

УДК: 541.127+678.744.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА—ЭТИЛДИЭТАНОЛАМИН И ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА—ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИН

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

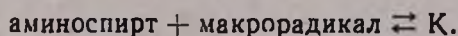
Ереванский государственный университет

Поступило 5 I 1978

Кинетика полимеризации стирола, инициированной системами перекись бензоила (ПБ)—этилдиэтанолламин (ЭДЭоЛА) и ПБ—диэтилэтанолламин (ДЭЭоЛА), не подчиняется уравнению скорости «идеальной» полимеризации. Отклонение выражается в том, что порядок полимеризации по аминспирту в обеих системах оказывается не равным 0,5, как следовало ожидать, а $< 0,5$, хотя при этом порядок по ПБ равен 0,5 и скорость инициирования описывается уравнением второго порядка.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

В работе [1] нами изучена полимеризация стирола, инициированная динитрилом азонизомасляной кислоты (ДАК) в присутствии ЭДЭоЛА и ДЭЭоЛА. Определены константы скорости роста и обрыва цепи K_p и K_{ob} и показано, что аминспирты не вносят никаких возмущений в стадии роста и обрыва полимерных цепей. Ранее было показано [2—7], что если в полимеризующейся системе имеются аминспирты, то кинетические закономерности полимеризации не укладываются в рамки формулы «идеальной» полимеризации. Отклонение от «идеальной» кинетики приписывалось взаимодействию



Из [2—7] очевидно, что отклонения от «идеальной» полимеризации получены на системах, где инициатором является аминспирт в паре с ПБ (независимо от разновидности мономера).

Замена в тех же системах перекиси бензоила динитрилом азонизомасляной кислоты приводит к «нормальной» кинетике. Константы же роста и обрыва нами определялись в присутствии ДАК. Поэтому, если причина аномальной кинетики заключается в совместном воздействии ПБ с аминспиртом, в присутствии только аминспирта K_p и K_{ob} не должны изменяться.

Исходя из вышеизложенного следует ожидать отклонения от «идеальной» кинетики полимеризации стирола, если инициировать ее системами ПБ—ДЭЭолА и ПБ—ЭДЭолА.

Экспериментальная часть

Опыты показали, что на самом деле отклонения имеют место. Скорость инициирования при этом описывается уравнением

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{ПБ}] [\text{ЭДЭолА}]$$

Первый порядок по аминспирту и перекиси продемонстрирован на рис. 1.

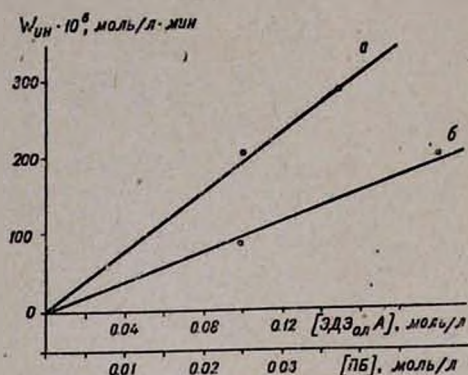


Рис. 1. Зависимость скорости инициирования от концентрации ЭДЭолА и ПБ при $t=55^\circ$. а — $[\text{ПБ}]=0,05$, б — $[\text{ЭДЭолА}]=0,10$ моль/л.

Рассчитана величина $K_p/\sqrt{K_{\text{об}}}$ при $[\text{ПБ}]=0,05$, $[\text{ЭДЭолА}]=0,005$ моль/л и $t=40^\circ$ и сравнена с соответствующей величиной, когда инициатором является ДАК (в присутствии и в отсутствие амина) и ПБ в отсутствие амина. Результаты представлены в таблице, из которой следует, что аминспирт не проявляет себя ни в паре с ДАК, ни с ПБ.

Таблица

$[\text{ПБ}]=0,05$, $[\text{ДАК}]=0,05$, $[\text{ЭДЭолА}]=0,005$ моль/л, $t=40^\circ$

Система	ПБ [8]	ПБ + А	ДАК [8]	ДАК + А
$\frac{K_p}{\sqrt{K_{\text{об}}}}$, л/моль · сек	0,011; 0,014	0,012	0,011; 0,014	0,013
$E_p - \frac{1}{2} E_{\text{об}}$, ккал/моль	6,5; 5,7	6,1	6,5; 5,7	6,4

Однако присутствие аминспирта вызывает отклонение от нормальной кинетики полимеризации. Из рис. 2, 3 видно, что порядок скорости

полимеризации по ПБ равен 0,5, а по ЭДЭоА—переменный в диапазоне концентраций до 0,15 моль/л. В области низких концентраций (до 0,03 моль/л) порядок по аминокспирту равен 0,37 (рис. 4), по мере роста концентрации приближается к нулю.

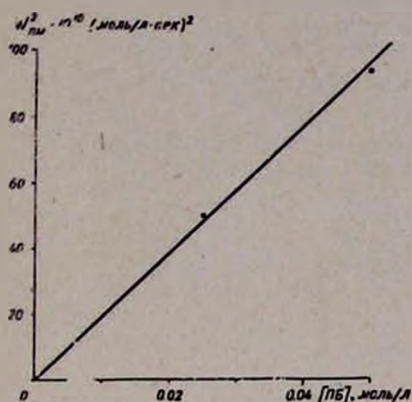


Рис. 2. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации ПБ.
 $t = 55^\circ$, [ЭДЭоА] = 0,10 моль/л.

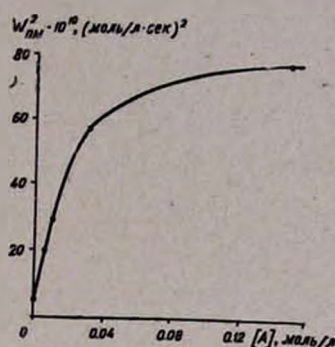


Рис. 3. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации ЭДЭоА. $t = 55^\circ$, [ПБ] = 0,05 моль/л.

Кинетическая картина не изменяется, когда полимеризация инициируется системой ПБ—ДЭЭоА.

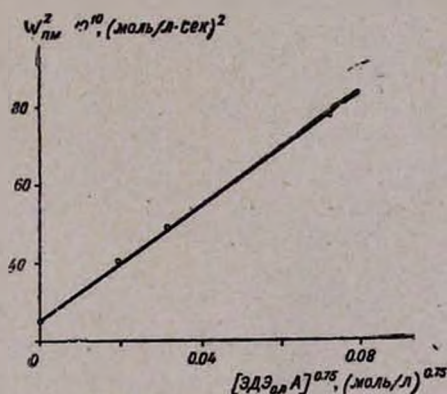


Рис. 4. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации ЭДЭоА в узком интервале концентраций. $t = 55^\circ$, [ПБ] = 0,05 моль/л.

Таким образом, отклонения от нормальной кинетики, наблюдаемые как в данной, так и в цитируемых работах, следует приписать не самим аминокспиртам, а совместному воздействию окислительно-восстановительной системы ПБ—аминокспирт.

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ—ԷԹԻԼԴԻԵԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ԵՎ ԲԵՆԶՈՒԼ
ՊԵՐՕՔՍԻԴ—ԴԻԵԹԻԼԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱՆ
ՍՏԻՐՈԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

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

Բենզոլի պերօքսիդ—էթիլդիէթանոլամին և բենզոլի պերօքսիդ—դիէթիլ-
էթանոլամին համակարգով հարուցված ստիրոլի պոլիմերման կինետիկան չի
ենթարկվում «դիէթանոլամին» պոլիմերման արագության հավասարմանը: Պո-
լիմերման կարգը ըստ ամինասպիրտների ոչ թե 0,5 է, ինչպես սպասվում էր,
այլ փոքր է 0,5-ից:

Հարուցման արագությունը արտահայտվում է

$$W = K [PQ] [ամինասպիրտ]$$

հավասարումով:

THE KINETICS OF STYRENE POLYMERIZATION INITIATED
BY BENZOYL PEROXIDE (I)—ETHYLDIETHANOLAMINE (II)
AND BENZOYL PEROXIDE—DIETHYLETHANOLAMINE (III) SYSTEMS

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

The kinetics of styrene polymerization initiated by I—II and I—III systems was proved not to obey the rate equation of ideal polymerization. The deviation is due to the fact that the polymerization rate order of the aminoalcohols in both systems was less than 0.5. In the case of benzoyl peroxide there was no deviation in the order of the reaction rate. The initiation rate is expressed by the equation $W_{in} = k [I] [II \text{ or } III]$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 354 (1979).
 2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
 3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
 4. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 27, 537 (1974).
 5. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
 6. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Туманян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
 7. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 118 (1974).
- Ֆ. X. Գ. Բաղդասարյան, Теория радикальной полимеризации. Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114.