

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.741.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА,
ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД
БЕНЗОИЛА—ТРЕТИЧНЫЕ АМИНОСПИРТЫ В
РАСТВОРЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Б. М. СОГОМОНЯН и Г. С. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 XI 1983

Показано, что инициирующие окислительно-восстановительные системы пероксид бензоила (ПБ)—фенилдиэтанолламин (ФДЭоЛА), ПБ—этилдиэтанолламин (ЭДЭоЛА) и ПБ диэтилэтанолламин (ДЭЭоЛА) в отличие от системы ПБ—триэтанолламин (ТЭоЛА) не вызывают отклонений от кинетики «идеальной» полимеризации. Рассчитаны кинетические параметры.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 1.

В [1] было выяснено, что скорость полимеризации акрилонитрила (АН) в растворе диметилформаида, инициированной системой ПБ—ТЭоЛА, не описывается классическим уравнением. При этом на стадии инициирования не наблюдается никаких аномалий. Следовало выяснить, является ли отклонение от «идеальной» кинетики явлением общим для всех третичных аминов или оно специфично для ТЭоЛА.

В данной работе в паре с ПБ исследованы три третичных аминокиспирта—ЭДЭоЛА, ДЭЭоЛА и ФДЭоЛА.

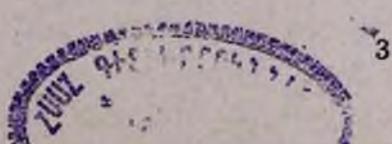
Экспериментальная часть

Кинетика полимеризации изучалась дилатометрически. Опыты показали, что уравнение скорости полимеризации для всех трех инициаторов имеет вид:

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{0,5} [\text{А}]^{0,5} [\text{АН}] \quad (1)$$

Правомочность уравнения (1) для ФДЭоЛА продемонстрирована на рис. 1.

Здесь приведены данные эксперимента пяти серий опытов, отличающихся друг от друга соотношением исходных концентраций реагентов. Поскольку в [1] порядок по мономеру был переменным и зависел от соотношения исходных концентраций компонентов инициатора, нами на примере одной системы—ПБ+ФДЭоЛА—определен порядок по АН как при равных концентрациях пероксида и амина, так и при избытке каждого из компонентов. Во всех случаях уравнение (1) имеет силу. Максимальная концентрация мономера, использованная нами, составляет 5,5—6,0 моль/л, т. к. дальнейшее увеличение ее нарушает гомогенность системы.



На основании уравнения (1) можно было ожидать, что иницирование протекает по бимолекулярному механизму и описывается уравнением второго порядка. Акт иницирования исследовался методом ингибирования дилатометрически для всех трех систем, а также методом ЭПР для системы ПБ—ФДЭоА. Ингибитором служил стабильный радикал—2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил ($RNO\cdot$). Второй порядок иницирования подтвердился (рис. 2). Аналогичный результат получен также для ЭДЭоА и ДЭоА.

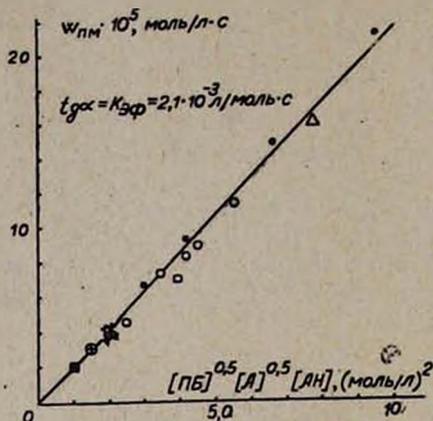


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от концентраций реагентов (моль/л) в различных сериях опытов:

- [ПБ]=0,02, [АН]=1,5, [ФДЭоА]=0,01—0,20,
- × [ФДЭоА]=0,01, [АН]=1,5, [ПБ]=0,005—0,020;
- [ПБ]=0,01, [ФДЭоА]=0,01, [АН]=1,5—5,5;
- △ [ПБ]=0,02, [ФДЭоА]=0,01, [АН]=1,5—5,5;
- [ПБ]=0,005, [ФДЭоА]=0,01, [АН]=1,5—5,5.

Показано также, что скорость иницирования не зависит от концентрации мономера. Данные для ФДЭоА приведены в табл. 1, а для ЭДЭоА—на рис. 3.

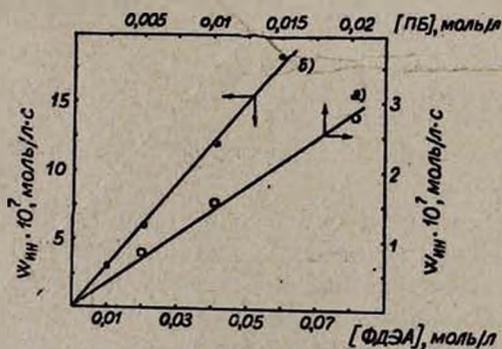


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования от концентрации инициатора: $t=25^\circ\text{C}$ [АН]=1,5 моль/л. а — [ФДЭоА]=0,01, б — [ПБ]=0,01 моль/л.

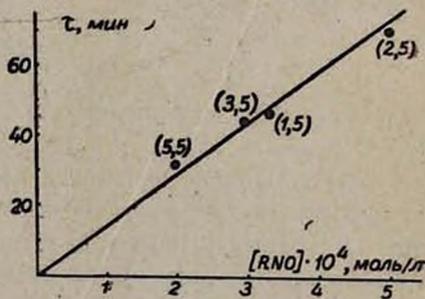


Рис. 3. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора при разных концентрациях мономера $t=40^\circ\text{C}$, [ПБ]=0,0135 моль/л, [ЭДЭоА]=0,02 моль/л.

Из табл. 1 следует также, что константы иницирования, определенные двумя методами, удовлетворительно совпадают.

Таблица

$t = 25^{\circ}\text{C}$ [ПБ]=[ФДЭола]=0,01 моль/л

| [АН], моль/л | 1,5 | 2,5 | 3,5 | 5,5 | 5,5 |
|--------------------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|
| $\bar{W}_{ин} \cdot 10^7$, моль/л·с | 1,50 | 1,47 | 1,53 | 1,52 | 1,48 |
| $K_{ин}$ (дмвт) | $1,50 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с | | | | |
| $K_{ин}$ (ЭПР) | $1,48 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с | | | | |

Для трех инициаторов выведена зависимость константы скорости иницирования от температуры ($t=35-50^{\circ}$ для ЭДЭола и ДЭЭола, $t=20-40^{\circ}$ для ФДЭола), выражающаяся следующими уравнениями:

$$K_{ин} = (3,80 \pm 0,02) \cdot 10^{11} \exp(-19640 \pm 30/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{с} \text{ ФДЭола}$$

$$K_{ин} = (5,9 \pm 0,3) \cdot 10^9 \exp(-18800 \pm 600/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{с} \text{ ДЭЭола}$$

$$K_{ин} = (2,80 \pm 0,03) \cdot 10^7 \exp(-15500 \pm 500/RT) \text{ моль/л}\cdot\text{с} \text{ ЭДЭола}$$

Таким образом, кинетическое поведение взятых трех аминоспиртов принципиально отличается от ТЭола.

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏ
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՑՔՈՒՄ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆԻԱՆ Ե Վ. Ս. ՍԻՄՈՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ բենզոլիլի պերօքսիդ-Ֆրէօլկ, էրէօլկ, Դէէօլկ, օքսիդա-վերականգնիչ հարուցող համակարգը, ի տարբերություն բենզոլիլի պերօքսիդ-տրիէթանոլամին համակարգերը, առաջ չեն բերում շեղումներ «իդեալ» պոլիմերացումից: Հաշվված են պրոցեսի կինետիկական պարամետրեր:

THE KINETICS OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION
INITIATED WITH BENZOYL PEROXIDE—*tert.* AMINOALKOHOL
SYSTEMS IN DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

B. M. SOGHOMONIAN and G. S. SIMONIAN

It has been shown that the benzoyl peroxide—phenyldiethanol, ethyl-diethanol—diethylethanolamines oxidizing-reducing initiating systems, contrary to that of benzoyl peroxide—triethanolamine, do not lead to deviations from "ideal" polymerization. Kinetic parameters have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Г. С. Симонян, Химия и химическая технология, Межвуз. сб. науч. тр., 2, 50 (1983), Ереван.