

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիալան հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.127 + 541.64

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА,
ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА-
ДИМЕТИЛЭТАНОЛАМИН В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Р. В. ЕГОЯН, А. Г. ХОРОЗЯН, В. В. ГРИГОРЯН и В. А. ДАНИЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 III 1994

Ранее было показано, что при относительно небольших конверсиях [1] и при полимеризации винилацетата (ВА) до глубоких степеней превращения мономера в полимер проведение процесса в водно-метанольных смесях имеет ряд преимуществ по сравнению с полимеризацией в водно-метанольной среде [2]. Это выражается увеличением скорости полимеризации и молекулярных масс полученного поливинилацетата (ПВА). Одновременно вследствие уменьшения макровязкости реакционной среды улучшается теплообмен в реакторе и уменьшаются энергозатраты на перемешивание реакционной системы. Указанные исследования проводились с применением в качестве инициатора динитрила азодиизомасляной кислоты.

Для дополнительной интенсификации процесса с одновременным сохранением положительных эффектов, связанных с присутствием воды в системе, нами была разработана окислительно-восстановительная иницирующая система перекись бензоила (ПБ) – диметилэтанолламин (ДМЭА). Относительно небольшое содержание воды в реакционной системе (15,8 масс.%) обеспечивало проведение процесса в гомогенных условиях. При содержании воды в реакционной смеси 20 масс.% и больше происходит осаждение образованного ПВА.

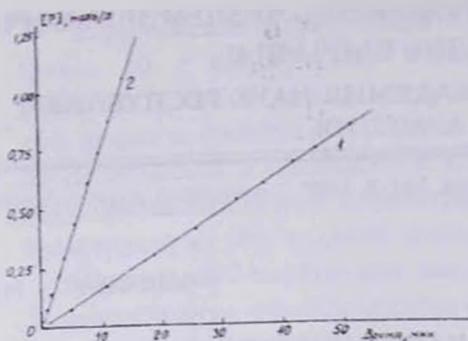


Рис. Зависимость концентрации ПВА от времени при концентрации ДМЭА: 1 — 0; 2 — моль / л.

при добавлении $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л [ДМЭА] (кр.2). Как и в прежних работах, в данном исследовании установлено, что, помимо ускорения процесса, присутствие воды приводит к увеличению ММ ПВА также в случае применения окислительно-восстановительной иницирующей системы. Кинетические и макромолекулярные параметры могут варьироваться также изменением температуры и концентраций инициатора или мономера. Возможность регулирования ММ ПВА изменением концентрации ВА с сохранением вышеуказанных параметров процесса и концентрации воды (за счет изменения концентрации метанола) иллюстрируется данными таблицы.

Как видно из кинетических прямых, приведенных на рисунке, при одинаковых концентрациях компонентов реакционной смеси $[ВА] = 6,4$; $[СН_3ОН] = 6,65$; $[Н_2О] = 7,97$ (15,8 масс.%), $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, скорость полимеризации ВА при 323 К увеличивается от $2,17 \cdot 10^{-1}$ при иницировании только ПБ (кр.1) до $10,5 \cdot 10^{-1}$

Таблица

Макромолекулярные параметры ПВА, полученного в присутствии и в отсутствие воды

ВА, моль/л	[η], дЛ/г		M _n	
	СН ₃ ОН	СН ₃ ОН + Н ₂ О	СН ₃ ОН	СН ₃ ОН + Н ₂ О
5,0	0,24	0,33	55780	95700
5,5	0,28	0,37	72440	116180
6,0	0,32	0,42	90840	144020
6,4	0,37	0,49	116180	187000
6,7	0,42	0,55	144000	210000

Определялись кинетические параметры полимеризации ВА и генерации свободных радикалов в окислительно-восстановительной системе ПБ-ДМЭА. Найдено, что как в метаноле, так и в смеси метанола с водой скорость полимеризации ВА описывается уравнением:

$$W_{\text{пол}} = K_{\text{эф}} [\text{ВА}]^{1,25} [\text{ПБ}]^{0,5} [\text{ДМЭА}]^{0,5}.$$

Порядки [ПБ] и [ДМЭА], равные 0,5, свидетельствуют о сохранении квадратичного обрыва макрорадикалов в метаноле и в его смеси с водой. Порядок по ВА выше единицы, по-видимому, свидетельствует об участии молекул мономера в образовании и радикальном распаде промежуточного комплекса ПБ-ДМЭА, что вполне вероятно вследствие координации гидроксильной группы ДМЭА с карбоксильной группой ВА водородной связью.

Нами вычислены также энергии активации полимеризации ВА в водно-метальной среде: при иницировании ПБ ($E_{\text{ак}}$ в кДж/моль) $E_{\text{эф}} = 90,97$ кДж/моль, а при иницировании системой ПБ + ДМЭА $E_{\text{эф}} = 71,12$ кДж/моль.

При иницировании системой ПБ + ДМЭА, с сохранением $E_{\text{ак}} = 71,12$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель увеличивается от значения $1,35 \cdot 10^4$ в чистом метаноле до $1,74 \cdot 10^4$ в смеси метанола с водой при вышеуказанной ее концентрации. Такое увеличение предэкспоненциального множителя при постоянном значении $E_{\text{ак}}$ еще раз подтверждает ответственность энтропийного фактора за увеличение скорости полимеризации и молекулярной массы полимера [3].

Методом ингибированной стабильным радикалом RNO° (2,2,6,6-тетраметилпиридиноксил) полимеризации ВА исследованы также кинетика и энергетические параметры генерации свободных радикалов в окислительно-восстановительной иницирующей системе ПБ-ДМЭА. Из данных индукционных периодов полимеризации при разных значениях $[\text{RNO}^\circ]$ рассчитаны величины скорости распада инициатора:

$$W_{\text{рас}} = K_{\text{рас}} [\text{ПБ}][\text{ДМЭА}]$$

Из аррениусовской зависимости определено значение энергии активации инициатора, которое в метаноле и в смеси мета-

нола с водой составляет $E_{\text{рас}} = 44,77 \text{ кДж/моль}$. Указанное значение значительно ниже энергии активации распада перекиси бензоила которая равна $\approx 123,5 \text{ кДж/моль}$.

Из определенных при разных температурах значений $K_{\text{рас}}$ и $K_{\text{эф}}$ полимеризации вычислены также значения отношения $K_p/K_t^{0,5} = K_{\text{эф}}/K_{\text{ра}}^{0,5}$, которые при увеличении температуры от 313 до 328 К растут от $0,129 \cdot 10^{-2}$ до $0,317 \cdot 10^{-2} \text{ л}^{0,5}(\text{моль} \cdot \text{с})^{-0,5}$.

Таким образом, найдено, что окислительно-восстановительная система ПБ-ДМЭА является эффективной иницирующей системой при полимеризации ВА как в метанольной, так и в водно-метанольной смеси. При этом присутствие воды приводит к увеличению скорости полимеризации и молекулярных масс полученного ПВА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоян Р.В. — Свободно-радикальная полимеризация винилацетата в водно-органических бинарных растворителях. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1975, 16с.
2. Егоян Р.В., Хорозян А.Г., Даниелян В.А., Бейлсрян Н.М. — Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Радикальная полимеризация", Горький, май, 1989, с.141
3. Егоян Р.В., Григорян В.В., Симонян Л.Х. — ВМС, 1988, т.40, №1, с.8