

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.744.422

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА  
 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМОЙ  
 ПЕРСУЛЬФАТ—ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛ

О. А. ЧАЛТЫКЯН, Т. Т. ГУКАСЯН, Н. М. БЕИЛЕРЯН и Р. А. АСАТРЯН

Определена скорость полимеризации винилацетата (ВА), инициированной системой персульфат калия — диэтиламиноэтанол, по времени появления мути в водном растворе. В отсутствие кислорода в растворе полимеризация ВА начинается сразу. С увеличением концентрации диэтиламиноэтанола уменьшается средний молекулярный вес поливинилацетата (ПВА). Разветвленность образовавшегося ПВА меньше при доступе воздуха в систему с инициатором персульфат—диэтиламиноэтанол.

Наши предыдущие исследования показали [1], что с кинетической точки зрения реакция персульфата калия с диэтиламиноэтанолом сложна и очень чувствительна к следам кислорода.

Результаты кинетических исследований привели к заключению, что диэтиламиноэтанол сильно облегчает и ускоряет гомолитический распад персульфата с переходом в радикально-цепную реакцию. В той же работе было показано также, что виниловые мономеры ингибируют реакцию персульфата с диэтиламиноэтанолом, протекающую с достаточно большой скоростью также и при комнатной температуре. Поскольку при реакции персульфат—диэтиламинспирты помимо  $SO_4^-$  ион-радикалов генерируются также и аминспиртовые радикалы ( $A^{\cdot}$ ), то можно было ожидать, что системы персульфат—диэтиламинспирты проявят интересные особенности как инициаторы полимеризации. Настоящая статья посвящена результатам исследования этого вопроса.

Описание опытов и обсуждение результатов

Персульфат (Р) очищался пятикратной перекристаллизацией из бидистиллята. Диэтиламиноэтанол (А) дважды перегонялся в атмосфере азота, а винилацетат перегонялся после форполимеризации. Началом полимеризации считалось появление мути. Первым делом было установлено, что при  $(P)_0 < 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $(A)_0 < 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t < 40^\circ C$  муть появляется с периодом индукции больше 200 минут.

В таблице 1 приведены данные, относящиеся к влиянию диэтиламиноэтанола на скорость полимеризации винилацетата (инициированной персульфатом) в смесях последнего с водой.

Таблица 1

| $(P)_0 \cdot 10^{-2}$ ,<br>моль/л | $(A)_0$ , моль/л | Общий объем, мл |         | t, °C | Время<br>появления<br>мути, мин. |
|-----------------------------------|------------------|-----------------|---------|-------|----------------------------------|
|                                   |                  | водная<br>фаза  | мономер |       |                                  |
| 5                                 | —                | 40              | 8       | 40    | >240                             |
| 5                                 | —                | 40              | 20      | 50    | 16                               |
| 0,5                               | 0,1              | 40              | 8       | 40    | 6                                |
| 5                                 | 0,1              | 40              | 8       | 40    | 3                                |

Зависимость времени появления мути ( $\tau$ ) от начальных концентраций персульфата, а также от температуры опыта приведена на рисунке 1 в координатах минуты—температура. На рисунке 2 изображена зависимость  $\tau$  от начальной концентрации амина. Из данных, приведенных в таблице 1 и изображенных на рисунках 1 и 2, следует,

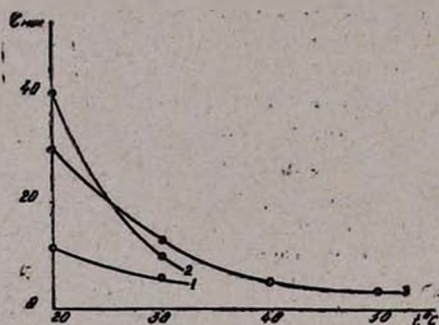


Рис. 1. Зависимость времени появления мути ( $\tau$ ) от температуры. Условия опытов: 1)  $P = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $A = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 2)  $P = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $A = 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л, 3)  $P = 7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $A = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

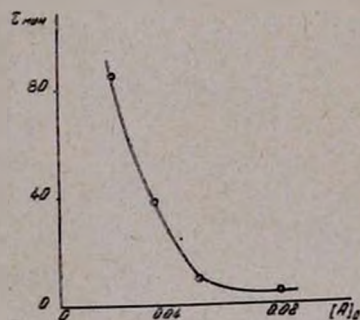


Рис. 2. Зависимость ( $\tau$ ) от начальной концентрации амина. Условия опытов:  $P = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $t = 40^\circ$ .

что диэтиламиноэтанол вызывает, даже при  $20^\circ$ , гомолитический распад персульфата в водных растворах и система персульфат—диэтиламиноэтанол способна инициировать при этой температуре виниловую полимеризацию в водных смесях. Для выяснения влияния аминспирта на среднюю длину цепи изучена зависимость средней степени полимеризации от концентраций компонентов инициирующей системы и температуры. (Молекулярные веса проб поливинилацетата и поливинилспирта (ПВС) определены вискозиметрически).

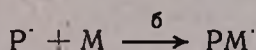
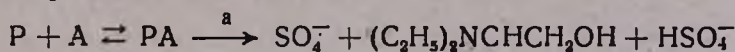
Зависимость молекулярного веса и средней степени полимеризации от  $(P)_0$  и  $(A)_0$ , а также от температуры приведена в таблице 2.

Таблица 2

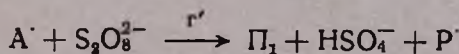
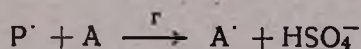
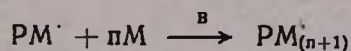
| $(P)_0 \cdot 10^{-2}$ ,<br>моль/л | $(A)_0 \cdot 10^{-2}$ ,<br>моль/л | $t$ , °C | $\tau$ , мин | $\bar{M}_{ПВА}$ | $\bar{P}_{ПВА}$ |
|-----------------------------------|-----------------------------------|----------|--------------|-----------------|-----------------|
| 0,5                               | 10                                | 20       | 30           | 53190           | 618             |
| 0,5                               | 10                                | 30       | 13           | 49120           | 571             |
| 0,5                               | 10                                | 40       | 6            | 35940           | 418             |
| 0,5                               | 10                                | 50       | 4            | 30830           | 358             |
| 0,75                              | 5                                 | 20       | 40           | 131400          | 1528            |
| 0,75                              | 5                                 | 30       | 11           | 90120           | 1048            |
| 1,0                               | 5                                 | 20       | 12           | 145400          | 1691            |
| 1,0                               | 5                                 | 30       | 9            | 111400          | 1300            |
| 0,5                               | 2                                 | 40       | 85           | 254600          | 2960            |
| 0,5                               | 3,5                               | 40       | 38           | 134400          | 1563            |
| 0,5                               | 5,0                               | 40       | 9            | 87560           | 1018            |
| 0,5                               | 10,0                              | 40       | 6            | 35940           | 418             |
| 5,0                               | 10,0                              | 40       | 0            | 140500          | 1634            |

Из данных таблицы 2 можно заключить, что а) когда в системе имеется избыток аминспирта с повышением температуры средняя степень полимеризации ( $\bar{P}_{ПВА}$ ) уменьшается; б) при постоянной температуре с увеличением концентрации аминспирта  $\bar{P}_{ПВА}$  уменьшается; в)  $\bar{P}$  зависит от отношения  $(P)_0/(A)_0$ . С увеличением последнего  $\bar{P}$  также увеличивается. Установленные закономерности можно было бы объяснить, предполагая наличие конкуренции нескольких элементарных актов с участием аминспирта. Аминспирт, вызывая гомолитический распад персульфата, одновременно может принимать участие в следующих элементарных актах:

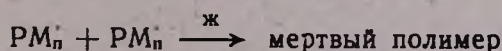
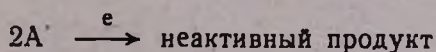
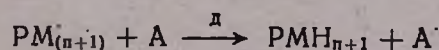
0) акт иницирования:



1) акт развития:



2) акт обрыва:

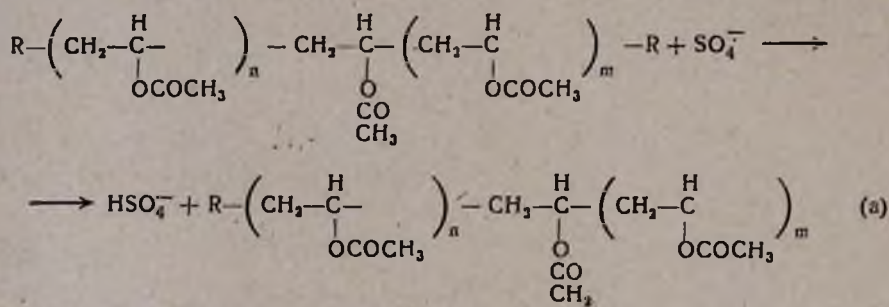




Из такого представления следует, что увеличение концентрации аминоспирта может привести, с одной стороны к бесполезному для полимеризации расходованию ионов-радикалов  $SO_4^{\cdot-}$  ( $P$ ) (сравните акты 1г) и к обрыву растущей цепи (акт 2д), т. е. к уменьшению  $\bar{P}$ .

При предполагаемой передаче цепи через радикал А получается молекула аминоспирта.

Таким образом, здесь речь идет о конкуренции следующих актов Об с 1г и 2д с 2ж. Чтобы сравнить средний молекулярный вес поливинилацетата, полученного в присутствии аминоспирта, с таковым, полученным в его отсутствии, нами получен ПВА в водных растворах, применяя в качестве инициатора только персульфат. Такой ПВА оказался трудно растворимым в метаноле. Это возможно в случае, если ион-радикалы  $SO_4^{\cdot-}$  вызывают разветвление полимерной молекулы:



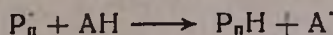
Аналогичный акт может иметь место и с участием аминного радикала. Дальше цепь растет с метильного углерода. В таком случае не должно быть соответствия между средними степенями полимеризации ПВА и соответствующего ПВС. Синтезированный нами ПВА подвергался омылению (омыление проводилось в среде сухого метанола в присутствии малых количеств гидроокиси натрия) и вискозиметрически определялся средний молекулярный вес образовавшегося ПВС.

Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

| $(P)_0 \cdot 10^{-3}$ ,<br>моль/л | $(A)_0 \cdot 10^{-2}$ ,<br>моль/л | t, °C | М, ПВА | М, ПВС | $\frac{M \text{ ПВА}}{M \text{ ПВС}}$ |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|--------|--------|---------------------------------------|
| 5                                 | 0                                 | 50    | 230400 | 23080  | ~10                                   |
| 5                                 | 10                                | 30    | 49120  | 16330  | 3,0                                   |
| 7,5                               | 5                                 | 30    | 90120  | 16680  | 5,4                                   |
| 10,0                              | 5                                 | 30    | 111400 | 17220  | 6,0                                   |
| 5                                 | 3,5                               | 40    | 134400 | 13900  | 9,7                                   |
| 5                                 | 5                                 | 40    | 87560  | 18120  | 4,8                                   |

Из данных таблицы 3 следует, что при наличии диэтиламиноэтанола в среде получается низкая  $\bar{P}$  для (ПВА), но уменьшается вероятность разветвления макромолекулы (в отсутствии аминок спирта отношение  $M_{ПВА}/M_{ПВС} \cong 10$ ). По-видимому, это обусловлено актом:



Изучалось также распределение по молекулярным весам методом турбидиметрического титрования. Полученные данные изображены на рисунке 3 в координатах:  $\Delta n/\Delta v - V$ , где  $V$ —объем добавленного осадителя (воды),  $n$ —показание гальванометра (число делений на шкале). Кривая 1 относится к (ПВА), полученному при  $50^\circ$  в отсутствии диэтиламиноэтанола, а кривые 2 и 3 относятся к случаю, когда компонентом иницирующей системы является, кроме персульфата, еще диэтиламиноэтанол ( $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л в случае кривой 2 и  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л в случае кривой 3). (Надо отметить, что в присутствии аминок спирта всегда получается распределение, изображенное кривыми 2 и 3).

Из рисунка 3 следует, что когда диэтиламиноэтанол отсутствует, полученный ПВА более полидисперсен и в нем содержатся фракции с большим молекулярным весом. Последнее обусловлено, по-видимому, образованием разветвленного ПВА. В пользу такого вывода говорит еще факт трудной растворимости в метаноле ПВА, полученного в отсутствии аминок спирта. В присутствии аминок спирта распределение более узкое и отсутствуют фракции с большим молекулярным весом. При проведении полимеризации в атмосфере азота в интервале температур  $20-40^\circ$  с различными концентрациями персульфата и аминок спирта полученный ПВА не растворялся в метаноле в течении шести месяцев. Надо отметить, что при  $20^\circ$ ,  $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л полимеризация начиналась сразу после добавления инициатора. В отсутствие аминок спирта одним лишь персульфатом концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $50^\circ$  полимеризация иницируется с периодом индукции, равным 20 минутам.

Образование нерастворимой в метаноле фракции ПВА в отсутствие кислорода говорит в пользу того, что аминный радикал также может способствовать разветвлению макромолекулы, отрывая водород:

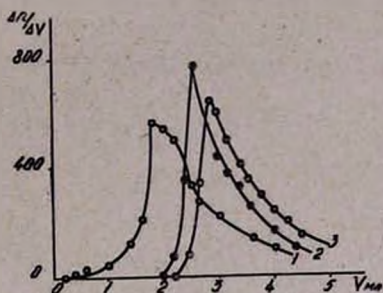
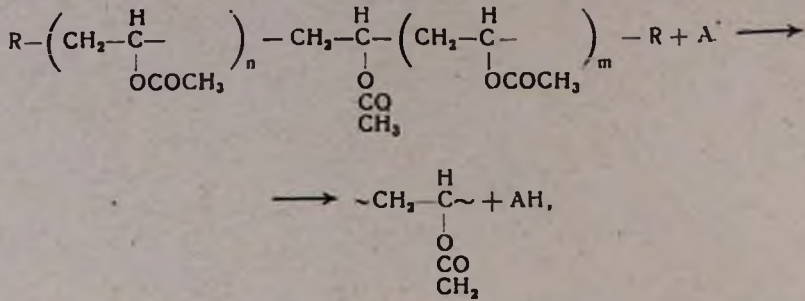
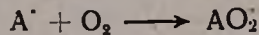


Рис. 3. Молекулярно-весовое распределение ПВА. Условия опытов: 1) при иницировании полимеризации одним персульфатом.  $P=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $A=0$ ,  $t=50^\circ$ , 2)  $P=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $A=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t=30^\circ$ , 3)  $P=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $A=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $t=30^\circ$ .





а кислород конкурирует с макромолекулой актом:



Из изложенного следует, что при применении иницирующей системы персульфат—аминоспирты кислород играет положительную роль.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 19 I 1957

## ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՀԱՐՈՒՑՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈԼ ՍԻՍՏԵՄՈՎ

Զ. Զ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ, Թ. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Բ. Ա. ԱՍԱՏՐՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պերսուլֆատ—դիէթիլամինաէթանոլ ռեակցիան կինետիկական տեսակետից շատ բարդ է և շատ զգալուն՝ թթվածնի հետքերի հանդեպ:

Ենթադրվել է, որ այդ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական է և միջանկյալ գոյանում է  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  իոն-ռադիկալ: Այս ենթադրութիւնը ստուգելու համար որպէս ազատ ռադիկալների որսիչ վերցված է վինիլացետատը:

Ստացված արդուներրից հետևում է, որ դիէթիլամինաէթանոլի ներկայութեամբ, նույնիսկ  $20^\circ\text{C}$ -ում պերսուլֆատը ենթարկվում է հոմոլիտիկ ճեղքման, Ջրային ֆազի պղտորման համար պահանջվող ժամանակամիջոցը կարճված է փորձի պայմաններից: Թթվածնի լրիվ բացակայութեան պայմաններում պոլիմերման հարուցումը տեղի է ունենում ակընթարթորեն:

Պերսուլֆատի հաստատուն կոնցենտրացիայի դեպքում ամինասպիրտի կոնցենտրացիայի աճի հետ տեղի է ունենում ստացված պոլիվինիլացետատի միջին մոլեկուլային կշռի նվազում, բայց ՊՎԱ-ի օճառացմամբ ստացված համապատասխան ՊՎՍ-ի միջին մոլեկուլային կշռների հարաբերութիւնը փոքրանում է: Ստացված ՊՎԱ-ը պոլիդիսպերս չէ. ենթադրվում է, որ ամինասպիրտը թթվածնի առկայութեամբ հանդիսանում է նաև շղթայի փոխանցող: Միայն պերսուլֆատի ներկայութեամբ ստացված ՊՎԱ-ն շատ վատ

է լուծվում մեթանոլում, իսկ ամինի ներկայութեամբ ստացվածը հեշտ է լուծվում: Թթվածնազուրկ միջավայրում ստացված ՊՎԱ-ը նուրիսկ Յ ամսվա ընթացքում չի լուծվում մեթանոլում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Г. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж... 21, (1968).