

## ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕКИСЬ—АМИННЫХ СИСТЕМ КАК ИНИЦИАТОРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ

### II. УСТРАНЕНИЕ САМОУСКОРЕНИЯ ПРИ ГЛУБОКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

С. Л. МХИТАРЯН, О. А. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

При глубокой полимеризации винилацетата в концентрированных метанольных растворах, инициированной перекисью бензоила (ПБ), добавление триэтанолamina (ТЭТА) ускоряет полимеризацию до определенной концентрации аминспирта. При концентрациях триэтанолamina, равных или больших концентрации ПБ, самоускорение при глубокой полимеризации устраняется. При полимеризации винилацетата, инициированной системой ПБ—триэтанолamin, по ходу процесса образуется ингибитор, замедляющий полимеризацию.

В ранее опубликованной работе [1] было установлено, что из ряда испытанных нами перекись—аминных систем наиболее эффективными инициаторами радикальной полимеризации винилацетата оказались системы перекись бензоила—аминспирты. Из аминспиртов были испытаны моноэтанол-, диэтанол- и триэтанолamины. В свою очередь, из упомянутых трех аминспиртов самым эффективным компонентом инициирующей системы оказался триэтанолamin, хотя скорость реакции последнего с перекисью бензоила меньше, чем моно- и диэтанолaminов.

По эффективности в качестве инициатора радикальной полимеризации систему перекись бензоила—триэтанолamin можно сравнить с системой перекись бензоила—диметиламин, хорошо изученной рядом исследователей [2]. Однако, последняя система, как инициатор полимеризации, обладает рядом недостатков. Во-первых, при глубокой полимеризации виниловых соединений, инициированной этой системой, самоускорение усиливается, или, по крайней мере, сохраняется. Во-вторых, полимеризация доходит до глубины  $\sim 60\%$  и дальше не продолжается без внесения новых порций инициатора. В третьих, полимеризующаяся система в присутствии этого инициатора (ПБ—диметиламин) очень чувствительна к кислороду и различным примесям.

При предварительном испытании упомянутых выше аминспиртов, в частности моноэтанолamina, вместе с перекисью бензоила в качестве инициатора полимеризации винилацетата в концентрированном метанольном растворе оказалось, что вязкость полученного за 6-часов полимера проходит через максимум в зависимости от молярного отношения ПБ: аминспирт и от температуры.

Эти наблюдения привели нас к заключению, что системы перекись—аминспирты, будучи хорошими инициаторами полимеризации ви-

нилацетата, должны обладать интересными особенностями. Поэтому мы решили детально исследовать кинетику полимеризации виниловых соединений, иницированную системой перекись бензоила—триэтанол-амин. Мы остановились на триэтаноламине потому, что в присутствии именно этого аминспирта получается бесцветный, прозрачный полимер с высоким молекулярным весом.

В настоящей работе изложены результаты исследования кинетики глубокой полимеризации винилацетата в концентрированных относительно последнего метанольных растворах.

### Экспериментальная часть

За скоростью полимеризации следили по убыли винилацетата, количество которого в отобранной пробе определяли методом бромирования. Винилацетат очищали на ректификационной колонке. Очищенный винилацетат проверяли на содержание уксусной кислоты, ацетальдегида. Метанол, ПБ и триэтаноламин очищали по прописям [3].

В первой серии опытов брали постоянные концентрации ПБ (0,0088 моль/л раствора) и переменные концентрации триэтанолamina равные 0, 0,0022, 0,0088 и 0,132 моль/л раствора, т. е. молярные соотношения амина и перекиси 0:1; 0,25:1; 1:1 и 1,5:1.

Результаты определения скорости полимеризации приведены на рисунке 1 в координатах процент полимеризации—время в часах. При этом наибольшая глубина полимеризации за 5—6 часов достигается при молярном соотношении амина и перекиси 1:1 и 1,5:1 (92—94%)

Во второй серии опытов брали большие избытки триэтанолamina к перекиси. Результаты этой серии приведены на рисунке 2.

На рисунке 3 приведена зависимость предельной глубины полимеризации от концентрации триэтанолamina при постоянной концентрации перекиси бензоила.

Следует отметить одно очень важное наблюдение: после достижения предельной глубины полимеризации (зависящей от концентрации амина при постоянной концентрации перекиси) внесение в систему новых порций перекиси или перекиси с аминспиртом не приводит к увеличению глубины полимеризации. Этот факт мог быть объяснен допущением образования вещества, ингибирующего полимеризацию.

Для решения вопроса—принимает ли участие в образовании ингибирующего вещества метанол, мономер или полимер—мы вносили в раствор винилацетата в метаноле кроме ПБ и триэтанолamina также и продукты реакции между последними в ацетоне. Для этого мы проводили реакцию между ПБ и триэтанолamiном в ацетоне до полного расходования аминспирта (с малым избытком перекиси), выпаривали растворитель (без нагревания, в вакууме), сухой остаток (продукты реакции) растворяли в отдельной порции мономерно-метанольной смеси и вводили в полимеризующуюся систему.

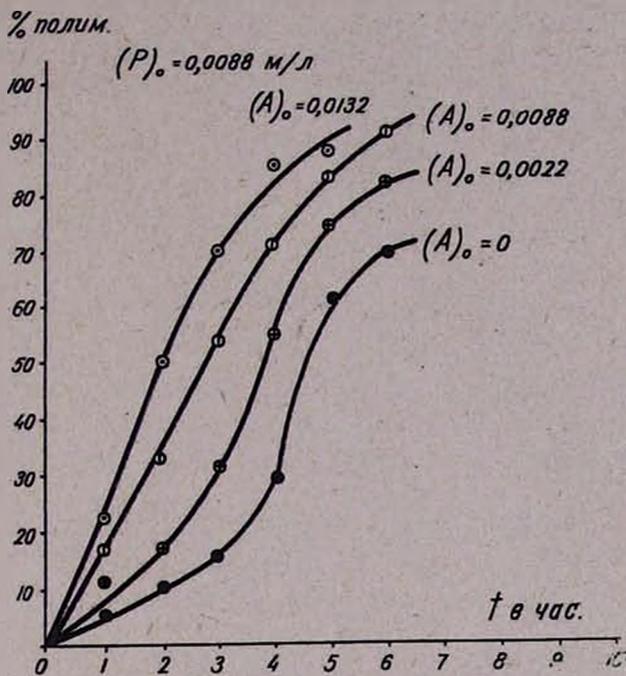


Рис. 1.

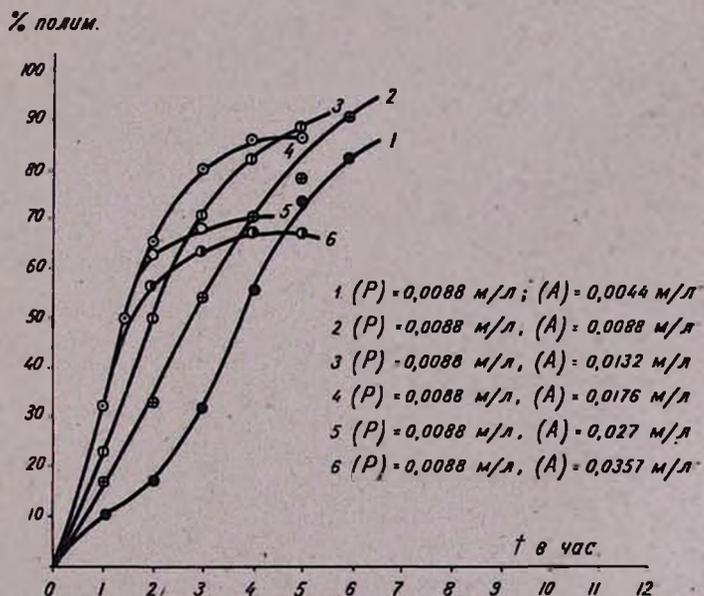


Рис. 2.

Результаты этих опытов приведены на рисунке 4, из которого видно, что продукты или один из продуктов реакции между ПБ и триэтаноломином в другом растворителе действительно замедляет полимеризацию винилацетата, инициированную как одной ПБ, так и системой ПБ + триэтанолмин.

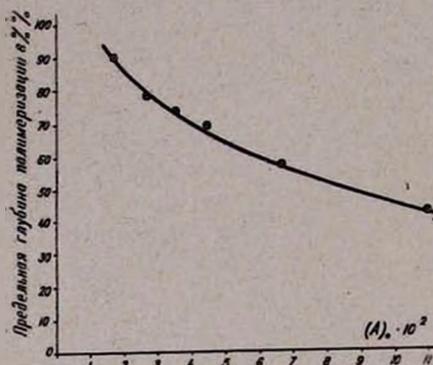


Рис. 3.

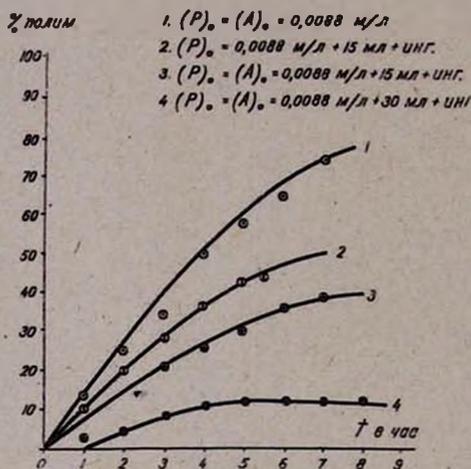


Рис. 4.

### Обсуждение результатов

Из рисунка 1 следует, что при полимеризации винилацетата в концентрированном (80%) относительно последнего метанольном растворе, инициированной одной перекисью бензоила, наблюдается ясно выраженное самоускорение, начиная с 16%-ной глубины (в изотермических условиях при 57°C). Самоускорение имеет место также и при наличии триэтанолamina в количестве меньшем, чем ПБ (0,25 : 1). Однако, уже при молярном соотношении аминоспирта к перекиси 1 : 1 и выше самоускорение отсутствует.

При больших избытках аминоспирта самоускорения нет, но предельная глубина полимеризации снижается. Кроме того, повышение концентрации триэтанолamina ускоряет полимеризацию, но, начиная с определенного избытка аминоспирта над перекисью, скорость полимеризации становится уже независимой от концентрации аминоспирта (рис. 2), но предельная глубина непрерывно падает (рис. 3). Это означает, что по ходу процесса образуется ингибитор и что последний образуется за счёт аминоспирта из продуктов его реакции с перекисью. Эти продукты могут вступать в реакцию как с перекисью без генерации свободных радикалов, так и с полимерным радикалом. Из результатов описанных выше опытов (рис. 4) следует, что образовавшийся вследствие реакции триэтанолamina с перекисью бензоила ингибитор является стабильным веществом.

Какой из продуктов реакции ПБ—триэтаноламин играет роль ингибитора и по какому механизму, на данном этапе нашего исследования еще не удалось установить. Однако есть основание предполагать, что, благодаря именно упомянутому ингибитору, возникающему по ходу процесса во времени, устраняется самоускорение полимеризации. В этом случае следует ожидать изменения механизма обрыва полимерных цепей. Этот вопрос будет предметом нашего следующего сообщения.

Ереванский государственный университет,  
проблемная лаборатория кафедры физической химии

Поступило 8 V 1967

ՊԵՐՕՔՍԻԴ—ԱՄԻՆ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՈՐՊԵՍ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊՐՑԵՍՆԵՐԻ  
ՀԱՐՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ: ԻԻ ԻՆՔՆԱՐԱԳԱՑՄԱՆ  
ՎԵՐԱՑՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԽՈՐԸ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Ս. Լ. ՄԵԻՍԱՐՅԱՆ, Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ Լ. Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մեթանոլի խիտ լուծույթներում վինիլացետատի պոլիմերումը բենզոպերօքսիդ (ՔՊ)—տրիէթանոլամին զուգակցված հարուցիչի ներգործությամբ: Ճույց է տրված, որ տրիէթանոլամինի ելային կոնցենտրացիան մինչև մի որոշ արժեք մեծացնելիս պոլիմերման արագությունը ևս աճում է: Այդ որոշակի արժեքից ավելի բարձր կոնցենտրացիաները թեև չեն ազդում պոլիմերման արագության վրա, բայց զգալիորեն ազդում են փոխարկման խորության վրա: Այն բոլոր դեպքերում, երբ տրիէթանոլամինի ելային կոնցենտրացիան մեծ է պերօքսիդի կոնցենտրացիայից, վինիլացետատը մինչև խոր փոխարկումները (~ 90—92%) պոլիմերվում է առանց ինքնարագացման: Ճույց է տրված նույնպես, որ որպես հարուցիչ ՔՊ—տրիէթանոլամին զույգը օգտագործելու դեպքում ժամանակի ընթացքում գոյանում է մի նյութ, որը պանդաղեցնում է պոլիմերումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Мхитарян, Н. Бейлерян, О. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 527 (1963).
2. K. Noma, K. Nagai, O. Nishitara, Chem. High. Polym., 6, 479 (1949); C. A., 52, 12911 (1952); M. Imoto, T. Otsu, K. Kimura, J. Pol. Sci., 15, 475 (1955); K. O'Driscoll, A. Tobolsky, J. Coll. Sci. 11, 244 (1956); S. Okamura, K. Katagiri, Y. Takemoto, Kogyo Kagaku Zasshi, 61, 243 (1958); C. A., 53, 20898g (1959).
3. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Туле, „Органические растворители“, ИЛ, Москва, 1958, Б. Созоноян, Н. Бейлерян, О. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 34, № 5, 201 (1962).

