

С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян

## Изучение перекись-аминных систем как инициаторов полимеризации

Ранее было показано [1], что при взаимодействии перекиси бензоила со вторичными алифатическими аминами скорость реакции растет с увеличением основности как самого амина, так и растворителя. На основании этих данных сделан вывод, что при реакции с сильноосновными аминами перекись бензоила (ПБ) распадается по месту перекисной связи преимущественно по ионному механизму, в отличие от реакций со слабоосновными аминами, как, например, дифениламин, аминоспирты, диметиланилин. Дальнейшие исследования показали, что, действительно, последние амины вступают в реакцию с перекисью бензоила по сложному механизму [2,3]. С дифениламином перекись бензоила реагирует явно по радикальному механизму: наличие свободных дифенилазотных радикалов было доказано в нашей лаборатории [4], а также Милютинской и Багдасарьяном [5]. О промежуточном образовании свободных бензоатных радикалов при реакции перекиси бензоила с дифениламином было сделано заключение по ингибированию этой реакции винилацетатом. При этом было показано, что при 20°C порядок реакции перекись—амин второй, а при более высоких температурах реакция претерпевает самоускорение. В этой же работе было показано [4], что при реакции перекиси бензоила с дифениламином первично образуются свободные дифенилазотные радикалы, а бензоатные свободные радикалы образуются в результате вторичных актов взаимодействия дифенилазотных свободных радикалов с молекулами перекиси.

Согласно Грабаку [3], реакция перекиси бензоила с диметиланилином в растворе бензола характеризуется порядком  $\frac{3}{2}$  по каждому из компонентов. В растворе стирола или четыреххлористого углерода порядок реакции снижается до первого относительно каждого компонента. На этом основании Грабак считает, что реакция перекиси бензоила с диметиланилином в растворе бензола является радикально-цепной. Хорнер [6] установил, что система диметиланилин—перекись бензоила инициирует полимеризацию виниловых соединений, причем инициирующим агентом является только бензоатный радикал [7,8].

Аминоспирты также являются слабыми основаниями, и их реакции с перекисью бензоила также, по-видимому, сопровождаются промежуточным образованием свободных радикалов [9]. В отличие от реакций персульфата калия с аминоспиртами в водных растворах перекись бензоила в органических средах вступает в реакцию с моноэтанол-

амином быстрее, чем с диэтаноламином, а с последним быстрее, чем с триэтаноламином. Из слабоосновных аминов пиридин не вступает в реакцию с перекисью бензоила до 40°.

Поскольку сильноосновные амины вступают в реакцию с перекисью бензоила преимущественно по ионному механизму, а слабоосновные амины—преимущественно по радикальному механизму, то интересно было проверить способность пар перекись бензоила—амины первой или второй группы инициировать полимеризацию винильных соединений, в частности винилацетата, в концентрированных метанольных растворах.

В настоящей статье приведены результаты предварительного исследования сравнительной способности пар перекись бензоила—амины инициировать полимеризацию винилацетата. В качестве аминов первой группы, вступающих в реакцию с ПБ по ионному механизму, взяты диэтил- и ди-*n*-бутиламины, а в качестве аминов второй группы—дифениламин, диметиланилин, аминоспирты, пиридин и ди- $\beta$ -нафтиламин. Кинетика реакции последнего с перекисью бензоила подробно не изучена. Кроме перечисленных аминов, нами были взяты также три четвертичные аммониевые соли, вероятность реакции которых с перекисью бензоила мала (невозможность образования комплекса с ПБ).

### Описание опытов и полученные результаты

Применяли свежеперегнанный винилацетат-ректификат, в котором определяли содержание уксусной кислоты, уксусного альдегида и стабилизатора. Грубо определяли также полимеризационную активность мономера по dilatометрическому методу в присутствии только ПБ в качестве инициатора полимеризации. Брали партии винилацетата, удовлетворяющие техническим условиям и имеющие одинаковые показатели. Метанол, применяемый нами в качестве растворителя, был осушен и перегнан согласно прописи. ПБ была очищена путем растворения в хлороформе, осаждения метанолом и сушки после тщательного промывания холодным метанолом в вакууме при 40°. Степень чистоты препарата проверялась йодометрическим анализом (содержание перекиси всегда было больше 99%). Амины очищались кипячением с твердым сухим едким кали и перегонкой под давлением 680 мм рт. ст., аминоспирты были перегнаны под остаточным давлением 2 мм рт. ст., диметиланилин был очищен от первичных и вторичных аминов кипячением с уксусным альдегидом. Дифениламин очищался возгонкой. Чистота аминов проверялась измерением физико-химических констант и ацидиметрическим титрованием определенной навески.

Полимеризация винилацетата в присутствии данного инициатора проводилась в откачанных и запаянных ампулах при  $50 \pm 0,05^\circ$ . Для всех опытов брали 20 г винилацетата и 5 г метанола. Количества компонентов инициаторов варьировались от опыта к опыту. Эффективность инициирующих систем определялась по повышению вязкости (точнее,



по изменению времени истечения в капилляре одного и того же вискозиметра при одной и той же температуре) после шести часов протекания процесса.

В таблице 1 приведены результаты определения иницирующей способности ПБ с 12 различными аминами и четвертичными аммониевыми солями. В этих опытах ПБ введена в раствор в количестве 0,15% от веса винилацетата (т. е. 0,03 г), а амин—0,9 молей на моль перекиси.

Таблица 1

Иницирующая способность пар перекись бензонил—амины при полимеризации винилацетата в метанольном растворе при 50°  
(Винилацетата в ампулах 20 г, метанола 5 г)

| №  | Наименование амина           | Основ-<br>ность<br>амина<br>pK | Количество<br>амина в г | Время<br>истечения<br>раствора<br>в сек. | Окраска раствора<br>после полиме-<br>ризации |
|----|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1  | диэтиламин . . . . .         | 2,90                           | 0,0073                  | 30                                       | светло-желтая                                |
| 2  | ди-н-бутиламин . . . . .     | 2,69                           | 0,0144                  | 25                                       | желтая                                       |
| 3  | дифениламин . . . . .        | 14                             | 0,0188                  | 23                                       | бесцветная                                   |
| 4  | диметиланилин . . . . .      | 9,62                           | 0,0145                  | нестек.<br>полимер                       | бесцветная                                   |
| 5  | пиридин . . . . .            | 8,69                           | 0,009                   | 22                                       | оранжевая                                    |
| 6  | ди-3-нафтиламин . . . . .    | 10                             | 0,0153                  | 22                                       | оранжевая                                    |
| 7  | моноэтанолламин . . . . .    | 4,56                           | 0,007                   | 1140                                     | бесцветная                                   |
| 8  | диэтанолламин . . . . .      | 5,12                           | 0,0117                  | 1500                                     | бесцветная                                   |
| 9  | триэтанолламин . . . . .     | 6,23                           | 0,015                   | очень<br>вязкий                          | бесцветная                                   |
| 10 | тетраметиламмоний йодистый   | —                              | 0,03                    | 23                                       |                                              |
| 11 | тетраметиламмоний хлористый  | —                              | 0,024                   | 22                                       |                                              |
| 12 | тетраэтиламмоний йодистый    | —                              | 0,027                   | 23                                       |                                              |
| 13 | контрольная (без инициатора) | —                              | —                       | 21 ± 1                                   |                                              |

Как видно из данных таблицы, при 50° пары ПБ с пиридином, дифениламино, ди-3-нафтиламино и четвертичными аммониевыми солями практически совсем не иницируют полимеризацию винилацетата в метанольном растворе. В присутствии инициатора ПБ—ди-н-бутиламин и ПБ—диэтиламин полимеризация винилацетата протекает в очень малой степени, причем в присутствии ПБ—диэтиламин несколько больше, чем в присутствии ПБ—дибутиламин. Полимеризация винилацетата довольно интенсивно протекает в присутствии инициаторов ПБ—диметиланилин и ПБ—аминоспирты.

В дальнейшем опыты были проведены с системами ПБ—аминоспирты при различных молярных соотношениях компонентов и при различных абсолютных концентрациях последних.

Из таблицы 2 видно, что скорость полимеризации проходит через максимум при изменении молярного отношения П/А. Этот максимум при 30 и 37° лежит при молярном отношении П/А = 0,625, а при 45° П/А = 1,25. При изменении концентраций перекиси и этаноламина, с сохранением молярного отношения П/А постоянным, скорость полимеризации также проходит через максимум, как это видно из таблицы 3.

Таблица 2

Влияние молярного соотношения ПБ и моноэтаноламина (П/А) на скорость полимеризации винилацетата в метанольном растворе при разных температурах (За меру скорости принято время истечения раствора по прошествии шести часов от начала опыта.)\*

| № | П/А<br>(моль/л : моль/л) | Время истечения в секундах |         |         |
|---|--------------------------|----------------------------|---------|---------|
|   |                          | при 30°                    | при 37° | при 45° |
| 1 | 0,025/0,005=5            | 21                         | 21      | 25      |
| 2 | 0,025/0,01=2,5           | 23                         | 23      | 395*    |
| 3 | 0,025/0,02=1,25          | 110                        | 2124*   | 3188*   |
| 4 | 0,025/0,04=0,625         | 1600*                      | 2924*   | 2880*   |
| 5 | 0,025/0,08=0,31          | 560*                       | 2476*   | 2280*   |
| 6 | 0,025/0,16=0,156         | 452*                       | 408*    | 1526*   |

Как и следовало ожидать, увеличение абсолютных концентраций компонентов инициатора, с одной стороны, увеличивает скорость полимеризации, а с другой—уменьшает среднюю степень полимеризации, поэтому время истечения раствора по прошествии шести часов проходит через максимум.

Таблица 3

Влияние абсолютной концентрации компонентов иницирующей системы ПБ—моноэтаноламин на скорость полимеризации в метанольном растворе при П/А=1,25 и 45°

| № | Количество<br>перекиси<br>в г | Время<br>истечения<br>в сек. | Окраска<br>полимера |
|---|-------------------------------|------------------------------|---------------------|
| 1 | 0,04                          | 21                           | бесцветная          |
| 2 | 0,08                          | 80                           |                     |
| 3 | 0,16                          | 3146*                        | соломенная          |
| 4 | 0,32                          | 2194*                        | желтая              |
| 5 | 0,64                          | 1844*                        | оранжевая           |
| 6 | 0,96                          | 1148*                        | темно-оранжевая     |
| 7 | 1,28                          | 560*                         |                     |

Выше было отмечено, что амины второй группы, в частности моноэтаноламин, реагируют с ПБ преимущественно по радикальному механизму, т. е. они могут реагировать также и по ионному механизму, но с гораздо меньшим статистическим весом. В присутствии оснований реакции аминов с ПБ в органических средах и с персульфатом калия в водных растворах ускоряются [10]. Нами было предположено, что основания катализируют распад перекись-аминного комплекса

по ионному механизму. Пиридин не вступает в реакцию с ПБ при температурах по крайней мере до 40°, но ускоряет реакции перекись—амины [9, 11]. Из данных таблицы 1 следует, что при 50° система пиридин—перекись не иницирует полимеризацию винилацетата. Если наше предположение близко к истине, то нужно было ожидать, что в присутствии пиридина иницирующая способность системы ПБ—моноэтаноламин будет снижена. Для проверки этого предположения было изучено влияние пиридина на скорость полимеризации, иницирован-

\* Цифры со звездочками в таблицах 2,3 и 4 означают время истечения после трехкратного разбавления раствора полимера.



ной системой ПБ—моноэтаноламин. Данные этих опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние пиридина на скорость полимеризации  
винилацетата в метанольном растворе,  
инициированной системой ПБ—моноэтаноламин

| № | П/А        | Количество<br>прибавлен-<br>ного пири-<br>дина в мл | Время истечения в сек.<br>при т. полимеризации |       |
|---|------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------|
|   |            |                                                     | 37°                                            | 45°   |
| 1 | 0,025/0,01 | 0                                                   | 23                                             | 395*  |
| 2 |            | 0,012                                               | 22                                             | 248*  |
| 3 | 0,025/0,02 | 0                                                   | 2124*                                          | 3188* |
| 4 |            | 0,024                                               | 904*                                           | 3108* |
| 5 |            | 0,24                                                | —                                              | 2460* |
| 6 |            | 0,48                                                | —                                              | 1880* |
| 7 | 0,025/0,04 | 0                                                   | 2924*                                          | 2880* |
| 8 |            | 0,048                                               | 1840*                                          | 1944* |

Данные таблицы свидетельствуют о том, что пиридин действительно снижает иницирующую способность системы ПБ—моноэтаноламин при полимеризации винилацетата.

Аналогичные результаты получились при применении в качестве инициатора винильной полимеризации систем ПБ—диэтаноламин и ПБ—триэтаноламин. Поскольку два последних аминспирта вступают в реакцию с ПБ медленнее, чем моноэтаноламин, то их иницирующая способность более четко проявляется при более высокой температуре (при 45 и 55°).

### Обсуждение результатов

Хотя изменение вязкости раствора после протекания полимеризации до некоторой глубины в течение шести часов является лишь приблизительной мерой относительной скорости полимеризации, полученные нами данные позволяют сделать ряд выводов качественного характера. Системы ПБ—сильноосновные амины весьма слабо, но все-таки иницируют радикальную полимеризацию винилацетата. Это еще раз показывает, что реакции ПБ—сильноосновные амины в основном ионного типа; радикальный механизм представлен с очень малым статистическим весом. Из систем ПБ—слабоосновные амины хорошими инициаторами оказались системы ПБ—диметиланилин и ПБ—аминоспирты. Хорнер [6] отмечает, что при иницировании полимеризации винильных соединений иницирующим агентом является только бензоатный радикал. По этой аналогии можно допустить, что при иницировании винильной полимеризации системами ПБ—аминоспирты иницирующим агентом также является бензоатный радикал. Так как пиридин, ускоряя реакцию ПБ—аминоспирты ионного типа, несколько подавляет реакцию радикального типа, то тем самым замедляет радикальную полимеризацию винилацетата. По нашим данным (табл. 1), системы ПБ—ди-β-нафтиламин и ПБ—пиридин весьма слабо или совсем не иницируют полимеризацию

винилацетата. Имеются указания, что анилин, метиланилин и дифениламин совместно с ПБ не вызывают полимеризацию мономеров [8; 12]. Более точное исследование Багдасарьяна и Милютинской показало, что система ПБ—дифениламин является слабым инициатором полимеризации метилметакрилата при 25°; эффективность инициирования равна 0,0001 [5]. Отсутствие иницирующего эффекта или его слабое проявление нельзя объяснить ингибирующим действием этих аминов, так как было показано, что анилин и дифениламин не являются ингибиторами полимеризации метилметакрилата, стирола и метилакрилата [5, 13]. Как было упомянуто выше, в работе [4] была показана большая вероятность первичного образования только дифенилазотных свободных радикалов при реакции ПБ—дифениламин. Бензоатные радикалы возникают в результате вторичных актов взаимодействия молекул ПБ с дифенилазотными радикалами. Последние не способны иницировать полимеризацию и к тому же их химическая реакционная способность невелика. При температурах выше комнатной дифенилазотные радикалы способны реагировать друг с другом с восстановлением дифениламина и образованием соответствующего полимера [14], подобно довольно легко протекающей реакции дифенилазота с дифенилпикрилгидразином [5]. Все это указывает на то, что хотя реакция ПБ—дифениламин радикальная, но для образования иницирующего полимеризацию агента—бензоатного радикала в достаточной концентрации условия в данном случае гораздо менее благоприятны, чем в случае реакции ПБ—диметиланилин. По-видимому, аналогичная с дифениламином ситуация существует и в системе ПБ—ди-β-нафтиламин. Кроме того, последний может ингибировать полимеризацию. Что касается системы ПБ—пиридин, то выше уже было отмечено, что компоненты этой системы вовсе не вступают в реакцию между собой до 40°, а скорость реакции при 50°, по-видимому, ничтожно мала.

Если реакции амины—перекиси протекают благодаря первичному образованию перекись-аминного комплекса за счет неподеленной пары электронов у атомов азота, то четвертичные аммониевые соли не способны реагировать с ПБ. Поэтому вполне естественно, что системы ПБ—четвертичные аммониевые соли не иницируют радикальную полимеризацию.

Количественные исследования кинетики винильной полимеризации системами перекись—амины будут объектом наших дальнейших работ.

### В ы в о д ы

Результаты настоящего исследования и прошлых работ нашей лаборатории позволяют прийти к заключению, что для иницирования радикальной полимеризации пригодны некоторые системы ПБ—слабосильные амины. Иницирующая способность этих систем зависит не только от основности амина и среды, но и от структурных особенностей амина. Установлено, что наличие в качестве основания пиридина



ослабляет способность перекись-аминных систем инициировать радикальную полимеризацию винилацетата.

Ереванский государственный университет  
Проблемная лаборатория кинетики полимеризации

Поступило 17 V 1963

Ս. Լ. Սիւրբաբյան, Ն. Մ. Բեյլեբյան և Հ. Հ. Ջալիկյան

## ՊԵՐՕԲՍԻԴ-ԱՄԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ՝ ՈՐՊԵՍ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՀԱՐՈՒՑԻՋՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր լաբորատորիայում նախկինում կատարված աշխատանքների, ինչպես նաև գրականական տվյալների հիման վրա՝ արվել էր ենթադրություն, որ սիմետրիկ կառուցվածքով պերօքսիդների հետ ուժեղ հիմնային ամիսները՝ դիէթիլ-, դիպրոպիլ- և դիբուտիլամիններն ու պրպերիդինը ռեակցիայի մեջ են մտնում գլխավորապես իոնական մեխանիզմով. իսկ թույլ հիմնային ամիսները՝ դիֆենիլամինի, դիմեթիլանիլինի ու տրիէթանոլամինի ներկայությամբ հիշյալ տիպի պերօքսիդները ենթարկվում են հոմոլիտիկ քայքայման:

Այս ենթադրությունը հիմնավորելու ուղիներից մեկը հիշյալ սիստեմների ներկայությամբ պոլիմերացում հարուցելու հնարավորության ուսումնասիրությունն է, քանի որ մոնոմերներն ազատ ռադիկալների որսիչներ են:

Մենք ուսումնասիրել ենք պերօքսիդ-ամին մի շարք զուգբերի՝ վինիլացետատի պոլիմերացումը հարուցելու համեմատական ընդունակությունը՝ ներկա հաղորդման մեջ բերված են նախնական հետազոտության արդյունքները:

Խնամքով մաքրված վինիլացետատի պոլիմերացումն ուսումնասիրել ենք մեթանոլային խիտ լուծույթում, փակ ամպուլներում: Պրոցեսը կատարված է ազոտի միջավայրում  $50^{\circ}$ -ում. վեց ժամ թողնելուց հետո միևնույն տրամագծի վիսկոզիմետրով որոշված է ռեակցիոն խառնուրդի հոսման ժամանակը, որի մեծությունն ընդունված է որպես պոլիմերացումը հարուցելու ունակության համեմատական չափանիշ:

Նախնական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ ուժեղ հիմնային ամիսների՝ դիէթիլ- և դի-ն-բուտիլամինների ներկայությամբ ընդդիմ պերօքսիդը (ԲՊ) շատ փոքր չափով է ենթարկվում հոմոլիտիկ ճեղքման, քանի որ պերօքսիդ-ամին հիշյալ զուգբերի ներկայությամբ վինիլացետատը շատ քիչ չափով է ենթարկվում պոլիմերացման: Սա ցուցանիշ է այն բանի, որ ընդդիմ պերօքսիդ-ուժեղ հիմնային ամիսների ռեակցիաներն ընթանում են գերազանցապես իոնական մեխանիզմով:

Առանձնապես ուշագրավ է բնագիտական պերօքսիդ-ամինասպիրտների սիստեմների հարուցելու մեծ ընդունակությունը: Վերցված ամինասպիրտներից մասնավորապես դի- և տրիէթանոլամինները կարելի է դասել թույլ հիմնայինությամբ օժտված ամիսների շարքը: Արված ենթադրության համաձայն պետք էր սպասել բնդիմ պերօքսիդի գերազանցապես հոմոլիտիկ ճեղքման մեծ հավանականություն՝ ամիսների հիշյալ դասի ներկայությամբ:

Նկատի ունենալով, որ վերցված ևրեք ամինասպիրտներից բնզոլիլ պերօքսիդի հետ ամենից արագ ռեակցիայի մեջ մտնում է մոնոէթանոլամինը, ավելի մանրամասն է ուսումնասիրված վինիլացետատի պոլիմերվելու ընդունակությունը ԲԳ-մոնոէթանոլամին զուլգի ներկայությամբ: Ցույց է արված, որ արդ զուլգի հարուցելու ընդունակությունը խիստ կախված է ինչպես շերմաստիճանից, ախպես էլ [պերօքսիդ]: [ամին] հարաբերությունից: Միևնույն մոլյար հարաբերության դեպքում հարուցելու ընդունակությունը մեծ չափով կախված է նաև հարուցող սիստեմի առանձին բաղադրիչների բաջարձակ քանակներից:

Ստացված արդյունքներից հետևում է, որ պիրիդինի ներկայությամբ ԲԳ-մոնոէթանոլամին զուլգի հարուցելու ունակությունը ցածր է: Ենթադրվում է, որ պիրիդինը լինելով հիմք, մեծացնում է մոնոէթանոլամինի ներկայությամբ ԲԳ-ի հեռերոլլտիկ ճեղքման հավանականությունը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, А. А. Сарксян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ **32**, 2601 (1958).
2. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, Н. М. Бейлерян, Г. А. Мармарян, ЖФХ **33**, 36 (1959).
3. Ф. Грабак, Канд. диссертация. Москва, 1955.
4. О. А. Чалтыкян, В сб. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1955, 344; О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, ДАН АрмССР **17**, 65 (1953).
5. Р. И. Милютинская, С. Х. Багдасарьян, ЖФХ **34**, 405 (1960).
6. L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chem. **61**, 411 (1949).
7. L. Horner, E. Schwenk, Lieb. Ann. **586**, 69 (1950).
8. L. Horner, J. Polymer. Sci. **18**, 438 (1955).
9. Б. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР **34**, 201 (1962).
10. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 153 (1958).
11. L. Horner, K. Scherf, Lieb. Ann. **574**, 202, 212 (1951); Ch. Walling, N. Indicator, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5814 (1958).
12. J. Lal, R. Green, J. Polymer. Sci. **17**, 403 (1955); J. Mondval, J. Géczy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10**, 111 (1956).
13. Б. А. Долгопоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, В сб. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1955, 303.
14. К. Д. Ненищеску, Органическая химия. ИЛ, Москва, 1962, 569.