ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №1-2, 1999 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2/7

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА + ДИМЕТИЛ-, ДИЭТИЛАНИЛИНЫ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Г. С. СИМОНЯН и Э. Р. САРУХАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 VI 1996

Исследована кинетика полимеризации акрилонитрила (АН) в диметилформамиде (ДМФ), инициированной системами пероксид бензоила (Р) + диметил -, диэтиланилины (А).

Показано, что уравнение начальной скорости полимеризации АН в ДМФ имеет вид: $W_{п}^{0} = k_{эф}[P]_0^{0,5}\cdot[A]_0^{0,5}\cdot[AH]_0$, а скорость инициирования: $W_{ин}^{0} = k_0[P]_0\cdot[A]_0$.

Для определения коэффициента эффективности инициирования (F) использовано предложенное одним из авторов сочетание двух известных уравнений:

$$W_{ин}/[I]_0 = 2Fk_{расп} \quad и \quad \ln\frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{об}}}\left(\frac{F}{2k_{расп}}\right)^{0.5}\cdot\ln\frac{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0}\right)^{0.5}+1}{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0}\right)^{0.5}-1}$$

Последнее уравнение описывает процесс радикальной полимеризации, который не протекает до конца и останавливается из-за быстрого израсходования инициатора. В литературе это явление получило название "полимеризация, не доходящая до конца". Предельное значение конверсии ($[M]_\infty$) определено на основании кинетических данных. Найдены значения F для системы Р + диметиланилин (ДМА) — 0,55, а для Р + диэтиланилин (ДЭА) — 0,44.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 14.

Известно [1], что скорость инициирования ($W_{ин}$) радикальной полимеризации при достаточно большой концентрации мономера ($[M]_0$) выражается уравнением:

$$W_{ин} / [I]_0 = 2Fk_{расп}\,[I] \qquad (1)$$

где [I] – концентрация инициатора, $k_{расп}$ – константа его распада, а F – эффективность инициирования. Указанное условие полностью выполняется, когда полимеризация ведется в массе.

Из (1) следует, что

$$2Fk_{расп} = W_{ин} / [I]_0 = k_0 \qquad (2)$$

Несмотря на то, что $W_{ин}$ легко определяется (например, методом ингибиторов), тем не менее в (2) имеется два неизвестных: F и $k_{расп}$. В литературе описаны методы определения F на основании экспериментальных данных по определению степени полимеризации и с использованием меченых атомов.

В 1958г. Тобольским [2] был предложен другой метод для определения F. Суть метода заключается в следующем. Когда процесс протекает в стационарном режиме, кинетика полимеризации описывается уравнением:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[R][M] = \frac{k_p}{\sqrt{2k_{об}}}(W_{ин})^{0,5}\,[M] = \frac{k_p}{\sqrt{k_{об}}}(\quad 2k_{расп}[I]_0)^{0,5}[M]. \qquad (3)$$

Для случая, когда при полимеризации расходуется малая доля инициатора, концентрацию инициатора можно принять постоянной величиной [$[I] \neq f(t)$] и (3) легко интегрируется.

Однако, если в условиях полимеризации инициатор быстро расходуется (температура высокая, инициатор очень активен и т.д.), тогда следует считать $[I] = f(t)$ и интегрирование (3) проводить с учетом этого обстоятельства.

На кинетических кривых расход инициатора отражается запределиванием конверсии и процесс останавливается. Именно это явление было названо Тобольским "полимеризация, не доходящая до конца" (Dead-end polymerization).

Если инициатор распадается по закону 1-го порядка, тогда при интегрировании (3), когда $t \to \infty$ получается выражение:

$$\ln\frac{[M]_0}{[M]_\infty} = 2\frac{k_p}{\sqrt{k_{об}}}\left(\frac{F}{k_{расп}}\cdot[I]_0\right)^{0,5} \qquad (4)$$

Значение $[M]_\infty$ легко определяется из кинетической кривой. Тобольским использовано ур.(4) для полимеризации стирола (Ст) при 373 К [инициатор – динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК)], константа скорости распада которого в ряде растворителей известна, известно было также $k_p/\sqrt{k_o}$ для Ст при 373 К. Этот подход был использован О'Дрисколлем и другими [3-5] для определения F для инициирующей системы ПБ+диметиланилин (ДМА). Полагая, что стехиометрия реакции Р+А=1:1, т.е. $[(I)_t = [P_0 - x]\cdot[A_0 - x]$, они получили:

$$\ln\frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{об}}}\left(\frac{F}{k_{расп}}\right)^{0,5}\cdot\ln\frac{\left(\frac{[A]_0}{[P]_0}\right)^{0,5}+1}{\left(\frac{[A]_0}{[P]_0}\right)^{0,5}-1} \quad \text{при} \quad t\to\infty. \qquad (5)$$

Для полимеризации Ст с использованием данных по $k_{расп}$, полученных не в стироле, были определены значения F=0,10÷0,11, которые мало зависят от температуры [3-5].

Однако, по нашему мнению, полученные значения $F\cdot k_{расп}$, определенные не непосредственно в данном мономере, нельзя считать достаточно корректными, т.к. $F\cdot k_{расп}$ зависит от природы растворителя, в частности, мономера. Кроме того, согласно нашим данным [6], для бимолекулярной реакции диацил пероксидов (ПБ, персульфат калия) с аминами, являющимися неслабыми основаниями, стехиометрия имеет вид: 1(Р):2(А), т.к. продуктом распада данного пероксида является кислота (C_6H_5OOH в случае ПБ и HSO^-_4 в случае персульфата). В таком случае $[(I)_t = [P_0 - x]\cdot[A_0 - 2x]$ и

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{об}}}(F\cdot k_{расп})^{0,5}\cdot([P_0 - x]\cdot[A_0 - 2x])^{0,5}\cdot[M] \qquad (6)$$

Интегрирование (6) при условии $t\to\infty$ приводит к уравнению:

$$\ln\frac{[M]_0}{[M]_0} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{об}}}\left(\frac{F}{k_{расп}}\right)^{0,5} \cdot \ln\frac{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0}\right)^{0,5}+1}{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0}\right)^{0,5}-1} \qquad (7)$$

Из уравнений (5) и (7) следует, что $[M]_0/[M]_\infty$ зависит от $[A]_0/[P]_0$. Таким образом, для определения искомых параметров имеются два уравнения: (2) и (4), в случае, когда инициатором является только одно вещество (например, ДАК, ПБ, персульфат), или (2) и (7) (когда инициирующая система состоит из пероксида и амина) с двумя неизвестными (F и $k_{расп}$). Это дает возможность легко определить $k_{расп}$ и F для данного мономера, используя предельные конверсии мономера ($[M]_\infty$) при данном соотношении $[A]_0/[P]_0$.

Такой подход предложен одним из нас [6] для определения F и $k_{расп}$ для различных пар ПБ+амин (аминоспирты, аралкиламины) в различных мономерах. Например, для пар ПБ+этилдиэтаноламин (ЭДЭолА), диэтилэтаноламин (ДЭЭолА) при полимеризации метилметакрилата [6,7], винилацетата в присутствии 15% метанола [инициатор ПБ+триэтаноламин (ТЭолА)] [6],а также при полимеризации акрилонитрила (АН) в растворе диметилформамида (ДМФ) для пар ПБ+ДЭЭолА, ЭДЭолА, ТЭолА и фенилдиэтаноламин [8] и ПБ+$(C_2H_5)_2NC_nH_{2n-1}OH$, где $n=2\div8$ [9].

Настоящая работа посвящена определению F и $k_{расп}$ для систем ПБ+ДМА и ПБ+диэтиланилин (ДЭА) при инициированной полимеризации АН в растворе ДМФ с использованием вышепредложенного подхода.

Известно, что системы ПБ+амин широко используются для полимеризации АН [8-11].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

АН, ДМФ, ПБ и амины очищали по описанным в [12] методикам. Полимеризацию проводили при температуре 298 К, когда можно пренебречь скоростью термического разложения ПБ. Скорость полимеризации определяли дилатометрически, а скорость инициирования — методом ингибиторов в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила (RNO). По-

лимеризация проводилась в растворе ДМФ, т.к., во-первых, полиакрилонитрил растворяется в ДМФ, но не растворяется в своем собственном мономере, что в отсутствие растворителя может привести к осложнению кинетики (система из гомогенной превращается в гетерогенную); во-вторых, если полимеризация проводится в массе, даже при очень малых превращениях вязкость (η) системы значительно увеличивается, а согласно уравнению Багдасарьяна [13], выход (F) первичных радикалов из "клетки" пропорционален η^{-1}. Проведение полимеризации в растворе даст возможность избежать вышеуказанных недостатков. Следует отметить, что работы [2-5] проведены в массе.

Опыты показали, что уравнение начальной скорости полимеризации АН в ДМФ, инициированной системой ПБ+ДМА и ПБ+ДЭА, имеет вид:

$$W_{\text{п}}^{0} = k_{\text{эф}}\,([\text{ПБ}]_0 \cdot [\text{A}]_0)^{0,5} \cdot [\text{АН}]_0, \qquad (8)$$

а скорость инициирования — $W_{\text{ин}}^{0} = k_0\,[\text{ПБ}] \cdot [\text{A}]_0$ (9)

(порядок реакции определялся с точностью ±0,02).

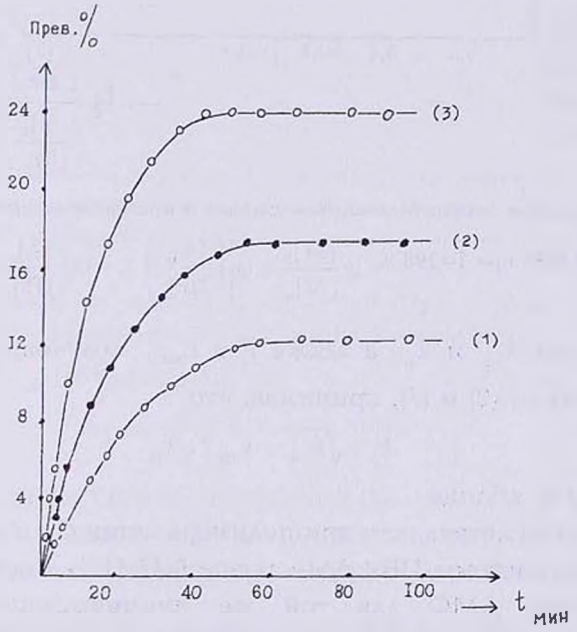

Рис.1. Кинетические кривые полимеризации АН при $[\text{АН}]_0 = 1,5$ М, $[\text{ДМА}]_0 = 0,2$ М и разных начальных концентрациях пероксида: $[\text{ПБ}]_0 = 0,005$ М (1); 0,01 М (2); 0,02 М (3). Т=298 К.

Экспериментальные данные по кинетике превращения мономера в полимер показывают, что в использованных нами условиях полимеризация запределивается, причем, согласно (7), $[M]_0 / [M]_\infty \sim [A]_0 / [P]_0$ (рис.1). Рис.2 показывает, что в данном случае (7) выполняется. На рис.1 и 2 приведены данные для пары ПБ+ДМА. Аналогичные закономерности получены и для пары ПБ+ДЭА.

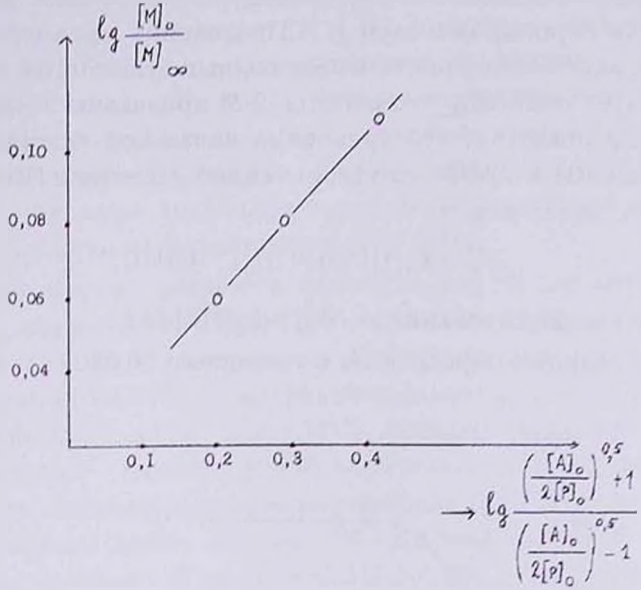

Рис. 2. Построение экспериментальных данных в координатах уравнения (7) для системы ПБ+ДМА при Т=298 К. $\lg \frac{[M]_0}{[M]_\infty} + \lg \left[\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} + 1 / \left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} - 1 \right]$

Значения $k_{эф}$ и k_0, а также F и $k_{расп}$, полученные совместным решением (2) и (7), принимая, что

$$k_p / \sqrt{k_{об}} = k_{эф} / \sqrt{k_0} \qquad (10)$$

приведены в таблице.

Следует отметить, что при полимеризации Ст в присутствии ДМФ F для системы ПБ+ДМА равна 0,45 [14], а согласно [3-5], в отсутствие ДМФ для той же инициирующей системы $F = 0,10 \div 0,11$. (В случае метилметакрилата $F = 0,095$ [5]). По нашему мнению, это несоответствие может быть обусловлено рядом обстоятельств, не учтенных авторами [3-5].

Таблица

Некоторые параметры полимеризации АН в ДМФ, инициированной системой ПБ + Амин, при Т=298 К

Амин	$10^3 k_{эф}\ M^{-1}c^{-1}$	$10^3 k_0\ M^{-1}c^{-1}$	$10^3 k_{расп}\ M^{-1}c^{-1}$	F±0,02
ДМА	2,1±0,1	3,8±0,1	3,45±0,08	0,55
ДЭА	2,0±0,1	3,0±0,1	3,41±0,08	0,44

Таким образом, предложенный нами подход можно использовать при полимеризации любого мономера и определить $k_{расп}$ и F для данного инициатора независимо от природы последнего.

ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ + ԴԻՄԵԹԻԼ ԵՎ ԴԻԷԹԻԼԱՆԻԼԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆԱՎԵՏՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ և Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլֆորմամիդում հոմոգեն պայմաններում բենզոիլ պերօքսիդ /ԲՊ/ + դիմեթիլ- և դիէթիլանիլին /Ամին/ համակարգերով հարուցված ակրիլոնիտրիլի պոլիմերացման կինետիկան նպատակ ունենալով որոշել նշված հարուցիչների արդյունավետությունը /F/: Այն որոշված է երկու անհայտ պարունակող հետևյալ հավասարումների

$$W^0_{հար}\ /[I]_0 = 2k_{fայ}\cdot F \quad և \quad \ln\frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}}\left(\frac{F}{2k_{fայ}}\right)^{0,5}\cdot \ln\frac{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0}\right)^{0,5}+1}{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0}\right)^{0,5}-1}$$

(երբ $t\to\infty$) համատեղ լուծելու միջոցով: Երկրորդ ինտեգրալ հավասարումը ստացված է օգտագործելով Տոբոլսկու կողմից առաջարկված "Ավարտին չհասած պոլիմերացում" մեթոդը այն դեպքի համար, երբ պերօքսիդ-ամին ռեակցիայի ստեխիոմետրիան 1 ԲՊ + 2 Ամին է:

Յույց է տված, որ պոլիմերացիան և շղթաների հարուցման սկզբնական արագությունները նկարագրվում են հետևյալ հավասարումներով

$$W^0_{պ} = k_{արդ}\,([ԲՊ]_0\cdot[Ամին]_0)^{0.5}[M] \quad և \quad W^0_{հար} = k_0\,[ԲՊ]_0\cdot[Ամին]_0:$$

Պարզված է, որ $F_{դիմեթիլ} = 0,55$ և $F_{դիէթիլ} = 0,44$:

ON THE INITITION EFFICIENCY OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION INITIATED WITH BENZOYL PEROXIDE+DIMETHYL– AND DIETHYLANILINE SYSTEMS

N. M. BEYLERYAN, G. S. SIMONYAN and E. R. SAROUKHANYAN

To determine the initiation efficiency (F) it has been used an approach proposed by one of the authors cosolving the following two equations:

$$R_i^0 / [I]_0 = 2k_d F \quad \text{and} \quad \ln\frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \frac{k_p}{k_t^{0,5}}(2Fk_d)^{0,5} \cdot \ln\frac{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0}\right)^{0,5} + 1}{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0}\right)^{0,5} - 1} \quad \text{when } t \to \infty$$

which include two unknowns: k_d – the initiator decomposition rate constant in that medium ($[I]_0$ is the initiator initial concentration) and F is the initiation efficiency. The second integral equation is derived using proposed by Tobolsky the "Dead-end polymerization" method for the case when the stoichiometry of the peroxide-amine reaction is 1 BP + 2A.

For this aim the acrylonitrile (AN) homogeneous polymeriazation kinetics in DMF has been studied. It has been shown that the initial rates of polymerization and initiation obey the following laws:

$$R_p^0 = k_{eff}([BP]_0 \cdot [A]_0)^{0,5} \cdot [AN]_0 \quad \text{and} \quad R_i^0 = k_0[BP]_0 \cdot [A]_0$$

when benzoyl peroxide (BP) +amine (A) systems have been used as initiator. According to obtained kinetic data $F_{BP+DMA} = 0,55$ and $F_{BP+DEA} = 0,44$.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Денисов Е.Т., Азатян В.В.* Ингибирование цепных реакций, Черноголовка, 1997, гл.3, с.35.

[2] *Tobolski A.* // JACS, 1958, v.80, p.5927.

[3] *O'Driscoll K.F., McArdle S.A.* // J.Poly.Sci., 1959, v.40, p.557.

[4] *O'Driscoll K.F., Schmidt I.F.* // J.Poly.Sci., 1960, v.45, p.189.

[5] *Nishiura N.* // J.Poly.Sci., Pt-A 1, v.7, p.2015.

[6] *Бейлерян Н.М.* Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации. Докт.дисс., 1974, Ереван.

[7] *Бейлерян Н.М., Погосова Ж.А.* // Арм.хим.ж., 1975, т.27, №2, с.83.

[8] *Симонян Г.С., Согомонян Б.М., Бейлерян Н.М.* // Кинетика и катализ, 1987, т.27, вып.1, с.198.

[9] *Симонян Г.С., Карамян Э.Г., Арутюнян Р.С., Вартанян Р.Л., Бейлерян Н.М.* // Арм.хим.ж., 1983, т.46, №3-4, с.280.

[10] *Imoto M., Choe S.* // J.Inst.Polyt., Osaca Univ., 1953, v.4, p.115

[11] *Matsuda M., Tokura N.* // J.Poly.Sci., 1964, Pt-A 2, p.4281.

[12] *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный* практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.

[13] *Багдасарьян Х.С.* // ЖФХ, 1967, т.41, №7, с.1697.

[14] *Симонян Г.С., Саруханян Э.Р., Бейлерян Н.М.* // Химия и хим.технология. Межвуз.сб.научн.трудов, Ереван, 1991, вып.6, с.113.