



в зависимости скорости полимеризации от температуры получено, что в отсутствии воды  $E_{пол} = 27,5$  ккал/моль, а в ее присутствии  $E_{пол} = 26$  ккал/моль.

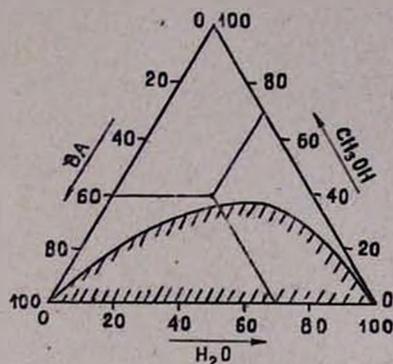


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы винилацетат—вода—метанол (заштрихованная область — гетерогенная). Температура 50°.

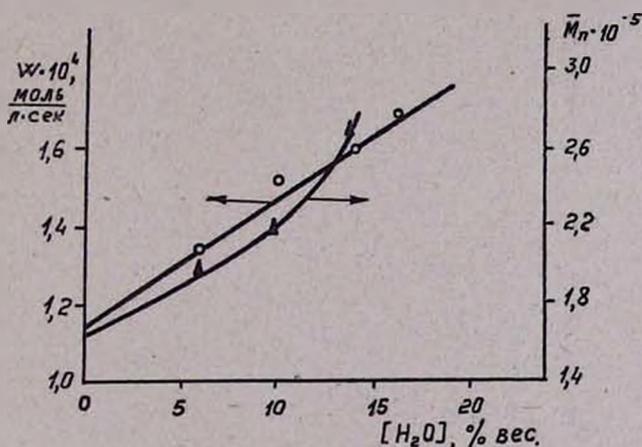


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ( $W_n$ ) винилацетата и среднечисловых молекулярных весов ( $\bar{M}_n$ ) поливинилацетата от содержания воды в смесях винилацетат—вода—метанол при концентрациях мономера 6,7 моль/л, при 50°.  $[ПБ] = 3,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Из классического уравнения для скорости радикальной полимеризации

$$W_n = \frac{K_p}{\sqrt{2K_t}} \sqrt{W_{ин}} [M] \quad (1)$$

следует, что влияние какого-либо компонента на  $W_n$ , в данном случае воды, может быть обусловлено его влиянием на элементарные акты иницирования, роста и обрыва цепей. В присутствии метанола и

смеси метанол-вода цепи обрываются по квадратичному механизму (рис. 3), т. е. в данном случае применимо уравнение (2). Скорость инициирования не зависит от наличия воды в реакционной среде. При  $50^\circ$   $W_{ин} = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$  и  $K_{ин} = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ .  $W_{ин}$  определялась при 40, 45, 50 и  $55^\circ$ .  $E_{ин} = 30,0 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, действие воды обусловлено ее действием на отношение  $K_p/K_0^{1/2}$ . Последнее нами рассчитано из уравнения (2).

$$\frac{K_p}{\sqrt{2K_0}} = \frac{W_{ин}}{\sqrt{W_{ин}} [M]} \quad (2)$$

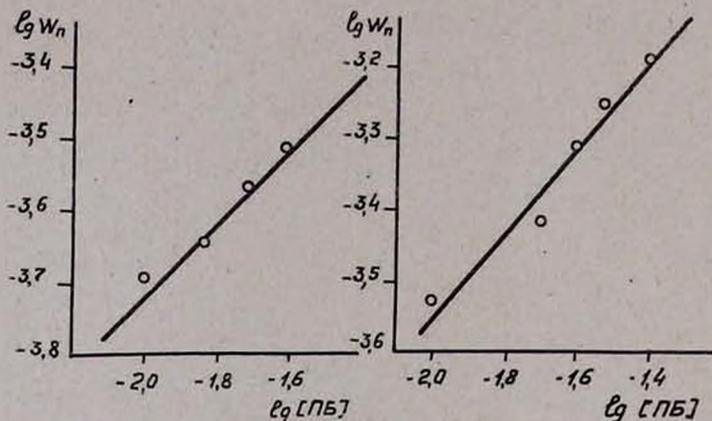


Рис. 3. Зависимость  $\lg W_n$  от  $\lg [\text{ПБ}]$  в отсутствии (1) и в присутствии воды (2),  $[\text{ВА}] = 6,4 \text{ моль/л}$  при  $50^\circ$ .

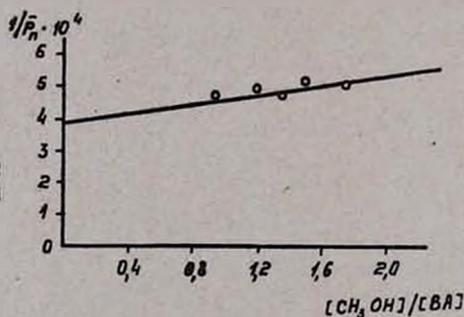


Рис. 4. Зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $[\text{CH}_3\text{ОН}]/[\text{ВА}]$  при полимеризации винилацетата в метаноле:  $[\text{ВА}] = 6 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{ПБ}] = 3,35 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$ , при  $50^\circ$ .

Данные таблицы удовлетворяют уравнению Аррениуса, что позволяет рассчитать разность  $E_{пол} - 1/2E_{ин} = E_p - 1/2E_0$ , равная  $27,5 - 1/2 \cdot 30 = 12,5 \text{ ккал/моль}$  в отсутствии воды и  $26 - 15 = 11 \text{ ккал/моль}$  в присутствии воды. Увеличение концентрации воды приводит к увеличению отношения  $K_p/K_0^{1/2}$ . Пока трудно установить, на какую из указан-

ных констант влияет вода. Это вызывает необходимость определения влияния воды на абсолютные значения  $K_p$  и  $K_0$ . Надо отметить также, что при полимеризации ВА в массе  $E_p - 1/2E_0 = 8,2$  ккал/моль [5, 6].

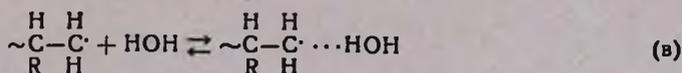
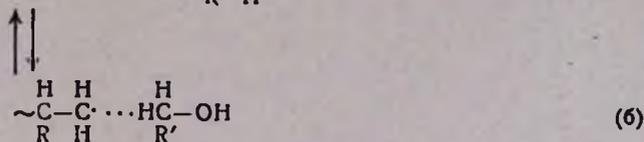
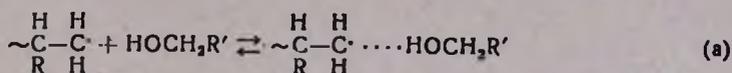
Таблица

Зависимость отношения  $K_p/K_0^{1/2}$  от температуры

$T, ^\circ K$	313	318	323	328
В отсутствии воды	0,21	0,295	0,425*	0,61
В присутствии воды	0,30	0,445	0,516	0,76

\* В отсутствии метанола, т. е. в массе при  $50^\circ$ ,  $K_p/K_0^{1/2} = 0,288$  [4].

Нами предполагается, что растущая цепь образует комплекс со спиртом и с водой через образование водородной связи:



На основании такого предположения можно объяснить ряд экспериментальных фактов.

Из вышеуказанных данных следует, что в присутствии метанола (по сравнению с полимеризацией в массе) разность  $E_p - 1/2E_0$  увеличивается примерно на 4 ккал/моль (12,5—8,2), следовательно,

$\left[ \Delta S_p^* - \frac{\Delta S_0^*}{2} \right]_{\text{CH}_3\text{OH}} > \left[ \Delta S_p^* - \frac{\Delta S_0^*}{2} \right]_{\text{в массе}}$ . Это указывает на то, что комплексообразование влияет на конформацию растущих макрорадикалов.

Добавление воды уменьшает разность  $E_p - 1/2E_0$ . Это может быть результатом того, что в присутствии воды либо уменьшается  $E_p$ , либо увеличивается  $E_0$ . По-видимому, более вероятно второе предположение, т. к. из литературных данных известно, что образование комплекса между активным центром и растворителем через образование Н- или  $\pi$ -связей приводит к уменьшению реакционной способности радикала [5]. Если это предположение верно, то при наличии воды должны увеличиваться скорость и средняя степень полимеризации, что в действительности и наблюдается. Более того, с увеличением содержания воды в системе увеличивается средняя степень полимеризации. Из этого факта следует также, что вода не передает цепь. Этот вывод термодинамически легко обосновать:  $\Delta H_{\text{HOH}} = 118$ ,  $\Delta H_{\text{CH}_3\text{O}-\text{H}} = 102$  и  $\Delta H_{\text{HOCH}_2\text{H}} = 92$  ккал/моль [6]. Надо отметить, что при  $50^\circ$  в отсутствии воды коэффициент

передачи цепи через молекулу метанола  $C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 7,75 \cdot 10^{-5}$  (рис. 4), а в присутствии воды  $C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3 \cdot 10^{-5}$ .

В данном случае нельзя пренебречь тем фактом, что вода, будучи осадителем для поливинилацетата, может менять конформацию макромолекул (или макрорадикалов) и таким путем влиять на кинетику процесса.

По литературным данным энергия активации элементарного акта передачи цепи через полимер значительно больше энергии активации роста цепи и передачи через мономер и растворитель. Если верно наше предположение об образовании комплекса растущая цепь—вода, то в результате уменьшения реакционной способности макрорадикала должна увеличиваться энергия активации передачи цепи через полимер, т. е.

$$E_{P_n+R} < E_{P_n+R \cdot [H_2O]}$$

Это приведет к уменьшению разветвленности полученного поливинилацетата. Из наших экспериментальных данных следует, что в отсутствие воды одно разветвление приходится на 705 звеньев, а в смеси метанол—вода на 1237 звеньев. Наши данные находятся в несогласии с данными работ [7,8].

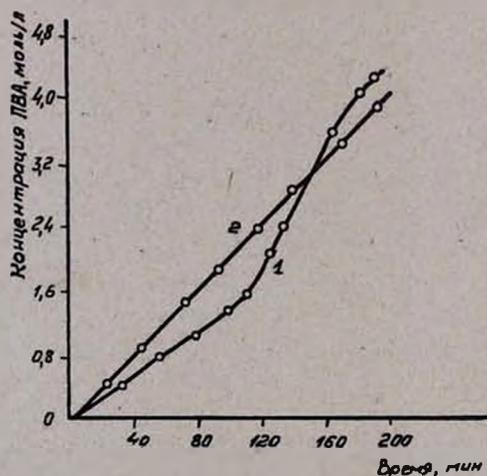


Рис. 5. Кинетика полимеризации винилацетата при глубокой степени конверсии мономера в отсутствие (1) и в присутствии (2) воды:  $[VA]=6,4$ ,  $[PB]=1,67 \cdot 10^{-2}$ ,  $[H_2O]=7,2$  моль/л, при  $50^\circ$ .

Для радикальной полимеризации виниловых мономеров характерен гель-эффект. Для разных мономеров самоускорение наступает при разных глубинах превращения. Этот эффект обусловлен изменением вязкости среды, что приводит к возрастанию отношения  $K_p/K_t^{1/2}$  во времени. Если растущий радикал образует комплекс с водой, то в принципе возможно контролировать реакции как роста, так и обрыва цепей. Из рис. 5 следует, что самоускорение устраняется в присутствии воды.

Экспериментальная часть

Скорость полимеризации винилацетата определялась дилатометрически. Очистка реагентов и методика работы описаны в [3]. В качестве ингибитора применялся иминоксильный стабильный свободный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил. Средняя степень полимеризации поливинилацетата ( $\bar{P}_{ПВА}$ ) и соответствующего поливинилового спирта ( $\bar{P}_{ПВС}$ ) рассчитаны из данных вискозиметрических измерений: для ПВА  $[\eta] = 0,99 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$  в ацетоне при 20° [9], для ПВС  $[\eta] = 5,9 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$  в воде при 30° [10].

Разветвленность ( $\Phi$ ) поливинилацетата определялась по формуле:

$$\Phi = \frac{\bar{P}_{ПВА} \cdot \bar{P}_{ПВС}}{\bar{P}_{ПВА} - \bar{P}_{ПВС}} \quad (11)$$

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ ՄԵԹԱՆՈԼԱՅԻՆ ԵՎ ՋՈՒՐ-ՄԵԹԱՆՈԼԱՅԻՆ ՀԱՄՈՒԳԵՆ ԼՈՒՄՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Բ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ և Գ. Ա. ՄԱՐՄԱՐՅԱՆ

Վինիլացետատ-մեթանոլ-ջուր հոսակի սխտեմում հոմոգեն պայմաններում ուսումնասիրված է վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկան:

Ցույց է տրված, որ վերը նշված պայմանում համեմատած մեթանոլում վինիլացետատի պոլիմերացման հետ, մեծանում են պոլիմերացման արագությունը և ստացված պոլիվինիլացետատի միջին թվային մոլեկուլային կշիռը, վերանում է ինքնարագացման երևույթը, փոքրանում է պոլիմերի ճյուղավորումը:

Ջրի ներկայությամբ  $K_p/\sqrt{K_{օզք}}$  հարաբերության մեծանալը և նշված երևույթները բացատրվում են ածող շղթայի և ROH մոլեկուլների միջև կոմպլեքսագոյացմամբ և մակրոռադիկալների կոնֆորմացիայի փոփոխվելով:

VINYLACETATE POLYMERIZATION IN METHANOL AND WATER-METHANOL SOLUTIONS

N. M. BEYLERIAN, R. V. EGHOYAN and G. A. MARMARIAN

The kinetics of vinylacetate free-radical polymerization in homogeneous vinylacetate—methanol—water ternary system has been studied. When both solvents are used the rate of the reaction and also the mean degree of polymerization are greater while the mean branching of polyvinylacetate molecules is less than that when water is absent. It is supposed that water forms a complex with polyvinylacetate macroradicals.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. G. N. Norrish, R. R. Smith, *Nature*, 150, 336 (1942).
2. T. White, R. N. Howard, *J. Chem. Soc.*, 1943, 25.
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, *Арм. хим. ж.*, 25, 568 (1972).
4. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, *Арм. хим. ж.*, 25, 922 (1972).
5. А. Л. Бучаченко, Докт. дисс., М., 1968.
6. *Handbook of Chemistry and Physics* (49th Edition) Ohio-Cleveland, p. F-163 (1968-1969).
7. А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, С. С. Мнацаканов, *Пластмассы*, № 4, 11 (1970).
8. А. Я. Сорокин, Н. В. Мейл, Т. П. Толмачева, М. Э. Розенберг, А. Я. Бройтман, *Пластмассы*, № 11 (1970).
9. K. Daler, W. Stabentheiner, *Makromol. Chem.*, 2, 271 (1948).
10. H. Staudinger, K. Warth, *J. Prakt. Chem.*, 155, 261 (1940).
11. R. Patat, V. Potchlnzou, *Makromol. Chem.*, 23, 54 (1957).