

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА—ТРЕТИЧНЫЙ АМИН, ОТ СТРОЕНИЯ АМИНА

Г. С. СИМОНЯН, Э. Г. КАРАМЯН, Р. С. АРУТЮНЯН,
Р. Л. ВАРДАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Горисское отделение Армянского филиала ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ»

Поступило 5 VI 1991

Исследованы кинетические закономерности полимеризации акрилонитрила (АН) в растворе диметилформамида (ДМФ) при $T\ 313\text{K}$, инициированной системой пероксид бензоила (ПБ)—триэтил- (ТЭА), диэтилбутил- (ДЭБА), диэтилгексил- (ДЭГА) и диэтилоктиламинами (ДЭОА). Показано, что указанные амины влияют на скорости полимеризации и инициирования, причем с удлинением алкильного радикала в молекуле амина увеличиваются скорость и более существенно эффективность инициирования. Найдена корреляция между логарифмом эффективности инициирования и потенциалом ионизации амина.

Определен коэффициент передачи цепи через указанные амины.

Табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Ранее было изучено влияние третичных аминоспиртов на скорость полимеризации АН в растворе ДМФ, инициированной ПБ [1]. Было установлено, что с увеличением числа спиртовых групп в молекуле амина эффективность инициирования (F) увеличивается. Интересно было изучить влияние длины алкильного радикала в молекуле амина на кинетические закономерности полимеризации АН в ДМФ. С этой целью в данной работе в паре с ПБ исследованы четыре третичных амина—ТЭА, ДЭБА, ДЭГА и ДЭОА.

АН, ПБ, ДМФ и азиобутиронитрил (АИБН) очищали по известным методикам [2]. Амины очищали согласно [3]. Критерием чистоты аминов служило отсутствие пиков посторонних веществ при анализе методом ГЖХ («ЛХМ-80», колонки $2\text{ м} \times 4\text{ мм}$, инертон «Super 5% OV-17», температуры колонки, детектора и испарителя соответственно 323—393, 363—423 и 393—443) различных образцов исследованных аминов.

Полимеризацию проводили в растворе ДМФ при 313 K , когда можно пренебречь скоростью термического разложения ПБ. Скорость полимеризации определяли dilatометрически, скорость инициирования—методом ингибиторов в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида.

Концентрация АН варьировалась в интервале $1,5 \div 6,0\text{ M}$ (в этих условиях соблюдается гомогенность системы).

Средняя молекулярная масса ($\bar{M}$) полиакрилонитрила определялась вискозиметрически в ДМФ при 298 K по формуле $[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-4} [\bar{M}]^{0,75}$ [4].

Ввиду того, что макрокинетические закономерности, полученные относительно четырех примененных нами аминов, идентичны, ниже приводятся только данные, относящиеся к иницирующей системе ПБ—ДЭОА. В условиях стационарности скорость процесса описывается уравнением

$$W_{им} = K_{ф} [ПГ]^{0.5} [Амин]^{0.5} [АН]. \quad (1)$$

Отсюда следует, что иницирование протекает по бимолекулярному механизму и описывается уравнением второго порядка, что подтвердилось экспериментально. Скорость иницирования не зависит от концентрации АН и описывается уравнением второго порядка:

$$W_{ин} = K_{ин} [ПБ] [Амин]. \quad (2)$$

Значения $K_{ин}$ в зависимости от природы амина приведены в таблице, из которой следует, что с удлинением алькольного радикала в молекуле амина скорость иницирования увеличивается.

Таблица

Амин	ТЭА	ДЭБА	ДЭГА	ДЭОА
$10^4 \cdot K_{ф} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	3.7	4.2	3.9	4.1
$10^3 \cdot K_{ин} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	2.2	3.1	3.5	3.75
$F \%$	0.9	2.7	3.1	3.15
$10^4 \cdot K_{расп} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	12.2	5.7	5.6	5.4
$I, \text{ э. в.} \%$	7.5 [8]	6.76	6.54	6.35

Ввиду того, что $K_{ин} = 2FK_{расп}$ (3), возникает необходимость определения F и $K_{расп}$ в отдельности.

Для определения F системы пероксид—амин нами использован метод, предложенный в работе [5]. В основе метода лежит принцип полимеризации «не доходящей до конца», предложенный Тобольским. При определенном соотношении $[ПБ]/[Амин]$ наблюдается некое «запределывание» полимеризации. Предельное значение конверсии (M) зависит от $[Амин]/[ПБ]$ [5—7].

Из работы [5] следует:

$$\frac{[M]_{\infty}}{[M]} = \left[\frac{\left(\frac{[A]}{2[ПБ]} \right)^{0.5} + 1}{\left(\frac{[A]}{2[ПБ]} \right)^{0.5} - 1} \right] K_p / K_{об}^{0.5} (F/2K_{расп})^{0.5} \quad (4)$$

При совместном решении (3) и (4) можно рассчитать F и $K_{расп}$ [5]. Из приведенных в таблице данных следует, что использованные нами амины по эффективности иницирования располагаются в ряд:

$$\text{ДЭОА} > \text{ДЭГА} > \text{ДЭБА} > \text{ТЭА}.$$

В работе [1] была установлена корреляция между логарифмом эффективности иницирования системой ПБ—третичные аминокислоты и потенциалом ионизации амина. В литературе отсутствуют данные

по значению потенциалов ионизации для ДЭБА, ДЭГА и ДЭОА. Исходя из известных значений $J_{эв}$ ТЭА и некоторых соединений [8], и после оценки влияния на них каждой алкильной группы нами определены значения $J_{эв}$ для ДЭБА, ДЭГА и ДЭОА (табл.), в допущении, что они изолированные молекулы.

Как видим, удлинение алкильного радикала в молекуле амина приводит к снижению $J_{эв}$. Расчеты показывают, что для этих аминов также существует корреляция между логарифмом эффективности иницирования и потенциалом ионизации. Результаты, изложенные в данной работе, недостаточны для обсуждения причин зависимости F от длины алкильного радикала.

Следует отметить, что с удлинением алкильного радикала в молекуле амина $K_{расп.}$ уменьшается (табл.).

Так как $K_{расп.}$ складывается из энергетического и энтропического факторов, то можно предположить, что с удлинением алкильного радикала в молекуле амина уменьшение предэкспонента имеет более существенное влияние, чем энергия активации процесса. В дальнейшем после исследования температурной зависимости $K_{расп.}$ данное предположение может быть проверено.

При применении системы амин—пероксид в качестве инициатора полимеризации возможно дополнительное влияние продуктов окисления аминов на все элементарные акты. Естественно, что это обстоятельство осложнит выяснение механизма действия аминов, поэтому целесообразнее изучить влияние аминов в отсутствие пероксида. В этой связи применение АИБН в качестве инициатора упростит решение вопроса о роли амина в различных актах полимеризации из-за отсутствия непосредственного взаимодействия между аминами и АИБН [1, 9, 10], кроме того, передачей цепи АИБН можно пренебречь [11].

Изучение влияния указанных аминов на скорость полимеризации АН, инициированной АИБН, показало, что они практически не влияют на неё. Значение коэффициента передачи цепи через амин порядка $3,75 \cdot 10^{-2}$. Следует отметить, что средняя молекулярная масса образцов полиакрилонитрила, полученных нами в присутствии указанных иницирующих систем (амин—ПВ), порядка $10^4 \div 10^5$, что значительно меньше, чем в отсутствие аминов. По-видимому, причиной этого являются высокая скорость иницирования и передача цепи на амины. Полиакрилонитрил с такой молекулярной массой применяется в производстве искусственных волокон [12].

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕԶՍԻԴ—ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՆՎԱՍՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻՑ

Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Է. Գ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում 313K ջերմաստիճանում ուսումնասիրված են բենզոնի պերօքսիդ-տրիէթիլ-, դիէթիլբուտիլ-, դիէթիլհեքսիլ- և

դիէթիլօկտիլամին համակարգերով հարուցված ակրիլոնիտրիլի պոլիմերման կինետիկական օրինաչափությունները: Յույց է տրված, որ ամինները ազդում են պոլիմերման ընդհանուր ու շղթայի հարուցման տարրական ակտի արագությունների վրա:

$$W_{i.p.} = K_{i.p.} [R^{\bullet}] [Amin]$$

$$W_{tr.} = K_{tr.} [R^{\bullet}] \cdot [Amin] \cdot [AN]$$

Հաստատված է, որ ամինի մոլեկուլում ալիլի արդիկալի երկարացմամբ հարուցման արագությունը մեծանում է: Գտնված է կորրելացիա հարուցման էֆեկտիվության լոգարիթմի և ամինի իոնիզացման պոտենցիալի միջև:

Արդված են նշված ամիններով շղթայի փոխանցման գործակիցները:

DEPENDENCE OF KINETIC REGULARITIES OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION INITIATED WITH BENZOYL PEROXIDE—TETRARY AMINE ON STRUCTURE OF AMINES

G. S. SIMONIAN, E. O. KARAMIAN, R. S. HAKOUBYANIAN,
R. L. VARDANIAN and N. M. BEYLERIAN

Kinetic regularities of acrylonitrile (AN) polymerization in DMF solutions at 313K initiated by systems benzoyl peroxide—triethyl-, diethylbutyl-, diethylhexyl- and diethyloctylamines have been studied.

It has been shown that above mentioned amines influence on the over-all rate of polymerization as well as on the elementary act's rate of chain initiation in the following way

$$W = K_{ic} [PB] [Amin]$$

$$W_{pm} = K_{et} [PB]^{0.5} [Amin]^{0.5} [AN].$$

It has been established that with the increase alkyl radical length R_1 the chain initiation rate increases. A correlation between the logarithm of initiation efficiency and the ionization potential of amines has been found. Chain transfer coefficients of the studied amines have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Симонян Г. С.— Кинетика, полимеризации акрилонитрила в растворе, иницированной окислительно-восстановительной системой пероксид бензоила—аминоспирты. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1988.
2. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М.— Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.
3. Александров А. Л., Курсанов Л. Д.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1930, № 11, с. 2469.
4. Опуш П. F — J. Polymer. Sci., 1956, v. 22, № 10, p. 13.
5. Бейлерян Н. М.— Системы амин—перекись как источник свободных радикалов и своеобраз. инициат. радикал. полимеризация. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1974.
6. Tobolsky A. — J. Am. Chem. Sci., 1958, v. 80, p. 5927.
7. O'Driscoll K. F., Smidt J. F. — J. Polymer. Sci., 1960, v. 45, p. 189.

8. Справочник химика—Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 329
9. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Авакян А. К.—Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 3, с. 72.
10. Meltzer Th., Tobolsky A.—J. Am. Chem. Sci., 1954, v. 76, № 20 p. 5178.
11. Pihles L. H.—J. Polymer Sci., 1965, A1, т. 3, № 2, p. 353.
12. Зильберман Е. Н.—Усп. хим., 1986, т. 55, № 1, с. 62.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4 стр. 284—286 (1992 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.128+546.55

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ПРОЛИНАТА КОБАЛЬТА В ВОДЕ

С. К. ГРИГОРЯН, К. Р. ГРИГОРЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН,
Е. Я. ВАРДАНЯН и Ш. А. МАРКАРЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 30 X 1990

Изучена кинетика распада гидропероксида кумола (ГПК) под влиянием хелатного комплекса пролина кобальта (П) в водной среде в интервале температур 45—60°.

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе «Tesla BS-497» (100 МГц) в D_2O . В качестве внутреннего стандарта использован трет-бутиловый спирт. Исследование спектров пролина показало, что в присутствии КОН ($\text{pH} \approx 10$) добавление солей Co^{2+} приводит к значительному уширению сигналов протонов, находящихся рядом с атомом азота.

Наблюдения свидетельствуют о том, что в щелочной среде устанавливается цвиттер-ионное состояние и ион металла может координироваться не только с атомом кислорода карбоксильной группы (электростатическое взаимодействие), но и с атомом азота.

Именно координация с атомом азота с участием неподеленной пары электронов ответственна за парамагнитное уширение линий сигналов. В работе [1] на основании моделей Драйдинга показано, что ряд парамагнитных ионов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}) с пролином и оксипролином образуют комплексы с жесткой структурой, в которых можно рассчитать расстояние (r) между водородами пролина и ионом металла. Найденные из анализа ширины линий ЯМР ^1H сигналов этих комплексов значения r находятся в соответствии с предложенной структурой комплекса состава 1:1. Следует отметить, что возможно также образование комплекса состава 1:2. Однако кинетические исследования (метод йодометрии) распада ГПК в присутствии комплекса пролината кобальта показывают, что каталитическую активность проявляет комплекс состава 1:1. Ранее нами были исследованы кинетика и механизм распада ГПК под действием хелатных комплексов глицина, аланина, лизина с ионами металлов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} [2—4]. С целью обобщения результатов проведено детальное