

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ,
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ
 БЕНЗОИЛА—ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИН

Н. М. БЕИЛЕРЯН, С. Л. МХИТАРЯН и Л. Х. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1970

Установлено, что система перекись бензоила—фенилдиэтанолламин (А) является эффективным инициатором для полимеризации винилацетата как в массе, так и в присутствии метанола. Показано, что при

$$[A]_0 < 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \quad W_{\text{ин}} = (k' + k'' [A]_0) [PB],$$

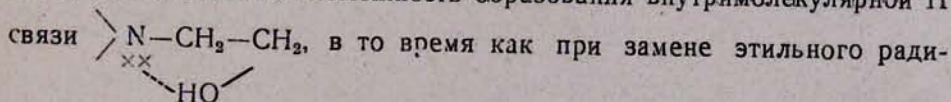
где

$$k'' = (1.44 \pm 0.06) \cdot 10^{12} \exp(-18500/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Эффективная энергия активации полимеризации, определенная в интервале 30—45° 13,7 ккал/моль, а $E_p - 1/2 E_{об} = 4,5$ ккал/моль.

Рис. 4, библиографические ссылки 7.

В наших сообщениях [1—3] было показано, что системы ПБ—аминоспирты, в частности ПБ—триэтанолламин и этилдиэтанолламин, являются эффективными инициаторами полимеризации винилацетата (ВА) как в массе, так и в концентрированных растворах метанола. Из работы [4] следует, что метилметакрилат с большой скоростью полимеризуется в массе, когда в качестве инициатора берется система ПБ—фенилдиэтанолламин. Исходя из вышесказанного было интересно исследовать систему ПБ—ФДЭА при полимеризации ВА. Этот аминоспирт интересен тем, что реакционноспособность аминов по отношению к перекиси обусловлена степенью неэкранирования свободной электронной пары атома азота и значением потенциала ионизации амина [5—7]. В случае триэтанолламина не исключается возможность образования внутримолекулярной Н



кала на фенил уменьшается электронная плотность на атоме азота. Поэтому можно полагать, что система ПБ—ФДЭА должна быть более

эффективным инициатором радикальной полимеризации, чем система ПБ—триэтанол- или этилдиэтанолламины.

Экспериментальная часть

Способы очистки реагентов и описание методики исследования приведены в работах [2, 4]. Дилатометр заполнялся при давлении 10^{-4} тор.

Для определения скорости иницирования использован метод ингибирования, ингибитором служил 2, 2, 6, 6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (RNO \cdot).

Определение применимости RNO \cdot в качестве ингибитора полимеризации ВА в присутствии ФДЭА. Из рис. 1. следует, что: а) в присутствии RNO \cdot получаются четкие индукционные периоды на кинетических кривых; б) после индукционного периода кинетические кривые параллельны; в) скорость суммарного процесса не зависит от того, изменяется ли она в присут-

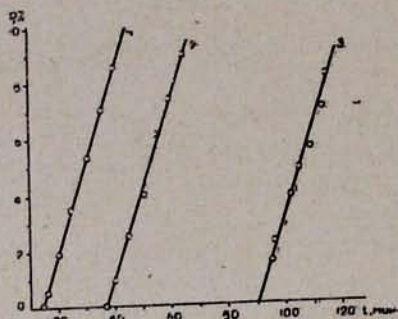


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА при 45°, $[ПБ]_0 = [ФДЭА]_0 = 3,4 \cdot 10^{-3}$ М в присутствии RNO \cdot $\cdot 10^4$: $[RNO\cdot]_0 = 1$ (1), 2 (2), 3 (3) М.

ствии или в отсутствие RNO \cdot ; г) $\frac{[RNO\cdot]_0}{\tau} = \text{const}$. Это указывает на то, что RNO \cdot применим для определения скорости иницирования полимеризации.

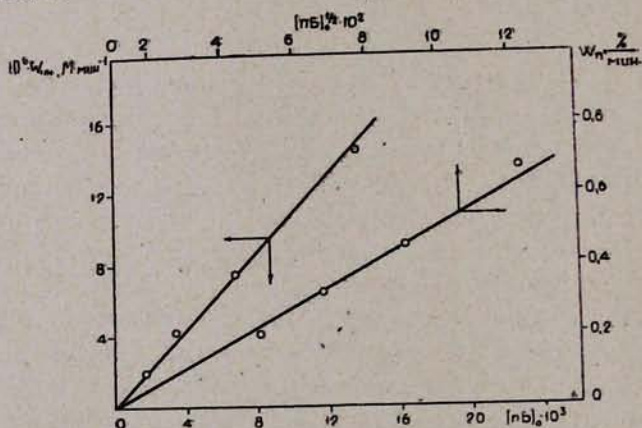


Рис. 2. Зависимость скоростей иницирования и полимеризации от начальной концентрации амина при 45° и $[ПБ]_0 = 3,4 \cdot 10^{-3}$ М.

Изучение концентрационной зависимости скоростей иницирования и полимеризации ВА. Из рис. 2 и 3 следует, что при $[A]_0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

$$W_{ин} = k_{ин} [ПБ]_0 [A]_0 \quad (1)$$

$$W_n^2 = k [ПБ]_0 \{a + b [A]_0\} [M]^2 \quad (2)$$

Температурная зависимость скоростей иницирования и полимеризации изучалась в интервале 30—45°. Кинетические кривые приведены на рис. 4. Константы иницирования рассчитывались по уравнению

$$k_{ин} = \frac{[RNO\cdot]_0}{\tau} \cdot \frac{1}{[ПБ]_0 \cdot [A]_0} \quad (3)$$

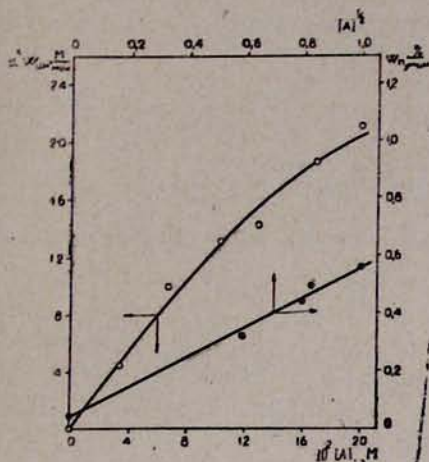


Рис. 3. Зависимость скорости иницирования и полимеризации от начальной концентрации ПБ при 45° и $[ФДЭА]_0 = 3,4 \cdot 10^{-3}$ М.

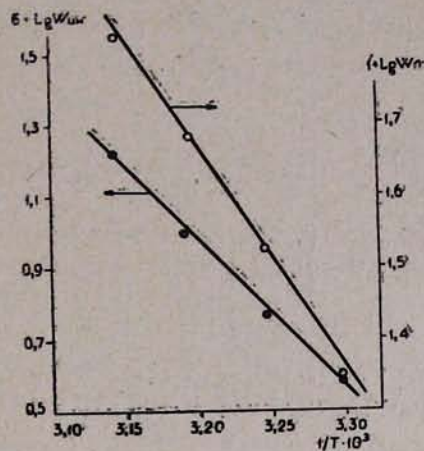


Рис. 4. Температурные зависимости скоростей иницирования и полимеризации в Аррениусовских координатах.

а скорость полимеризации—по наклону прямых, приведенных на рис. 4 $\left(|W_{пол}|, \frac{\circ}{мин} \right)$. Полученные при различных температурах данные удовлетворяют уравнению Аррениуса.

$$k_{ин} = (1,44 \pm 0,06) \cdot 10^{12} \exp(-18500/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

$$E_{пол} = 13,7 \text{ ккал/моль.}$$

Из этих данных следует, что

$$E_p - 1/2 \cdot E_{обp} = 4,5 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [6] показано, что в отсутствие аминов и аминокспиртов $E_p - 1/2 E_{об} = 8 \text{ ккал/моль}$. Метанол не оказывает существенного влияния на скорость полимеризации.

ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴ-ՖԵՆԻԼԳԻԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ
 ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ
 ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ և Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ զանգվածում վինիլացետատի պոլիմերման համար բենզոիլպերօքսիդ (ԲՊ) — ֆենիլգիէթանոլամին համակարգը արդյունավետ հարուցիչ է:

Ամինի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում ամինի և ԲՊ-ի կոնցենտրացիաներից հարուցման ակտի արագության կախումն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W_i = (k' + k'' [U]_0) [ԲՊ]_0,$$

որտեղ

$$k'' = (1,44 \pm 0,06) \cdot 10^{13} \cdot \exp(-18500/RT) \text{ Մ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}:$$

30—45° ջերմաստիճանային տիրույթում պոլիմերման արդյունավետ ակտիվացման էներգիան 13,7 կկալ/մոլ է:

THE KINETICS OF VINYLACETATE BULK POLYMERIZATION
 INITIATED WITH BENZOYL PEROXIDE—PHENYLDIETHANOLAMINE
 SYSTEMS

N. M. BEYLERIAN, S. L. MKHITARIAN and L. Kh. SIMONIAN

The title systems have been found to serve as more effective initiators in the vinylacetate bulk polymerization than those of BP-triethanolamine. It has been shown that $W_{in} = (k' + k'' [A]_0) [BP]_0$ when $[A]_0 \ll 1 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$ and where $k'' = (1.44 \pm 0.06) \cdot 10^{13} \exp(-18500/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. The effective polymerization energy defined in the temperature range of 30—45°C has been found to be 13.7 Kcal/mole.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 21, 551 (1968).
2. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
4. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 31, 782 (1978).
5. Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 126 (1971).
6. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджян, Кин. и кат., 15, 569 (1974).
7. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 388 (1978).