

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ — ТРИЭТАНОЛАМИН ПРИ ДОСТУПЕ ВОЗДУХА

О. А. ЧАЛТЫКЯН, ДЖ. Г. ЧШМАРИТЯН, М. С. ЧОБАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Установлено, что в присутствии триэтанолamina инициирующая способность персульфата калия значительно повышается. При соотношениях концентраций персульфата и триэтанолamina 1:6 и ниже и при абсолютных концентрациях 0,03 и 0,18 моль/л, соответственно, период индукции отсутствует даже в присутствии воздуха.

Низкая глубина конверсии винилацетата обусловлена быстрым расходом персульфата.

Для инициирования полимеризации винилацетата в водных растворах часто применяются перекисные соединения, например, перекись водорода [1], персульфаты [2].

Инициирующая способность перекисей безусловно обусловлена образованием свободных радикалов вследствие их гомолиза при температурах выше температуры их термического распада.

Известно, что применением восстановителей становится возможным понижение температуры инициирования. Такими восстановителями являются соль Мора, сульфит натрия, меркаптаны, нитрат серебра, тиосульфат натрия и т. д. [3]. Надо при этом иметь в виду, что при доступе кислорода значительно удлиняется период индукции полимеризации винилацетата в эмульсии [4]. Наши работы показали, что триэтаноламин является хорошим восстановителем, вызывающим гомолитический распад персульфата [5].

Предметом настоящего исследования является изучение особенностей инициирования полимеризации винилацетата в эмульсиях системой персульфат—триэтаноламин.

Экспериментальная часть

Скорость полимеризации определялась по убыли концентрации винилацетата путем бромирования оставшегося мономера в пробах латекса. Применялись пятикратно перекристаллизованный персульфат калия, триэтаноламин марки „для хелатометрии“, дважды перегнанная вода. Винилацетат дважды перегонялся на колонке. В качестве эмульгатора служил частично омыленный поливинилацетат.

В первой серии опытов изучалось влияние концентрации персульфата калия на скорость полимеризации винилацетата в водной эмульсии при 60° и доступе воздуха. Полученные данные иллюстри-

рованы на рисунке 1, из которого следует, что при иницировании полимеризации винилацетата персульфатом калия имеется период индукции продолжительностью от 40 до 80 минут и кинетические кривые имеют S-образный вид.

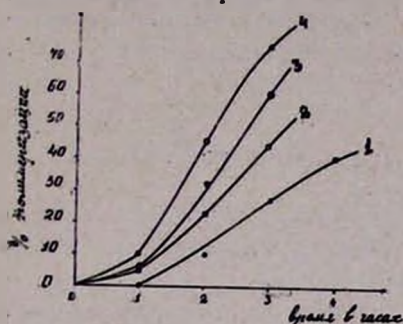


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации винилацетата в водной эмульсии от концентрации персульфата при 60°. 1 — $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$; 2 — $[P]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$; 3 — $[P]_0 = 7,5 \cdot 10^{-3}$; 4 — $[P]_0 = 10,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

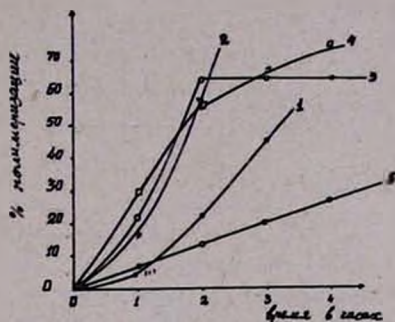


Рис. 2. Влияние начальной концентрации триэтанолamina (A) на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата при 60° и $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 1 — $[A]_0 = 0$; 2 — $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$; 3 — $[A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$; 4 — $[A]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$; 5 — $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Влияние начальной концентрации триэтанолamina на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата изучалось при $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л = const и температуре 60°. Полученные данные иллюстрированы на рисунке 2. Из этого рисунка следует, что триэтаноламин в количестве до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л увеличивает скорость полимеризации, однако при $(A)_0 > 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдается значительное замедление процесса. Кроме того, абсолютная концентрация триэтанолamina сильно влияет не только на скорость полимеризации, но и на вид кинетической кривой. Интересно отметить, что при $(A)_0 > 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация протекает без индукционного периода даже при доступе кислорода воздуха.

Если при соотношении $\frac{[P]_0}{[A]_0} = 0 \div 4$ латекс агрегативно не устойчив, то при больших содержаниях триэтанолamina он становится агрегативно устойчивым.

Ввиду сказанного особый интерес представляло изучение влияния абсолютных концентраций как персульфата, так и триэтанолamina на скорость полимеризации. Полимеризация проводилась при 60° и $\frac{[A]_0}{[P]_0} = 8 = \text{const}$. Данные иллюстрированы на рисунке 3, из которого

следует, что только при $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $(A)_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л кинетическая кривая имеет S-образный вид, в остальных случаях процесс протекает без периода индукции и без самоускорения. Ин-

интересно отметить, что после некоторой глубины превращения наблюдается полная остановка процесса; кроме того, после некоторого значения начальной концентрации триэтанолamina имеет место уменьшение скорости полимеризации с ростом концентрации триэтанол-амина.

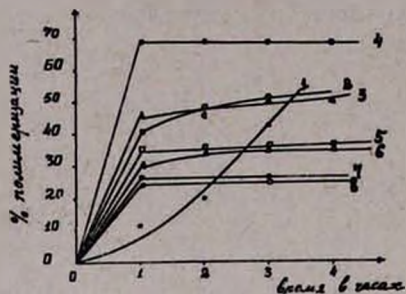
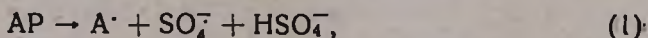
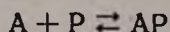


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации винилацетата в эмульсии от начальных концентраций персульфата и триэтанол-амина при $\frac{[A]_0}{[P]_0} =$

$=8 = \text{const}$ и 60° . 1— $[P]_0 = 0,5 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$; 2— $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 8 \cdot 10^{-2}$; 3— $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 16 \cdot 10^{-2}$; 4— $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 24 \cdot 10^{-2}$; 5— $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 32 \cdot 10^{-2}$; 6— $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 40 \cdot 10^{-2}$; 7— $[P]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 48 \cdot 10^{-2}$; 8— $[P]_0 = 8 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 64 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

персульфата [5], но одновременно принимает активное участие в элементарных актах роста, обрыва и передачи цепи.

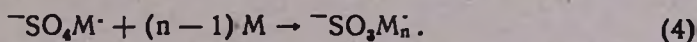
Особое внимание привлекают кривые рисунка 2. С увеличением начальной концентрации триэтанол-амина сокращается период индукции даже в присутствии кислорода, и полимеризация протекает без самоускорения. Однако, дальнейшее увеличение концентрации триэтанол-амина приводит даже к уменьшению общей скорости полимеризации, но опять-таки без появления индукционного периода. Ликвидация периода индукции и ингибирующее действие кислорода, по-видимому, обусловлены не только быстрой генерацией свободных ионов-радикалов SO_4^- вследствие распада комплекса амин+персульфат [5]:



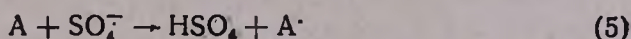
но также расходом растворенного кислорода вследствие акта [8]:



Конечно, наряду с упомянутыми элементарными актами протекает также инициирование и рост полимерных цепей:



Уменьшение скорости полимеризации с увеличением начальной концентрации триэтанолamina по всей вероятности обусловлено, с одной стороны, тем, что персульфат быстро расходуется, с другой стороны, молекулы амина конкурируют с мономером за захват иона-радикала SO_4^- :



В данном случае речь идет о конкуренции актов (3) и (5).

В пользу предположения, что увеличение концентрации триэтанолamina вызывает быстрое израсходование персульфата, говорят данные таблицы.

Таблица

Полимеризация винилацетата в эмульсии при
(A)₀ = 0,047 моль/л = const с постепенным прибавлением персульфата

Время, часы	0	1	2	3
Добавка персульфата, моль/л	0,01	0,02	0,01	—
% полимеризации	0	23,7	46,5	97

Механизм действия триэтанолamina осложняется еще и тем, что он может обрывать также растущие цепи $\text{R}_n^\cdot + \text{HA} \rightarrow \text{R}_n\text{H} + \text{A}^\cdot$ (6).

При применении поливинилового спирта в качестве эмульгатора, нельзя не учитывать возможность взаимодействия компонентов инициаторов с ацетатными группами эмульгатора. Действительно, с увеличением процентного содержания ацетатных групп в поливиниловом спирте укорачивается период гелеобразования.

Ереванский государственный
университет

Поступило 1 VII 1967

ՕՂԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ-ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ
ՄԻՍՏՆՄՈՎ ԶՐԱՅԻՆ ԷՄՈՒԼՍԻԱՅՈՒՄ ՎԵՐԻԱՅՆՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ
ՀԱՐՈՒՑՈՒՄԸ:

Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ, Ջ. Հ. ԶԵՄԱՐԻՏՅԱՆ, Մ. Ս. ՉՈՐԱՆՅԱՆ ԵՎ Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ցույց է տրված, որ օղի ներկայությամբ տրիէթանոլամինը մեծացնում է պերսուլֆատի էմուլսիայում վինիլացետատը պոլիմերիզու ընդունակությունը: Ուսումնասիրելով առանձին-առանձին պերսուլֆատի և տրիէթանոլամինի ելա-

լին կոնցենտրացիաների ազդեցությունը վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերման արագության վրա, հաստատված է, որ սխտեմում պերսուլֆատի նկատմամբ տրիէթանոլամինի ավելցուկ ունենալու դեպքում նույնիսկ օդի ներկայությամբ պոլիմերումն ընթանում է առանց ինդուկցիոն ժամանակամիջոցի: Տրիէթանոլամինի մեծ ավելցուկը բացասաբար է ազդում պոլիմերման արագության վրա: Ենթադրվում է, որ տրիէթանոլամինը, բացի պերսուլֆատի հոմոլիդի արագությունը մեծացնելուց, մասնակցում է նաև առաջնային և պոլիմերային ռադիկալների հատման տարրական ակտերին: Հաստատված է, որ տրիէթանոլամինի ներկայությամբ փոխարկման ոչ մեծ խորությունը հիմնականում պայմանավորված է պերսուլֆատի արագ սպառումով: Ցույց է տրված նույնպես, որ էմուլգատորում՝ պոլիվինիլպիրտում ացետատային խմբերի տոկոսային բաղադրության մեծացման հետ արագանում է ժելագոյացումը, որն ապացույց է հարուցող սխտեմի բաղադրիչների և էմուլգատորի մոլեկուլի միջև անմիջական փոխազդեցության առկայության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Ушакова, М. Вилкина, А. Егорова, Н. Бройтман, ЖПХ, 13, 120 (1940); Т. Motoyama, S. Okamura, Chem. High. Polym. (Japan), 10, 103 (1953); С. А., 48, 142891 (1954); Британский патент, 615429; С. А., 43, 4895h (1949).
2. D. Coffey, J. Phillipson, Британский патент 776181, [С. А., 51, 15175 (1957)]; D. Quast, J. Phillipson, Британский патент, 779557, [С. А., 51, 187011 (1957)].
3. Британский патент, 894450, [С. А., 50, 135061 (1956)]; P. Canterino, патент США, 2694052; С. А., 49, 4336с (1955); Okamura, N. Urukawa, Chem. High. Polym. (Japan), 7, 204 (1950), [С. А., 46, 484 (1952)].
4. D. Napper, A. Parst, J. Pol. Sci., 61, № 171, 113 (1962).
5. Օ. Чалтыкян, А. Самвелян, Н. Бейлерян, ДАН АрмССР, 39, № 1, 34 (1964).
6. С. Мхитарян, Օ. Чалтыкян, Н. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 575 (1968).
7. Н. Бейлерян, Б. Согомонян, Օ. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 34, 20 (1962).
8. А. Самвелян, Н. Бейлерян, Ученые записки ЕГУ, № 2, 24 (1967).