$  от концентрации аминоспирта и ДАК приведены в табл. 2 и на рис. 1—3.

Таблица 2

[ДАК] = 0,05 моль/л, $t = 55^\circ$						
$W_{ин} \cdot 10^4$ , моль/л·мин	18,4	19,7	22,90	28,30	29,8	29,2
[ДЭЭоЛА], моль/л	0	0,005	0,01	0,05	0,3	0,6
[ДЭЭоЛА] <sup>1/2</sup> , (моль/л) <sup>1/2</sup>	0	0,0707	0,10	—	—	—
[ДЭЭоЛА] <sup>2</sup> · 10 <sup>4</sup> , (моль/л) <sup>2</sup>	0	0,25	1,00	—	—	—
$W_{пм} \cdot 10^3$ , моль/л·сек	10,3	11,1	9,90	11,40	9,8	9,9

Из рис. 1 и 2 следует, что порядок скорости иницирования по ДАК первый, а по аминоспирту переменный. В области [ДЭЭоЛА] < 0,01 моль/л скорость иницирования линейно зависит от квадрата концентрации амина (рис. 3), затем становится постоянной.

Уравнение скорости иницирования при [ДЭЭоЛА] < 0,01 моль/л, [ДАК] = 0,05 моль/л и  $t = 55^\circ$  имеет вид:

$$W_{ин} = W_{ин(A=0)} + K_{ин} [\text{ДАК}] [\text{ДЭЭоЛА}]^2, \quad (2)$$

Температурная зависимость  $K_{ин}$  выражается уравнениями

$$K_{ин} = 1,2 \cdot 10^{30} \exp(-30200/RT) \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин} \quad [A] < 0,01 \text{ моль/л} \quad (3)$$

$$K_{ин} = 1,1 \cdot 10^{17} \exp(-31100/RT) \text{ мин}^{-1} \quad [A] > 0,1 \text{ моль/л} \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) очевидно, что изменение концентрации ДЭЭоЛА практически не отражается на энергии активации иницирования. Что касается эффективной скорости полимеризации, то она практически не зависит от наличия аминоспирта в системе. То же самое замечено в [7].



В присутствии ЭДЭоЛА качественная картина совершенно аналогична.

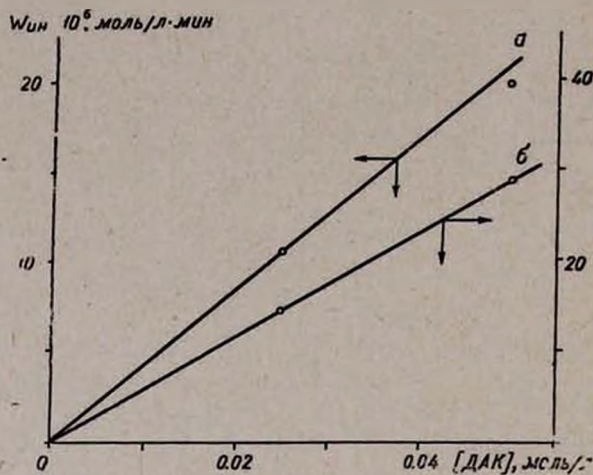


Рис. 1. Зависимость скорости инициирования от концентрации ДАК при разных концентрациях ДЭЭоЛА: а —  $[A] = 0,005$  моль/л, б —  $[A] = 0,6$  моль/л,  $t = 55^\circ$ .

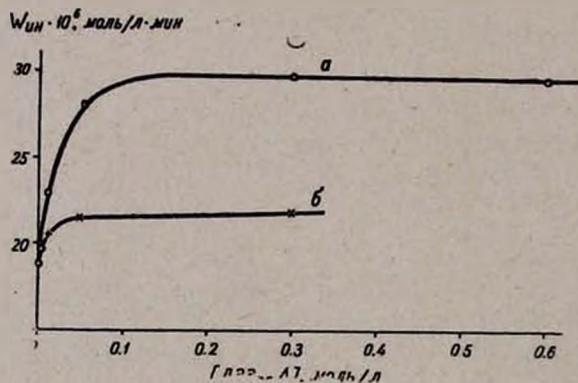


Рис. 2. Зависимость скорости инициирования от концентрации аминоспиртов.  $[ДАК] = 0,05$  моль/л,  $t = 55^\circ$ . а — ДЭЭоЛА, б — ЭДЭоЛА.

Увеличение  $W_{ин}$  с ростом концентрации амина и неизменность при этом  $W_{пл}$  можно было бы объяснить тем, что с ростом  $W_{ин}$  одновременно происходит уменьшение  $K_p/\sqrt{K_{об}}$ . Однако из табл. 1 этого не следует.

Увеличение  $W_{ин}$  нельзя приписать только аминоспирту, т. к. известно, что целый ряд аминов, в том числе ДЭЭоЛА, не влияют на скорость разложения ДАК [7].





[ДАК] = 0,05, [А] = 0,005 моль/л,  $t = 40^\circ$ 

Амин	$\frac{K_p}{K_{об}} \cdot 10^4$	$K_p / \sqrt{K_{об}} \cdot (M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1})^{1/2}$	$K_p \cdot M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$K_{об} \cdot 10^7, M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$W_{ин} \cdot 10^8, M/\text{сек}$	$W_{ин} \cdot 10^8, M/\text{сек}$	$E_p - \frac{1}{2}E_{об}, \text{ ккал/моль}$
—	1,4	0,011; 0,014 [8]	82 [9]	5,7 [9]	—	—	6,5; 5,7 [7]
ДЭЭола	1,9	0,013	91	5,0	2,19	3,81	6,8
ЭДЭола	1,7	0,013	99	5,8	2,11	3,68	6,4

Поскольку величина  $E_p - \frac{1}{2}E_{об}$  в присутствии аминоспиртов не изменяется (табл. 3), остается еще раз заключить, что последние не участвуют в росте и обрыве цепей и ускоряют иницирование совместно с иминоксильным радикалом.

ՋԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ՍՏԻՐՈՒԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ՓՈԽԵՐԻ  
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ԴԻԷԹԻԼԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ  
ԵՆԻ ԷԹԻԼԴԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ

Որոշված են պոլիստիրոլային ռադիկալների կյանքի միջին տևողությունը, պոլիմերային շղթաների զարգացման և հատման արագության հաստատունները, երբ պրոցեսը հարուցվում է ազոդոկարագաթթվի դինիտրիլի ֆոտոքայքայումով դիէթիլէթանոլամինի և էթիլդիէթանոլամինի ներկայությամբ: Պարզվել է, որ նշված ամինոսպիրտները չեն մասնակցում շղթաների զարգացման և հատման փուլերում, սակայն իմինոքսիլային կայուն ազատ ռադիկալների հետ համատեղ նրանք մեծացնում են հարուցման արագությունը:

THE INFLUENCE OF DIETHYLETHANOLAMINE AND  
ETHYLDIETHANOLAMINE ON THE ELEMENTARY RATE  
CONSTANTS OF STYRENE BULK POLYMERIZATION

B. M. SOGHOMONIAN, N. M. BEYLERIAN and S. A. DADAYAN

The mean life time of polystyrene radicals, and the propagation and termination rate constants have been determined. The process was initiated by photodecomposition of azo-bis-isobutyronitrile (I) in the presence of diethylethanolamine and ethyldiethanolamine. It has been established that the latter do not participate in the chain propagation and termination steps.

The above-mentioned aminoalcohols have no influence on the rate of decomposition of I, but accelerate the chain initiation reaction in the presence of the stable free iminoxyl radicals.

## 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, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
3. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 27, 537 (1974).
4. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
5. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
6. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 567 (1978).
7. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 72 (1970).
8. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114.
9. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Алма-Ата, 1964, стр. 115.