

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.26.11+547.333+678.043

ВОЗМОЖНОСТЬ СТАБИЛИЗАЦИИ
ВИНИЛАЦЕТАТА АМИНАМИ

Дж. М. НАЛБАНДЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 X 1973

Известно, что мономеры легко окисляются на воздухе и продукт окисления влияет на кинетику полимеризации и на свойства полученного полимера. Поэтому защита полимеров от окисления представляет научный и практический интерес. Целью настоящей работы является изучение процессов, происходящих в системах мономер—кислород—амин, мономер—амин—перекись в присутствии и в отсутствие кислорода хемиллюминесцентным методом.

Методика измерения описана в работе [1]. Амины очищались от примесей стандартными методами, перекись бензоила—по [2]. Растворитель—бензол «для криоскопии». Винилацетат подвергался ректификации после частичной форполимеризации.

Продувка кислорода через свежеперегранный винилацетат при 50° приводит к хемиллюминесценции через 5—6 час. Можно предположить, что хемиллюминесценция обусловлена образованием малого количества перекиси винилацетата, из-за небольшой интенсивности свечения. Йодометрические измерения, проведенные параллельно хемиллюминесцентным из того же образца, оказывались вне чувствительности метода. Однако интенсивность хемиллюминесценции в присутствии ряда аминов (диэтиламин, триэтиламин, β -оксиэтилморфолин, β -метоксиэтилморфолин, пиперидин, диэтаноламин, диэтиламиноэтанол) увеличивается примерно в 10 раз.

Из исследованных аминов самые большие светосуммы свечения дали вторичные алифатические амины. Но при добавлении алкиламиноспиртов хемиллюминесценция не регистрировалась. Вероятно, аминоспирты подавляют возможность образования перекиси мономера, и введение алкиламиноспиртов в мономер защитит его от окисления кислородом. И действительно, показано [3], что до начала фотополимеризации винилацетата происходит взаимодействие между диэтиламином и винилацетатом, а продукты этого взаимодействия—енамины—ингибируют фотополимеризацию винилацетата. Образование енаминов подтверждено

нами экспериментально. Исследовались продукты взаимодействия эквивалентных количеств диэтиламина, пиперидина, диэтанолamina с винилацетатом, предварительно освобожденных от кислорода, при комнатной температуре ИК спектрально (на приборе UR-20) и полярографически (ПА-2). То же подтверждается хемилюминесцентным методом.

При продувании кислорода через реакционную смесь возникает хемилюминесценция при 30—40°, причем интенсивность свечения максимальна в момент насыщения раствора кислородом и спадает во времени. Интенсивность свечения увеличивается с добавлением соответствующего амина.

Добавление же перекиси бензоила в количестве 10^{-2} — 10^{-1} моль/л к раствору енамина с примерным содержанием 0,2 моль/л вызывает свечение, наблюдаемое визуально.

Предварительные кинетические данные показывают, что интенсивность свечения линейно зависит от концентрации перекиси и за пределы от концентрации продукта синтеза.

Подробно изучалась реакция между продуктом взаимодействия винилацетата и диэтиламина с перекисью бензоила в бензоле в интервале 30—40° при продувке гелия через реакционную смесь. Полученные данные показывают, что когда продукт взаимодействия винилацетата с амином по отношению к перекиси бензоила в избытке, светосумма свечения оказывается намного больше светосуммы, получаемой при избытке перекиси. После затухания свечения наблюдается остаточное свечение, которое длится несколько десятков минут. Значение энергии активации довольно мало (7—6 ккал/моль). При избытке перекиси бензоила интенсивность свечения затухает быстрее—в зависимости от концентрации перекиси. Энергия активации—величина такого же порядка. Отметим, что продувка кислорода практически не влияет на кинетику процесса.

Спектральный состав свечения установлен при помощи светофильтров ЖС-18, ОС-12, КС-11, КС-15, а также на светосильном спектрометре. Хемилюминесценция появляется в красной области с максимумом при 500—520 нм. Отсюда следует, что образуется один эмиттер, о чем свидетельствует также одинаковый вид кинетических кривых хемилюминесценции, полученных с применением указанных светофильтров.

Исходя из вышесказанного, можно полагать, что изучение приведенных реакций методом хемилюминесценции дает возможность выяснить ход стабилизации винилацетата и, возможно, других мономеров.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, С. А. Аюпян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, Ест. науки, 2, 40 (1972).
2. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм ССР, 201, 1962.
3. Р. Г. Мелконян, Канд. дисс., ЕГУ, 1972.