

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+547.361+547.292

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ АМИНОВ
 И АМИНОСПИРТОВ НА КИНЕТИКУ И
 ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АКТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

I. МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Р. Г. МЕЛКОНЯН, С. Л. МХИТАРЯН и Ж. Н. ЧОБАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 IX 1977

Изучено влияние триэтанолamina (ТРЭА) на элементарные акты полимеризации винилацетата (ВА) в массе, инициированной фоторазложением динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 20, 25, 30 и 35°. Установлено, что ТРЭА уменьшает скорость процесса и среднюю степень полимеризации. Кроме этого, он практически не влияет на скорость инициирования. Его влияние сказывается на элементарных актах роста, обрыва и передачи цепи. В присутствии ТРЭА механизм квадратичного обрыва цепи не меняется. Определены абсолютные значения K_p и K_o , которые в присутствии ТРЭА меньше, чем в его отсутствие. Влияние ТРЭА на K_p и K_o объясняется комплексообразованием между молекулой ТРЭА и растущим радикалом. Выведена температурная зависимость K_p , K_o и $K_{пер}$ (ТРЭА).

$$K_p(\lambda=0) = 2,9 \cdot 10^4 \exp(-4800/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_o(\lambda=0) = 7,1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_p(\text{ТРЭА}) = 0,4 \cdot 10^6 \exp(-4100/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_o(\text{ТРЭА}) = 2,6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_{пер}(\text{ТРЭА}) = 2 \cdot 10^9 \exp(-10800/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 8.

Изучение систем амин—перекись в качестве инициаторов радикальной полимеризации виниловых мономеров привело к заключению, что амин участвует не только в акте инициирования, но и в последующих актах образования макромолекул. Для количественного изучения влияния аминов и аминокислот на все элементарные акты формирования макромолекул нами использован метод фотохимического инициирования

полимеризации. В качестве фотoinициатора выбран ДАК, на скорость разложения которого не влияют амины и аминспирты [1]. Установлено также, что эти аминсоединения не влияют и на полимеризацию стирола, инициированную ДАК [2]. Выбор данного метода обоснован следующими обстоятельствами: а) исключается непосредственное окисление аминов перекисью, т. к. продукты окисления, также азотсодержащие соединения, не могут быть безразличны к радикально-цепным процессам; б) полимеризация ведется с измеримой скоростью при сравнительно низких температурах; если действительно образуется комплекс между амином и растущим радикалом, то его устойчивость будет увеличиваться с понижением температуры; в) становится возможным применение метода вращающегося сектора для определения абсолютных значений K_p и K_0 в отсутствие и в присутствии аминов.

Литературные данные [1—6], касающиеся изучения влияния аминов различного строения на кинетику полимеризации виниловых мономеров, инициированной термо- и фоторазложением ДАК, показывают, что авторы ограничиваются изучением влияния аминов только на суммарную скорость полимеризации и элементарный акт инициирования. Данные этих исследований недостаточны для понимания механизма действия аминов на кинетические закономерности полимеризационного процесса в целом. В данном сообщении будут изложены кинетические данные, касающиеся влияния ТРЭА на кинетику и элементарные акты полимеризации ВА в массе, инициированной фоторазложением ДАК при 20, 25, 30 и 35°.

Экспериментальная часть

Методы очистки ВА и ТРЭА и проведения опытов подробно описаны в работе [7]. ДАК марки «ч.» перекристаллизовывался из раствора абс. метанола и сушился в вакууме до постоянного веса. Область поглощения ДАК лежит в интервале 365—366 мк, что является прозрачной для винилацетата. Для выделения этой области света в качестве светофильтра использован 10% водный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в оптической цилиндрической кювете толщиной 10 см в сочетании с простым стеклом толщиной 0,5 см.

Полученные результаты и их обсуждение

Скорость полимеризации определялась dilatометрически. Поскольку скорость инициирования в присутствии ТРЭА и в его отсутствие одинакова, то изменение скорости полимеризации в присутствии ТРЭА должно быть обусловлено его влиянием на $K_p/\sqrt{K_0}$. Таким образом,

$$K_{з,ф} = K_p/\sqrt{K_0} \cdot \sqrt{K_{ин}} = W_{пол}/[I]^{0,5} \cdot [M] = f([ТРЭА]_0) \quad (1)$$

Эта зависимость изображена на рис. 1. Скорость инициирования в присутствии и в отсутствие ТРЭА определена методом ингибирования. В качестве ингибитора использован 2,2,4,4-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-

оксил, концентрация которого варьировалась в пределах $(1-4) \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ при 35° . Значения скорости иницирования в отсутствие ($W_{\text{ин}} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{сек}^{-1}$) и при наличии ТРЭА ($W_{\text{ин}} = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{сек}^{-1}$) в пределах погрешности определений совпадают. По уравнению (1) рассчитаны значения $K_p/\sqrt{K_o}$ в отсутствие и в присутствии ТРЭА при 20, 25, 30 и 35° .

$$K_p/\sqrt{K_o} = 2,5 \cdot 10^3 \exp(-6000/RT) \quad (2)$$

$$K_p/\sqrt{K_o(\text{ТРЭА})} = 1,9 \cdot 10^3 \exp(-6000/RT) \quad (3)$$

Порядок полимеризации по интенсивности света в присутствии ТРЭА определен с помощью калиброванных медных сеток. Он равен 0,5.

Средняя продолжительность жизни полимерных радикалов (τ) при указанных температурах определена методом вращающегося сектора. Его наиболее точное определение подробно описано в [8]. Оно связано с величиной K_p/K_o следующим уравнением:

$$\tau = K_p/K_o \cdot [M]/W_{\text{пол}} \quad (4)$$

где $W_{\text{пол}}$ — стационарная скорость полимеризации при непрерывном освещении. Из этого уравнения рассчитаны значения K_p/K_o и вместе со значениями τ приведены в табл. 1. На основании данных этой таблицы получены следующие уравнения:

$$K_p/K_o = 5,6 \cdot 10^{-2} \exp(-5000/RT) \quad (5)$$

$$K_p/K_o(\text{ТРЭА}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \exp(-5500/RT) \quad (6)$$

В присутствии ТРЭА абсолютные значения K_p и K_o , уменьшаются, однако K_o уменьшается намного больше, что приводит к возрастанию K_p/K_o . Из значений $K_p/\sqrt{K_o}$ и K_p/K_o при указанных температурах рассчитаны абсолютные значения K_p/K_o и определены температурные зависимости этих величин.

$$K_p(\lambda=0) = 2,9 \cdot 10^9 \exp(-4800/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (7)$$

$$K_p(\text{ТРЭА}) = 0,4 \cdot 10^9 \exp(-4100/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (8)$$

K_o в присутствии и в отсутствие ТРЭА практически не зависит от температуры.

$$K_o(\lambda=0) = 7,1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (9)$$

$$K_o(\text{ТРЭА}) = 2,6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (10)$$

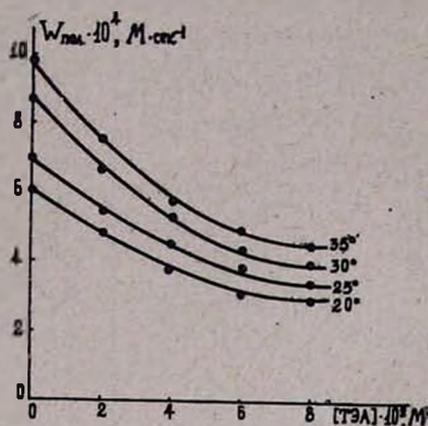


Рис. 1. Зависимость $W_{\text{пол}}$ от начальных концентраций триэтилоламина при 20, 25, 30 и 35° .

Изучалось также влияние ТРЭА на среднюю степень полимеризации. Для этой цели использовано уравнение Майо (рис. 2). На основании данных рис. 2 выведена температурная зависимость коэффициента передачи цепи через молекулу ТРЭА ($S_{\text{ТРЭА}}$).

$$S_{\text{ТРЭА}} = K_{\text{пер}}(\text{ТРЭА})/K_p(\text{ТРЭА}) = 5 \cdot 10^3 \exp(-6700/RT) \quad (11)$$

Таблица 1

Значения $K_p/\sqrt{K_0}$, K_p/K_0 , τ и K_p , K_0 в присутствии и в отсутствие ТРЭА при 20, 25, 30 и 35°

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35
$K_p/\sqrt{K_0}$	0,09	0,11	0,128	0,149
$K_p/\sqrt{K_0}(\text{ТРЭА})$	0,07	0,08	0,088	0,108
$10^6 \cdot K_p/K_0$	11,80	12,30	15,00	17,40
$10^6 \cdot K_p/K_0(\text{ТРЭА})$	13,00	15,80	18,00	20,00
τ , сек	0,25	0,22	0,22	0,21
$\tau_{\text{ТРЭА}}$, сек	0,39	0,38	0,38	0,35
$K_p(\lambda=0)$	840	950	1100	1290
$K_p(\text{ТРЭА})$	370	410	470	580
$10^{-7} \cdot K_0(\lambda=0)$			7,1	
$10^{-7} \cdot K_0(\text{ТРЭА})$			2,62	

Подстановкой (8) в (11) нами определены абсолютное значение константы передачи цепи через ТРЭА и ее температурная зависимость.

$$K_{\text{пер}}(\text{ТРЭА}) = 2 \cdot 10^9 \exp(-10800/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (12)$$

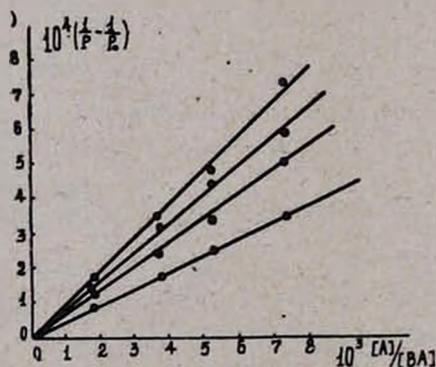


Рис. 2. Зависимость $(1/\bar{p} - 1/\bar{p}_0)$ от молярного отношения $[\text{ТРЭА}]/[\text{ВА}]$ при 20, 25, 30 и 35°.

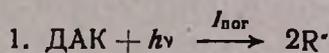
В табл. 2 приведена концентрационная зависимость K_p и K_0 от ТРЭА при 35°.

Таблица 2

[ТРЭА] · 10 ² , моль/л	0	2	3	4
K_p	1290	580	520	520
$10^{-7} \cdot K_0$	7,3	2,9	2,5	2,5

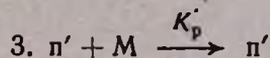
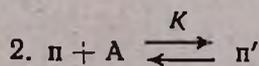
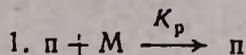
На основании приведенных данных можно полагать, что гипотеза об образовании комплекса между растущим радикалом и молекулой ТРЭА $\rightleftharpoons A$ правдоподобна. Кроме того, наличие такого комплекса подтверждается еще и тем, что средняя продолжительность жизни полимерных радикалов в присутствии ТРЭА почти в 2 раза больше, чем в его отсутствие (табл. 1). На основании полученных данных предложена кинетическая схема, описывающая механизм влияния ТРЭА на элементарные акты полимеризации винилацетата.

Акт иницирования



$$W_{\text{ин}} = \beta I_{\text{пор}} \cdot [\text{ДАК}] \quad (13)$$

Акты роста



$$\text{п} = \text{п}'/K[A] \quad (14)$$

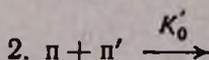
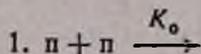
В данном случае для скорости полимеризации получим

$$W_{\text{пол}} = K_p [\text{п}'] [M] + K_p' [\text{п}] [M] \quad (15)$$

Подставляя значение п из (14) в (15), получим

$$W_{\text{пол}} = K_p' [\text{п}'] [M] + K_p/K[A] \cdot [\text{п}'] [M] \quad (16)$$

Акты обрыва



Для скорости обрыва полимерных радикалов получим

$$W_0 = K_0 [п]^2 + K_0' [п] [п'] + K_0'' [п']^2 \quad (17)$$

При условии $(TRЭА) \geq 0,03$ моль/л можно полагать, что $K_0' \ll K_0''$;
 $K_0' \ll K_0''$

Тогда получим

$$W_0 = K_0'' [п']^2 \quad (18)$$

Из условия квазистационарности процесса получается

$$W_0 \simeq W_{инн}; \quad W_{инн} = K_0' [п']^2 \quad (19)$$

Откуда

$$п' = \sqrt{W_{инн}/K_0'} \quad (20)$$

Подставляя (20) в (16), получим

$$W_{пол} = K_p / \sqrt{K_0'} \sqrt{W_{инн}} \cdot [M] + K_p / K [A] \sqrt{K_0'} \sqrt{W_{инн}} \cdot [M] \quad (21)$$

Обозначим

$$K_{эфф} = K_p / \sqrt{K_0'} + K_p / K [A] \sqrt{K_0'} \quad (22)$$

$$\alpha \equiv K_p / \sqrt{K_0'}; \quad \beta \equiv K_p / K \sqrt{K_0'}$$

тогда для $W_{пол}$ и $K_{эфф}$ получим

$$W_{пол} = [M] \sqrt{W_{инн}} [\alpha + \beta [A]] \quad (23)$$

$$K_{эфф} = \alpha + \beta/[A] \quad (24)$$

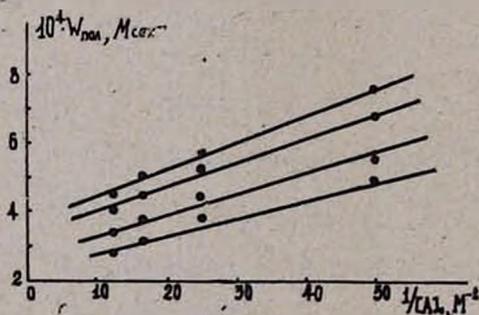


Рис. 3. Зависимость $K_{эфф}$ от $1/[A]$ при 20, 25, 30 и 35°.

На рис. 3 изображена зависимость $K_{эфф}$ от $1/[A]$ при 20, 25, 30 и 35°. На основании рисунка определены значения α и β при указанных температурах, которые дают возможность оценить значение константы равновесия комплексообразования при этих температурах и ее температурную зависимость.

$$K = 4,5 \exp(1300/RT) \quad (25)$$

ՀԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԱԻԿԻՆ-Ի ՖՈՏՈՔԱՅՔԱՅՈՒՄՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՏԱՐՐԱԿԱՆ
ԱԿՏԵՐԻ ՎՐԱ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՄԵԽԱՆԻՉՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

I. ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԿՈՆԻԱՆ, Ս. Լ. ՄԿԻՏՐԻԱՆ և Ժ. Ն. ՉՈԲԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիէթանոլամինի ազդեցության մեխանիզմը ԱԻԿԻՆ-ի ֆոտոքայքայումով հարուցված զանգվածում վինիլացետատի պոլիմերման կինետիկայի և նրա տարրական ակտերի վրա 20÷35 ջերմաստիճանային տիրույթում: Ցույց է տրված, որ տրիէթանոլամինը փոքրացնում է պոլիմերման ընդհանուր արագությունը և միջին աստիճանը, զործնականորեն չի ազդում հարուցման արագության վրա: Նրա ազդեցությունը դրսևորվում է շղթայի զարգացման, հատման և փոխանցման վրա: Նրա ազդեցությունը շղթայի զարգացման և հատման ակտերի վրա պայմանավորված է տրիէթանոլամինի մոլեկուլի և աճող ռադիկալների միջև համեմատաբար նվազ կաշտուն կոմպլեքսի առաջացմամբ: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է մեխանիզմ:

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF AMINES AND
AMINOALCOHOLS ON THE KINETICS AND THE ELEMENTARY
STEPS OF VINYLACETATE BULK POLYMERIZATION

I. THE ACTION OF TRIETHANOLAMINE

N. M. BEYLERIAN, P. G. MELKONIAN, S. L. MKHITARIAN
and E. N. CHOBANIAN

The effect of triethanolamine on vinylacetate bulk polymerization kinetics has been investigated in a temperature range of 20—35. Triethanolamine has no action on the initiation rate, but diminishes the overall rate.

It has been shown that triethanolamine decreases both K_p and K_t . A complex was assumed to have been formed between an aminoalcohol molecule and a growing radical.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 72 (1970).
2. M. Smonyi, F. Tudos, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, 5/29, 119 (1969).
3. C. H. Bamford, F. T. White, Trans. Faraday Soc., 52, 716 (1956).
4. M. Imoto, K. Takemoto, J. Polymer Sci., 19, 579 (1956).
5. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, H. Takatasugi, M. Matsuda, J. Polymer Sci., 22, 137 (1956).
6. А. М. Дубинская, П. Д. Бутягин, Р. Р. Одинцова, А. А. Берлин, ВМС, А10, 410 (1968).
7. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 25 (1970).
8. Г. П. Гладышев, Полимеризация виниловых мономеров, Изд. АН Каз. СССР, Алма-Ата, 1964 стр. 103.