

О. А. Чалтыкян, чл.-корр. АН Армянской ССР, М. С. Чобанян,
Дж. Г. Чшмаритян и Н. М. Бейлерян

Влияние некоторых добавок на скорость полимеризации
винилацетата в эмульсии при доступе воздуха, инициированной
системой персульфат+триэтаноламин

(Представлено 30/VI 1967)

Ранее нами было установлено ускоряющее действие триэтанол-
амина на инициирование персульфатов эмульсионной полимеризации
винилацетата (ВА). Ввиду того, что триэтаноламин кроме атома
азота содержит в молекуле также спиртовые группы, а винилацетат
может содержать примеси, воздействующие на спиртовые группы,
было интересно изучить влияние метанола, метилацетата, уксусной
кислоты, ацетона на скорость полимеризации винилацетата в эмуль-
сии, инициированной персульфатом калия в отсутствии и в присут-
ствии триэтанолamina. Стабилизатором эмульсии служил частично
омыленный поливинилацетат.

1. Влияние количества метанола на скорость полимеризации
ВА, инициированной персульфатом калия. Опыты ставились при
60°С, так как до 55°С в течение 4 часов и в присутствии 20% мета-
нола (от общего объема эмульсии) процесс не протекает, а при 70°С
процесс протекает очень быстро. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1
Скорость эмульсионной полиме-
ризации ВА, инициированной пер-
сульфатом калия в присутствии
различных количеств метанола
при 60°С

MeOH %	Процент полимеризации за время (часы)			
	1	2	3	4
10	5,6	6,5	11,6	27,7
15	15,1	25,2	46,0	89,5
20	14,0	35,2	60,3	93,0
25	24,0	42,7	85,2	93,5

Таблица 2
Скорость эмульсионной полиме-
ризации ВА, инициированной
персульфатом калия при
рН=10,3 и при 60°С

MeOH %	Процент полимеризации за время (часы)			
	1	2	3	4
5	20,0	31,3	76,1	98,1
10	30,6	44,5	78,0	97,3
15	35,0	47,6	89,2	93,2
20	31,3	60,1	91,5	95,0

Как следует из данных табл. 1, с увеличением количества метанола в эмульсии скорость полимеризации увеличивается.

Ввиду того, что при реакции триэтаноламина с персульфатом калия вначале рН водной фазы порядка ~10, влияние количества метанола изучали также в буферированной (водной фазе) эмульсии.

Нетрудно заметить, что в щелочной среде при рН = 10,3 ускоряющее влияние метанола усиливается.

2. Влияние метилацетата на скорость эмульсионной полимеризации ВА, инициированной персульфатом калия при 60°C. Метилацетат интересен тем, что он не только может быть примесью в ВА, но и, имея группы CH₃, может являться конкурентом винилацетата и с ацетатными группами стабилизатора поливинилацетата в деле захвата свободных радикалов. Данные о зависимости скорости полимеризации ВА от содержания метилацетата приведены в табл. 3.

Таблица 3
Влияние метилацетата на скорость эмульсионной полимеризации ВА в присутствии 25⁰/₀ метанола

Процент метилацетата	Процент полимеризации за время (часы)			
	1	2	3	4
0	32,3	88,7	95,9	—
0,2	36,2	96,5	96,7	97,7
0,4	33,3	96,4	96,8	97,2
0,6	35,3	95,3	96,6	97,1
0,8	31,0	95,0	95,2	96,6
1,0	34,7	95,0	94,9	96,6

Таблица 4
Влияние добавок метанола на скорость полимеризации ВА в эмульсии, инициированной системой персульфат+триэтаноламин

Процент метанола	Процент полимеризации за время (часы)			
	1	2	3	5
10	62,1	85,5	94,1	97,0
15	56,2	85,8	87,7	93,6
20	46,0	72,5	90,3	94,1

Из данных табл. 3 следует, что малые добавки метилацетата очень слабо влияют на скорость полимеризации. Однако метилацетат в концентрациях >0,2⁰/₀ снижает агрегативную устойчивость образовавшегося латекса.

3. Влияние метанола на скорость эмульсионной полимеризации ВА, инициированной системой персульфат+триэтаноламин. Влияние метанола изучалось при постоянном соотношении (А)₀/(Р)₀=2 и при 60°C. Полученные данные приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что при наличии триэтаноламина увеличение количества метанола приводит к уменьшению скорости полимеризации.

4. Влияние других примесей на скорость эмульсионной полимеризации ВА, инициированной системой персульфат+триэтаноламин в присутствии 20⁰/₀ метанола. Изучалось влияние метилацетата, ацетата натрия, уксусной кислоты и ацетона. Данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние некоторых примесей на скорость эмульсионной полимеризации ВА, инициированной системой персульфат + триэтаноламин в присутствии 20% метанола

Наименование примеси	Количество примеси в процентах	Процент полимеризации за время (часы)			
		1	2	3	4
Метилацетат	0,5	68	91	94	95,5
Ацетат натрия	1,0	79	92	93	95,0
Уксусная кислота	1	79,5	87,1	89,6	91,5
Ацетон	1,7	35	89	93,2	94
	0,5	79	91,6	92	95

В этих условиях добавка около 1% метилацетата к эмульсии не только несколько увеличивает скорость полимеризации, но также увеличивает агрегативную устойчивость латекса до -40°C .

Изучение влияния метанола на инициирующую способность одного персульфата показало, что до 55°C винилацетат не полимеризуется в эмульсии при доступе воздуха. Метанол, в отличие от других мономолекулярных спиртов, не вызывает распада персульфата до 59°C . Однако согласно данным Бартлетта и Котмана (¹) при температуре около 70°C параллельно с термическим распадом персульфата протекает также индуцированный распад последнего под действием метанола.

По-видимому, увеличение скорости полимеризации ВА, инициированной одним только персульфатом в присутствии метанола, обусловлено дополнительным, индуцированным распадом первого.

Как следует из данных табл. 2, в щелочной среде инициирующая способность персульфата в присутствии метанола больше. Этот факт находится в согласии с данными Кольтгофа и Миллера (²), установившими увеличение скорости гомолиза персульфата по мере увеличения pH среды.

Однако метанол снижает инициирующую способность системы персульфат + триэтаноламин. Можно было предположить, что с увеличением количества метанола увеличивается растворимость триэтанолamina в мономере, т. е. уменьшается фактическая концентрация триэтанолamina в водной фазе, где находится персульфат.

Интересно отметить влияние метилацетата. Он почти не влияет на скорость полимеризации ВА в эмульсии, но при его концентрации $<0,2\%$ он повышает морозостойкость латекса.

Это, по-видимому, обусловлено тем, что в присутствии метилацетата уменьшается вероятность графт-сополимеризации вследствие передачи цепи водородом метильной группы ацетатных групп образовавшегося поливинилацетата (или эмульгатора-поливинилспирта).

Выводы. 1. Установлено, что в отсутствие триэтанолamina метанол ускоряет полимеризацию ВА в эмульсии, когда инициатором служит один только персульфат.

2. В щелочной среде и в присутствии метанола скорость полимеризации ВА в эмульсии выше, чем в нейтральной или слабокислой среде.

3. Несмотря на то, что метилацетат в очень малой степени меняет скорость полимеризации, инициированной либо одним персульфатом, либо системой персульфат-триэтаноламин, однако он значительно увеличивает морозостойкость полученного латекса.

Ереванский государственный университет

2. 2. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ րդրակից-անդամ, Մ. Ս. ՉՈՐԱՆՅԱՆ,
Ջ. 2. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲՆՅՆԵՐՅԱՆ

Օդի ներկայությամբ պերսուլֆատ+տրիէթանոլամին սիստեմով
հարուցված վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերման արագության վրա մի
ֆանի հավելույթների ազդեցությունը

Ուսումնասիրված է մեթանոլի, մեթիլացետատի, միշալայրի pH-ի ազդեցությունը միայն
պերսուլֆատի և պերսուլֆատ+տրիէթանոլամին սիստեմների ներկայությամբ էմուլսիայում վինիլացետատի պոլիմերման արագության վրա:

Ուսումնասիրված է նույնպես նատրիումի ացետատի, քացախաթթվի և ացետոնի հավելույթների ազդեցությունը հիշյալ պրոցեսի արագության վրա մեթանոլի և պերսուլֆատ+տրիէթանոլամին հարուցող սիստեմի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ տրիէթանոլամինի քացակայությամբ 60°C-ում ավելացված մեթանոլի քանակի աճին զուգահեռ մեծանում է նաև վինիլացետատի պոլիմերման արագությունը: Սիստեմում տրիէթանոլամին ունենալու դեպքում մեթանոլը բացասաբար է ազդում, ենթադրվում է, որ մեթանոլը ավելացնում է տրիէթանոլամինի լուծելիությունը մոնոմերում, որը և բերում է չրային ֆսիզում նրա քանակի նվազմանը:

Չնայած այն հանգամանքին, որ մեթիլացետատը լական ազդեցություն չի գործում պոլիմերման արագության վրա, բայց նա ավելացնում է ստացված պոլիվինիլացետատային սուսպենզիայի սառցակայունությունը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ П. Бартлетт и И. Комман, J. Am. Chem. Soc. 71, 1419 (1949). ² И. Коль-
моф и И. Миллер, J. Am. Chem. Soc. 73, 3055 (1951).