

3. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Аракелян Н. М., Васильев Ю. Б. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 349.
4. Богдашов Н. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А., Григорьев В. П., Гонтмахер Н. М. — ЖОХ, 1976, т. 46, № 3, с. 675.
5. Baugard D., Le Galve N., Saint Roch B., Novak A. — J. Chem. Phys., 1967, v. 64, № 12, p. 5152.
6. Haasnoot J. G., Ger Vos, Groeneveld W. L. — Z. Naturforsch., 1977, B 32b, № 11, p. 1421.
7. Гринштейн В. Я., Страздин А. А., Гринвалде А. К. — ХГС, 1970, № 2, с. 248.
8. Лавренова Л. Г., Ларионов С. В., Гранкина З. А., Икорский В. Н. — ЖНХ, 1983, т. 28, № 2, с. 442.
9. Мельников В. В., Столпакова В. В., Гидаспов Б. В. — ХГС, 1972, № 11, с. 1567.
10. Леонова Т. Г., Лавренова Л. Г., Ларионов С. В., Икорский В. Н., Гранкина З. А. — Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1984, вып. 1, № 2, с. 82.
11. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. — Изв. АН Лат. ССР, сер. хим., 1962, № 3, с. 401.
12. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1966, с. 214.
13. Potts K. T. — Chem. Rev., 1961, v. 61, № 2, p. 108.
14. Vos G., De Kok A J., Verschoor G. C. — Z. Naturforsch., 1981, B36b, № 7, S. 809.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 640—645 (1988 г.)

УДК. 541.64.68+678.744.422

ТРЕТИЧНЫЕ АМИНОСПИРТЫ-ПЕРЕДАТЧИКИ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Г. С. СИМОНЯН, **Б. М. СОГОМОНЯН**, Ш. В. ДОДОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 I 1987

Изучено влияние фенилдиэтанол-(Ф), триэтанол-(Т), этилдиэтанол-(Э) и диэтилэтанолминов (Д) на среднюю степень полимеризации акрилонитрила (АН), инициированной азозобутиронитрилом (АИБН) в диметилформамиде (ДМФ). Найдена симбатность между числом спиртовых групп в молекуле аминоспиртов и способностью последних к передаче цепи.

Определены константы скорости передачи цепи перечисленными аминоспиртами в интервале температур от 40 до 60°.

Рис. 3, табл. 3, библиографические ссылки 24.

Ранее нами было изучено влияние Ф, Т, Э и Д на скорость полимеризации и инициирования АН в растворе ДМФ, инициированной пероксидом бензоила (ПБ) [1—4]. Было установлено, что с увеличением числа спиртовых групп в молекуле амина эффективность инициирования (F) увеличивается. Интересно было изучить влияние тех же аминоспиртов на среднюю степень полимеризации (\bar{P}) с целью выяснения, симбатно ли изменяется способность аминоспирта к передаче цепи с увеличением числа спиртовых групп в его молекуле.

При применении систем амин—пероксид в качестве инициаторов полимеризации возможно дополнительное влияние продуктов окисления аминов на все элементарные акты. Это осложняет выяснение меха-

низма действия аминов, поэтому целесообразнее изучать влияние аминов в отсутствие пероксида.

В этой связи применение АИБН в качестве инициатора должно упростить суждение о роли аминов в различных актах полимеризации, т. к. исключается возможность непосредственного взаимодействия с инициатором [5—8], система избавляется от осложнений, вызванных продуктами такого взаимодействия, и облегчается суждение о роли аминов в акте передачи цепи, т. к. передачей цепи АИБН можно пренебречь [9].

Экспериментальная часть

Полимеризацию АН проводили в растворе ДМФ в интервале температур 40—60°. Инициатором служил АИБН, перекристаллизованный из метанола. АН, предварительно промытый от ингибитора раствором NaOH, сушили над CaCl₂ и перегоняли. ДМФ сушили над CaCl₂ и перегоняли. Ф очищали перекристаллизацией из метанола. Т, Э и Д очищали перегонкой в вакууме в атмосфере гелия и хранили в темноте. Кинетику полимеризации изучали dilatометрически [10]. При 10% конверсии полимер осаждался этанолом, содержащим ингибитор полимеризации (гидрохинон). Полимер неоднократно промывался водой, затем этанолом и высушивался в вакууме при 40°. Средняя молекулярная масса \bar{M} полиакрилонитрила определялась вискозиметрически в ДМФ при 25° по формуле:

$$[\eta] = 3,92 \cdot 10^4 [M]^{0,75} \quad [11].$$

Полученные результаты и их обсуждение

Изучение влияния указанных аминов на скорость полимеризации АН (рис. 1) показало, что они практически не действуют на скорость полимеризации. Графическая зависимость $1/P$ от $[A]/[АН]$ (рис. 2), вытекающая из уравнения Майо-Багдасаряна,

$$\frac{1}{P} = (1 + \alpha) \frac{K_{об} W_{пм}}{K_p^2 [АН]^2} + C_{АН} + C_I \frac{[J]}{[АН]} + C_{SH} \frac{[SH]}{[АН]} + C_p \frac{[P]}{[АН]} + C_A \frac{[A]}{[АН]}$$

дает возможность рассчитать коэффициент передачи цепи ($C_{пер}$) и константу скорости передачи цепи ($K_{пер}$) через молекулу аминспирта. Мы пользовались упрощенным вариантом уравнения Майо-Багдасаряна.

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + C_{пер} \frac{[A]}{[АН]}$$

Известно, что АИБН в передаче цепи не участвует [9], а коэффициент передачи через АН мал: $\approx 10^{-5}$ [12]. Что касается растворителя как передатчика, то его концентрация практически остается неизменной. Кроме того, константа передачи цепи через ДМФ—величина малая: $\approx 10^{-4}$ [13—15].

Из табл. 1 видно, что с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле аминок спирта коэффициент передачи цепи увеличивается, а энергия активации передачи уменьшается. Следует подчеркнуть, что имеет место линейная зависимость между $\lg C$ и числом гидроксильных групп в молекуле аминок спирта. Величина $\lg C$ для Ф ложится на прямую с абсциссой $\Pi_{OH} = 4$. Аналогичный факт был замечен в графической зависимости $\lg F - \Pi_{OH}$ [4].

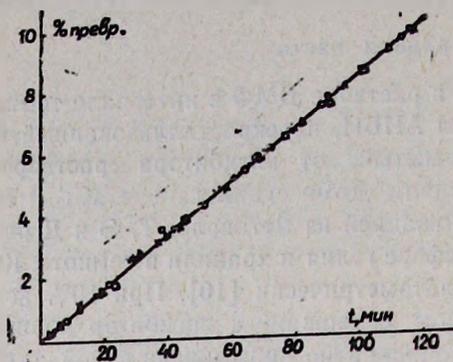


Рис. 1. Кривая зависимости глубины превращения АН в ДМФ от времени в присутствии различных аминов. моль/л: [АН] = 3,5; [АИБН] = 0,07; [Амин] = 0,1. $t^\circ = 40^\circ$, ● — без амина, Δ — Ф, \circ — Т, \times — Э, \square — Д.

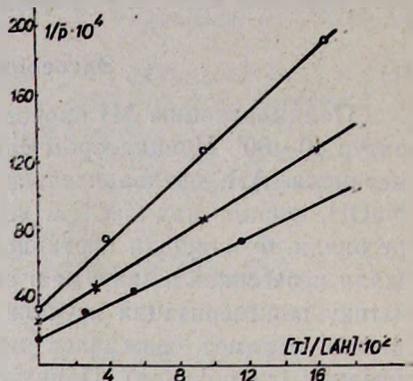


Рис. 2. Зависимость $1/\bar{P}$ от $[T]/[АН]$ в интервале температур $40-60^\circ$.

Таблица 1

Амин	$S_{пер.} \cdot 10^2$			$E_{пер.} - E_p$, кДж/моль	$A_{пер.}/A_p$ 10^{-6}	$E_{пер.}$, кДж/моль	$A_{пер.} \cdot 10^{-12}$, л/моль
	40°	50°	60°				
Ф	6,8	9,5	12,8	26,4	0,136	47,3	0,34
Т	5,0	7,0	10,2	29,7	0,421	50,6	1,08
Э	4,1	6,0	8,8	33,5	1,420	54,4	3,63
Д	2,6	4,0	6,0	37,3	3,880	58,2	9,94

Такая же закономерность получена при полимеризации стирола в водных эмульсиях [16] и акриламида в водном растворе [17]. При полимеризации винилацетата в массе [18] получено:

$$C_{пер.}^T = 1,8 \cdot 10^2 \exp(-25,1 \text{ кДж/моль} / RT)$$

$$C_{пер.}^Э = 3,3 \cdot 10^4 \exp(-31,8 \text{ кДж/моль} / RT)$$

$$C_{пер.}^Д = 2,0 \cdot 10^5 \exp(-41,8 \text{ кДж/моль} / RT)$$

С первого взгляда картина та же: с уменьшением числа ОН-групп происходит одновременное увеличение $E_{пер.} - E_p$ и $A_{пер.}/A_p$, только с той разницей, что у нас порядок предэкспонента не изменяется.

Используя значения константы скорости роста для двух температур $K_p = 475$ при 20° и $K_p = 1340$ при 60° (л/моль·с) [19] и E_p

[20, 21], получаем $K_p = 2,56 \cdot 10^5 \exp(-20,9 \text{ кДж/моль/RT})$. С помощью этих величин получаем:

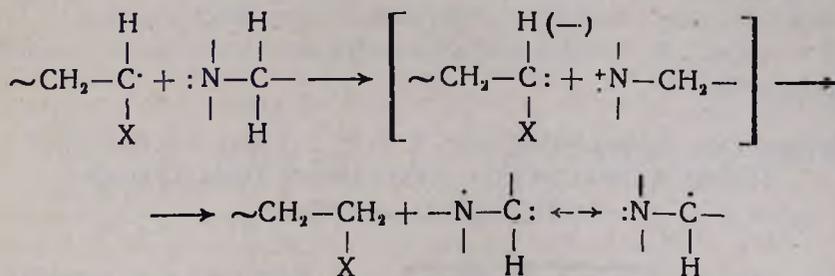
$$K_{\text{пер.}}^{\Phi} = (0,34 \pm 0,01) \cdot 10^{12} \exp(-47,3 \pm 0,84 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л/м} \cdot \text{с}$$

$$K_{\text{пер.}}^{\Gamma} = (1,08 \pm 0,02) \cdot 10^{12} \exp(-50,6 \pm 1,3 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л/м} \cdot \text{с}$$

$$K_{\text{пер.}}^{\Xi} = (3,63 \pm 0,02) \cdot 10^{12} \exp(-54,4 \pm 0,84 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л/м} \cdot \text{с}$$

$$K_{\text{пер.}}^{\Delta} = (9,94 \pm 0,03) \cdot 10^{12} \exp(-53,2 \pm 1,3 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ л/м} \cdot \text{с}$$

В [22] механизм акта передачи цепи через амин представлен следующим образом:



Автор получил $E_{\text{пер.}} = a + bI$ и $C_{\text{пер.}} = A - BI$, где I — потенциал ионизации амина.

Таблица 2

Соед.	NH ₃	NH ₂ C ₆ H ₅	NH(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OH	CH ₄	CH ₃ OH	C ₆ H ₆	C ₂ H ₅ OH
$I, \text{ эВ}$	10,25	7,7	9,32	7,5	11,65	10,25	12,99	10,85	9,245	8,5

Таблица 3

Амин	Ф	Т	Э	Д
$I, \text{ эВ}$	4,26	4,9	5,65	6,5
μ	4,3	3,57	2,37	1,66

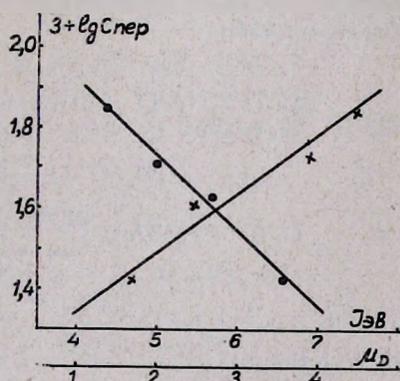


Рис. 3. Зависимость $\lg C_{\text{пер.}}$ от μ и I при температуре 40°.

Представляет интерес выяснить, имеют ли место эти соотношения применительно к аминоспиртам. Трудность заключается в том, что в литературе нет данных о потенциале ионизации аминоспиртов. Пользуясь известными значениями потенциалов ионизации для некоторых соединений (табл. 2) [23] и оценив вклад в эту величину алкильной, гидроксильной и фенильной групп, нами расчетным путем получено значение потенциала ионизации четырех использованных аминоспиртов (табл. 3).

Расчет показывает, что понижение потенциала ионизации вещества, вызванное одной фенильной группой, равносильно влиянию двух этокси-групп:

$$I_{\text{NH}_2}/I_{\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2} = 10,25 \text{ эв}/7,7 \text{ эв} = 1,33 \text{ и } I_{\text{TЭА}}/I_0 = 7,5 \text{ эв}/5,65 \text{ эв} = 1,33.$$

Аналогичный вывод следует также из сравнения имеющихся в литературе величин дипольных моментов амиака, аминов, алкил- и ариламиноспиртов [24].

Следовательно, то обстоятельство, что точка, соответствующая Φ , оказывается против абсциссы $\Pi_{\text{OH}} = 4$, не является случайным.

На основании вычисленных значений I и μ для интересующих нас аминосспиртов выявлена линейная зависимость $\lg C_{\text{пер.}} - I$ и $\lg C_{\text{пер.}} - \mu$ (рис. 3), подтверждающая приведенный выше механизм передачи цепи.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՇՂԹԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑԻԶՆԵՐԻ ԳԻՄԵԹԻԼՅՈՐՄԱՄԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՈՒՄ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, **Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ**, Շ. Վ. ԴՈԴՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆենիլդիէթանոլ-, տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ- և դիէթիլէթանոլամինների ազդեցությունը դիմեթիլֆորմամիդային լուծույթում ալրիլոնիտրիլի ազդեցությունից ազդեցված պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա:

Գտնված է կախվածություն ամինսպիրտների շղթա փոխանցելու ունակության և նրանց մոլեկուլում սպիրտային խմբերի թվի միջև: 40—60° տիրույթում որոշված են նշված ամիններով շղթայի փոխանցման արագության հաստատունները:

THE TERTIARY AMINOALCOHOLS AS CHAIN TRANSFER AGENTS IN ACRYLONITRILE POLYMERIZATION IN DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

G. S. SIMONIAN, **B. M. SOGHOMONIAN**, Sh. V. DODORIAN and N. M. BEYLERIAN

The influence of phenyldiethanol-, triethanol-, ethyldiethanol- and diethylethanolamines on the average degree of acrylonitrile polymerization initiated by azo-bis-isobutyronitrile in dimethylformamide solutions has been studied. A correlation between the number of hydroxyl groups in aminoalcohol molecules and their chain transfer ability has been found. The transfer rate constants and their temperature dependences in the 40—60°C temperature range have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Межвуз. сб. научных трудов, Химия и химич. технология, Ереван, 1983, вып. 2, с. 50.

2. Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 3.
3. Бейлерян Н. М., Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Материалы респ. конф., «Научные достижения химиков-народному хозяйству», Вильнюс, 1984, с. 259.
4. Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1987, т. 28, вып. 1, с. 198.
5. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Авакян А. К. — Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 3, с. 72.
6. Согомонян Б. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 4, с. 216.
7. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnson R. — Trans. Farad Soc., 1959, v. 55, № 7, p. 1451.
8. Meltzer Th., Tobolsky A. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 20, p. 5178.
9. Peebles L. H. — J. Polymer Sci., 1965, A 1, v. 3, № 2, p. 353.
10. Гладышев Г. П. — Полимеризация виниловых мономеров, Алма-Ата, Наука, 1964, с. 173.
11. Олуоп Р. F. — J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 100, p. 13.
12. Олуоп Р. F. — J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 100, p. 19.
13. Миловская Е. Б., Журавлева Ж. Г. — ВМС, 1967, А т. 9, № 5, с. 1128.
14. Sugiyama Kazuo, Nakaya Tadao Imoto Minoru — Makromol. Chem., 1972, B 161, p. 219.
15. Sugiyama Kazuo, Nakaya Tadao, Imoto Minoru — Kobunkí ronbunshu, 1974, v. 32, № 2, p. 258.
16. Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 10, с. 842.
17. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 343.
18. Мхитарян С. Л., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 388.
19. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с. 125.
20. Ревзин А. Ф., Багдасарьян Х. С. — ЖФХ, 1964, т. 37, № 4, с. 1020.
21. Dainton F., Eanton R. — J. Polymer Sci., 1959, v. 39, № 139, p. 313.
22. Бейлерян Н. М. — Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобраз. инициат. радикал. полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1974.
23. Справочник химика. Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 329.
24. Осипов О. А., Минкин В. М., Горновский А. Д. — Справочник по дипольным моментам. М., Высшая школа, 1971.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 645—649 (1988 г.)

УДК 541.64 : 547.322

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

А. ДЖ. БАРСЕГЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН,
С. О. ЗАХАРЯН и Н. М. ДАВТЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 XI 1986

Установлено, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена в качестве регуляторов молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) с успехом можно применять моноизотиурониевые и бисизотиурониевые соли в качестве структурирующих агентов.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Как было установлено нами ранее [1], при эмульсионной полимеризации хлоропрена в качестве регулятора ММ и ММР с успехом можно применять бензилтиуронийхлорид, который в условиях полимера-