

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

II. МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ТРИЭТИЛАМИНА

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

Ереванский государственный университет

Поступило 20 IX 1977

Изучен механизм влияния триэтиламина (ТЭА) на кинетику и элементарные акты полимеризации винилацетата (ВА) в массе, инициированной фоторазложением динитрида азонизомасляной кислоты (ДАК) в интервале $20 \div 35^\circ$. Установлено, что ТЭА уменьшает скорость полимеризации ВА. Установлено также его ингибирующее действие на скорость иницирования. В присутствии ТЭА не меняется механизм квадратичного обрыва цепи. Он также влияет на элементарные акты роста, обрыва и передачи цепи. Выведена температурная зависимость констант скоростей указанных элементарных актов.

$$K_p(A=0) = 2,9 \cdot 10^6 \exp(-4800/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

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

$$K_p(\text{ТЭА}) = 0,1 \cdot 10^6 \exp(-3200/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_o(\text{ТЭА}) = 3,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_{\text{пер}}(\text{ТЭА}) = 2,3 \cdot 10^{13} \exp(-15200/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Показано образование малоактивного комплекса между молекулой ТЭА и растущим радикалом.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

В работе [1] было изучено влияние триэтиламина на кинетику и элементарные акты полимеризации винилацетата в массе, инициированной фоторазложением ДАК. Естественно, характер влияния различных веществ, в частности аминов и аминокислот, на процесс полимеризации меняется в зависимости от их строения. С этой целью изучено влияние триэтиламина на указанный процесс.

Методы очистки исходных веществ и проведения опытов подробно описаны в [1, 2].

Полученные результаты и их обсуждение

Скорость полимеризации определялась дилатометрически. В присутствии ТЭА уменьшается скорость процесса (рис. 1).

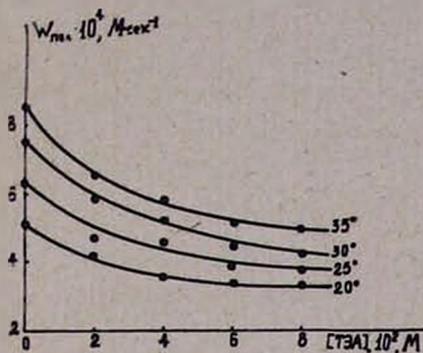


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации винилацетата от начальной концентрации триэаноламина при 20, 25, 30 и 35°.

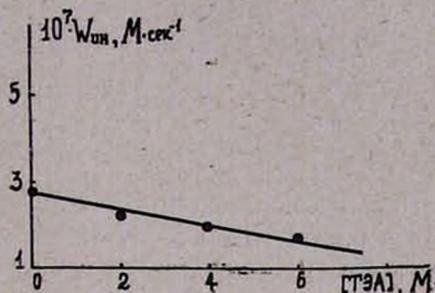


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования от начальных концентраций триэаноламина в присутствии постоянного количества ингибитора $[In] = 1 \cdot 10^{-4} M$ при 35°.

Определена скорость иницирования методом ингибирования. В качестве ингибитора использован 2,2,4,4-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксид. На рис. 2 приведена зависимость $W_{ин}$ от $[A]_0$ в присутствии постоянного количества ингибитора $[In] = 1 \cdot 10^{-4} M$ при 35°. Из этого рисунка следует, что ТЭА является малоэффективным ингибитором для полимеризации винилацетата в указанных условиях. Механизм ингибирования на основании экспериментальных данных и работы [3] описывается следующей схемой:

Акт иницирования

1. $ДАК + h\nu \xrightarrow{I_{пор}} 2R\cdot$
2. $R\cdot + M \xrightarrow{K_1} п$
3. $R\cdot + A \xrightarrow{K_2} R_{п} + A\cdot$
4. $R\cdot + A\cdot \xrightarrow{K_3} \text{продукты рекомб.}$

Стехиометрический коэффициент ($\mu_{ТЭА}$) ингибирования равен $2,2 \cdot 10^{-4}$. Из этого следует, что, действительно, ТЭА в данном случае является малоэффективным ингибитором. Из указанной кинетической схемы выведено уравнение, объясняющее механизм влияния ТЭА на акт иницирования.

$$W_{\text{ин}} = \beta I_{\text{пог}} [\text{ДАК}]; \quad W_{\text{ин}} = \frac{I_{\text{пог}} [\text{ДАК}] \cdot K_1 [M]}{K_1 [M] + 2K_2 [A]} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{K_1 [M]}{K_1 [M] + 2K_2 [A]}$$

Используя значение $W_{\text{ин}}$ в присутствии ТЭА и в его отсутствие, рассчитали значения $K_p/\sqrt{K_o}$ при 20, 25, 30 и 35°.

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

$$K_p/\sqrt{K_o(\text{ТЭА})} = 1,3 \cdot 10^3 \exp(-5700/RT) \quad (3)$$

Порядок полимеризации по интенсивности света в присутствии ТЭА равен 0,5. Методом вращающегося сектора рассчитаны значения K_p/K_o (табл. 1) и выведена их температурная зависимость.

$$K_p/K_o = 5,6 \cdot 10^{-2} \exp(-5000/RT) \quad (4)$$

$$K_p/K_o(\text{ТЭА}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \exp(-4600/RT) \quad (5)$$

Из значений $K_p/\sqrt{K_o}$ и K_p/K_o при 20, 25, 30 и 35° рассчитаны абсолютные значения K_p и K_o и определены температурные зависимости

$$K_p(\Lambda=0) = 2,9 \cdot 10^6 \exp(-4800/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (6)$$

$$K_p(\text{ТЭА}) = 0,1 \cdot 10^6 \exp(-3200/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (7)$$

Таблица 1

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

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35
$K_p/\sqrt{K_o}$	0,09	0,110	0,13	0,149
$K_p/\sqrt{K_o(\text{ТЭА})}$	0,08	0,104	0,12	0,140
$10^6 \cdot K_p/K_o$	11,80	12,30	15,00	17,40
$10^6 \cdot K_p/K_o(\text{ТЭА})$	14,80	16,40	18,50	23,00
$\tau, \text{сек}$	0,25	0,22	0,22	0,21
$\tau(\text{ТЭА}), \text{сек}$	0,43	0,41	0,33	0,35
$K_p(\Lambda=0)$	840	950	1100	1290
$K_p(\text{ТЭА})$	480	650	760	770
$10^{-7} \cdot K_o(\Lambda=0)$			7,1	
$10^{-7} \cdot K_o(\text{ТЭА})$			3,7	

Из данных табл. 1 видно, что в присутствии ТЭА, несмотря на уменьшение абсолютных значений K_p и K_o , K_p/K_o уменьшается намного больше, что приводит к возрастанию K_p/K_o .

K_0 в присутствии и в отсутствие ТЭА практически не зависит от температуры.

$$K_0 (\Lambda=0) = 7,1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_0 (\text{ТЭА}) = 3,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (9)$$

Изучалось также влияние ТЭА на среднюю степень полимеризации. Для этой цели использовано уравнение Майо (рис. 3). На основании рис. 3 выведена температурная зависимость коэффициента передачи цепи через молекулы ТЭА ($C_{\text{ТЭА}}$).

$$C_{\text{ТЭА}} = K_{\text{пер}} (\text{ТЭА}) / K_p (\text{ТЭА}) = 2,3 \cdot 10^8 \exp (-12000/RT) \quad (10)$$

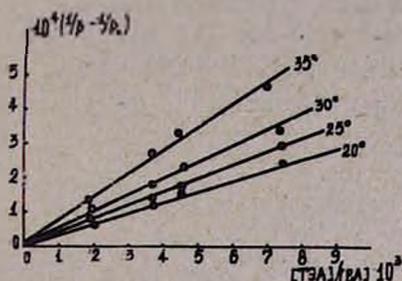


Рис. 3. Зависимость $(1/\bar{p} - 1/\bar{p}_0)$ от молярного отношения $[\text{ТЭА}]/[\text{ВА}]$ при 20, 25, 30 и 35°.

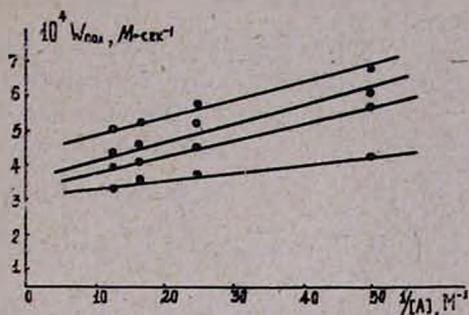


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации винилацетата от обратной величины начальной концентрации ТЭА при 20, 25, 30 и 35°.

Подставляя (7) в (10), определили абсолютное значение константы передачи цепи через ТЭА и ее температурную зависимость.

$$K_{\text{пер}} (\text{ТЭА}) = 2,3 \cdot 10^{13} \exp (-15200/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (11)$$

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

Таблица 2

$[\text{ТЭА}] \cdot 10^3 \text{ M}$	0	2	3	4
K_p	1290	770	760	780
$10^{-7} \cdot K_0$	7,1	3,6	3,6	3,6

На основании приведенных данных и работы [1] можно полагать, что, действительно, между молекулой ТЭА и растущим радикалом образуется малоактивный комплексированный радикал. Исходя на указанных данных предложена кинетическая схема, учитывающая (1) и эле-

ментарные акты, предложенные в работе [1]. Для скорости стационарной области получается следующее уравнение:

$$W_{\text{пол}} = aK_p/K_p + a/K \cdot 1/[A] \quad (12)$$

где $a = K_p/\sqrt{K_0} \cdot \sqrt{\beta I_{\text{пог}} [\text{ДАК}]} \cdot [M]$

Уравнение (12) объясняет механизм действия ТЭА на элементарные акты инициирования, роста и обрыва цепи.

В заключение следует отметить, что ТЭА, меняя абсолютные значения констант скоростей роста и обрыва, создает возможность регулирования процесса.

ՋԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԱԻԿԴՆ-Ի ՖՈՏՈՔԱՅՔԱՑՈՒՄՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ԵՎ ՏԱՐՐԱԿԱՆ
ԱԿՏԵՐԻ ՎՐԱ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԶԻՅՑՈՒԹՅԱՆ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

II. ՏՐԻԹԻԼԱՄԻՆԻ ԱԶԻՅՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ռ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ժ. Ն. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Ս. Լ. ՄԿԻՏԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիէթիլամինի ազդեցության մեխանիզմը ԱԻԿԴՆ-ի ֆոտոքայքայումով հարուցված ղանգվածում վինիլացետատի պոլիմերման կինետիկայի և նրա տարրական ակտերի վրա 20, 25, 30 և 35°, Պարզված է, որ տրիէթիլամինը փոքրացնում է պոլիմերման ընդհանուր արագությունը և պոլիմերման միջին աստիճանը, այսինքն նա հանդես է գալիս որպես շղթայի փոխանցող, Հաստատված է նաև, որ նա թույլ ինհիբիցնող ազդեցություն ունի հարուցման արագության վրա: Նրա ներկայությամբ փոխվում են $K_p/\sqrt{K_0}$; K_p/K_0 և K_p, K_0 , որոնք պայմանավորված են մակրոռադիկալի բնույթի (ռեակցիոնունակության) փոփոխմամբ: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է կինետիկ սխեմա, որը բացատրում է տրիէթիլամինի ազդեցության մեխանիզմը շղթայի զարգացման և հատման տարրական ակտերի վրա: Այդ սխեմայից դուրս է բերված հավասարում, որը լավ համընկնում է փորձնական տվյալների հետ՝

$$W_{\text{пол}} = aK_p/K_p + a/K \cdot 1/[A]$$

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

II. THE ACTION OF TRIETHYLAMINE

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

The mechanism of the effect of triethylamine on the kinetics and the elementary steps of vinylacetate bulk polymerization at 20, 25, 30,

and 35° has been investigated. It has been established that triethylamine causes a decrease in the polymerization overall rate and the mean polymerization degree, i. e. it exhibits retarding and chain transferring properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, С. Л. Мхитарян, Ж. Н. Чобанян, Арм. хим. ж., 32, 349 (1980).*
2. *Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 25 (1970).*
3. *Э. А. Тросман, М. В. Базилевский, Кин. и кат., 9, 684 (1968).*