

О ВЛИЯНИИ ВОДЫ НА КИНЕТИКУ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА
В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХР. В. ЕГОЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, П. В. АРАМЯН,
С. А. ФАРАДЯН и В. А. ДАНИЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1974

Исследована кинетика полимеризации винилацетата в разных протонноакцепторных растворителях и в их смесях с водой. Установлено, что присутствие воды увеличивает как скорость полимеризации, так и молекулярные веса полимера. Определены константы скоростей элементарных актов полимеризации в метаноле и бинарной смеси метанол+вода; исследована кинетика полимеризации винилацетата в разных унарных и бинарных растворителях с участием воды. На основе полученных результатов сделано заключение о том, что увеличение скорости полимеризации винилацетата и молекулярного веса полимера происходит вследствие компактизации макрорадикалов под действием воды.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Нами было установлено, что скорость радикальной полимеризации винилацетата в гомогенных условиях увеличивается при переходе от метанольных к водно-метанольным растворам той же концентрации, одновременно растут молекулярные веса поливинилацетата [1,2].

Гомолитический характер процесса априори исключал определяющее влияние среды через изменение диэлектрической постоянной среды. Оставалась альтернатива влияния воды через комплексообразование с растущими макрорадикалами или через изменение конформации последних.

Дополнительную информацию о механизме влияния среды могли бы дать значения констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей, а также исследование полимеризации винилацетата в протонноакцепторных растворителях. В качестве таких растворителей были выбраны тетрагидрофуран и диоксан. Были исследованы как кинетика полимеризации ВА в этих растворителях и их смесях с водой, так и вязкости растворов ПВА в тех же средах (табл. 1). Главным фактом является то, что во всех случаях присутствие воды приводит к увеличению молекулярных весов.

Таблица 1
Скорости полимеризации ВА ($W_{\text{пол}}$) при $[BA] = 6,69$ моль/л
и средневязкостные молекулярные веса ПВА (\bar{M}_η),
полученного в разных средах при концентрации
инициатора $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 50°

С р е д а	Концентра- ция воды, моль/л	$W_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л · сек	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$
Масса	—	3,93	452,8
Метанол	—	3,36	193,9
Метанол + вода	8,17	3,95	272,3
ТГФ	—	2,28	33,9
ТГФ + вода	6,695	2,63	43,85
ТГФ + вода	8,17	2,71	51,82
Диоксан	—	2,34	76,42
Диоксан + вода	3,26	2,97	112,9
Диоксан + вода	6,695	3,22	137,84

Для более детального исследования ускоряющего действия воды были определены кинетические константы и исследована энергетика полимеризации ВА в диоксановой среде. Во-первых, определенная методом ингибирования стабильным радикалом $RNO\cdot$ скорость распада инициатора в диоксане, независимо от присутствия воды, оказалась равной $3,42 \cdot 10^{-8}$ моль/л · сек. С учетом этой величины и скоростей полимеризации ВА в диоксане в отсутствие и в присутствии воды при концентрациях 3,26 и 6,69 моль/л отношение $k_p/k_0^{1/2}$ составляет соответственно 0,268, 0,339 и 0,368. Эти значения находятся в прямолинейной зависимости от концентрации воды в среде. На рис. 1 приведена зависимость $\ln W_{\text{пол}} = -f(1/T)$ для полимеризации ВА в диоксане и в присутствии воды при $[H_2O] = 3,26$ моль/л. Характерно, что при практически неизменном значении $E_{\text{эфф}} = 23,0$ ккал/моль предэкспоненциальный множитель (энтропийный фактор) благодаря присутствию воды увеличивается в 4,37 раза. Значения этого множителя в присутствии и в отсутствие воды составляют соответственно $25,1 \cdot 10^{11}$ и $5,75 \cdot 10^{11}$. Наконец, о сибатном уменьшении $[\eta]$ и размеров макромолекул ПВА в присутствии воды во всех растворителях свидетельствуют приведенные на рис. 2 прямые зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$.

Константы скоростей элементарных актов k_p и k_0 определялись совместным решением значений отношений $k_p/k_0^{1/2}$ [1] и k_p/k_0 . Последнее значение для полимеризации ВА в метаноле и водно-метанольных растворах было определено изучением нестационарной кинетики методом вращающегося сектора. Применение этого метода оправдано пропорциональностью $W_{\text{пол}} \sim [I]^{1/2}$, т. е. квадратичным обрывом цепей [2, 3].

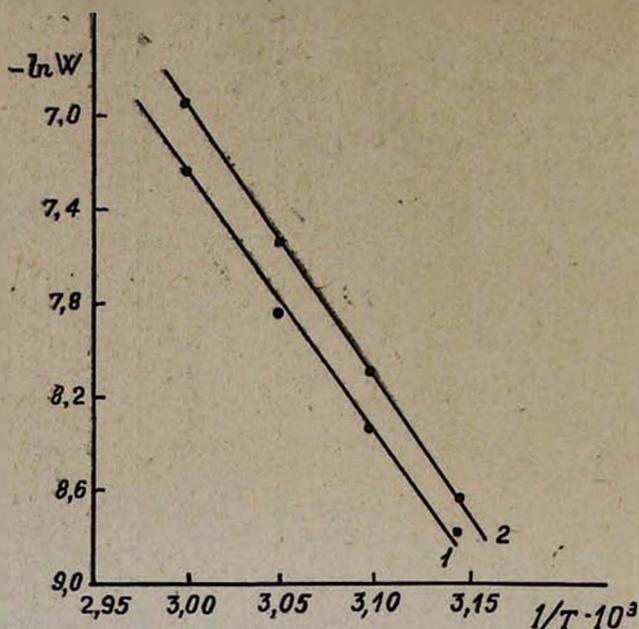


Рис. 1. Зависимость $\ln W_{\text{пол}}$ винилацетата от обратной величины температуры полимеризации при $[BA]=6,69$ моль/л, $[ДАК]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в диоксане (кривая 1) и в смеси диоксан—вода при $[H_2O]=3,26$ моль/л (кривая 2).

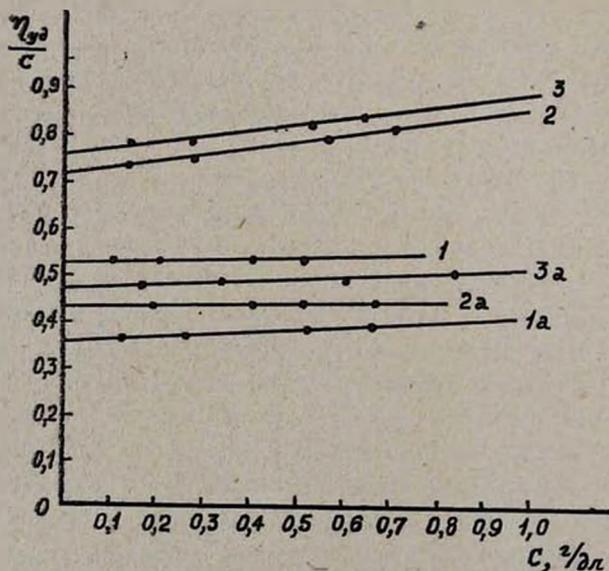


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПВА в метаноле (1), в смеси метанол—вода при $[H_2O]=21$ моль/л (1а), в диоксане (2), в смеси диоксан—вода при $[H_2O]=15$ моль/л (2а), в тетрагидрофуране (3) и в смеси тетрагидрофуран—вода при $[H_2O]=15$ моль/л (3а).

Продолжительность жизни макрорадикалов τ_c была определена сопоставлением экспериментальных данных в координатах $W_{пр}/W_{непр}$ — $\lg T$ при фотохимической полимеризации с теоретической кривой зависимости $W_{пр}/W_{непр} = f(\lg T/\tau_c)$, где $W_{пр}$ и $W_{непр}$ — соответственно скорости полимеризации при прерывном и непрерывном освещении, при равных интервалах затемнения и освещения T . Опыты были проведены при температуре 40° . Теоретическая и экспериментальная кривые приведены на рис. 3. Отношение k_p/k_0 было рассчитано по уравнению

$$k_p/k_0 = \frac{2\tau_c W_{непр}}{[M]}$$

Экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 2.

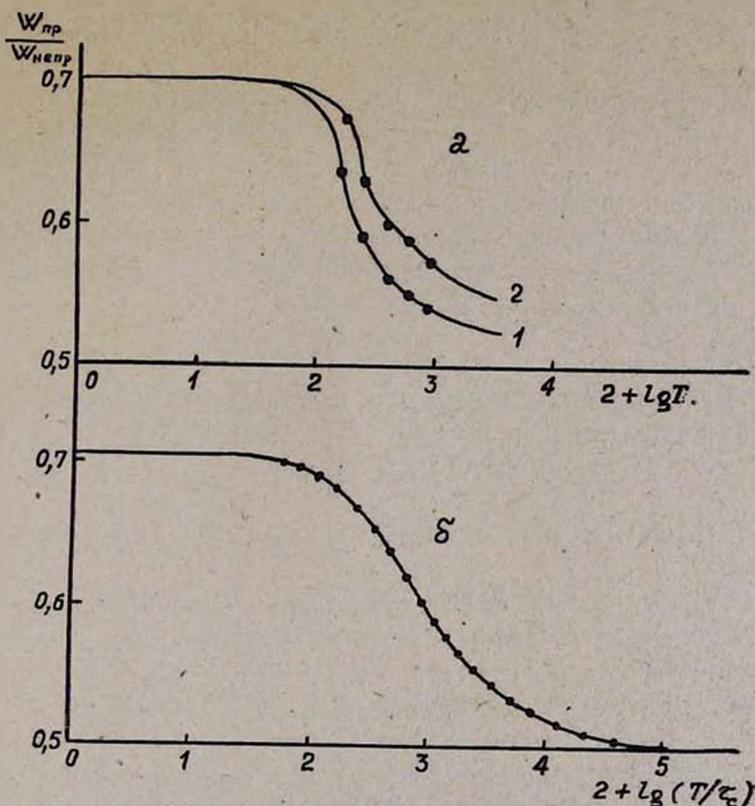


Рис. 3. Зависимость отношения скоростей фотополимеризации ВА в метаноле (кривая 1а) и водно-метанольной смеси (кривая 2а) при прерывном и непрерывном освещении от $\lg T$ (кривая б — теоретическая зависимость этого отношения от $\lg (T/\tau_c)$).

Примечательно, что при уменьшении k_p в 1,31 раза в присутствии воды K_0 уменьшается в 3,5 раза. Таким образом, основную ответственность за увеличение скорости полимеризации ВА и молекулярных весов ПВА можно приписать уменьшению K_0 вследствие компактизации

макрорадикалов под действием осадителя—воды. В пользу этого вывода говорят и факты, приведенные в [1—3], а также увеличение скорости полимеризации и молекулярных весов полимеров в водных смесях разных растворителей (табл. 1).

Таблица 2

Кинетические параметры и константы скоростей элементарных актов фотополимеризации винилацетата в массе, метаноле и водно-метанольной смеси при $[M]=6,7$ моль/л, $[H_2O]=6,3$ моль/л, 40°

Среда полимеризации	$W_{\text{непр}} \cdot 10^4$, моль/л·сек	τ_c , сек	$k_p/k_0 \cdot 10^3$	k_p/k_0^2 , [2]	$k_p \cdot 10^{-2}$	$k_0 \cdot 10^{-6}$	$[R\cdot]_c^* \cdot 10^7$
Масса	6,44	0,49	6,05	0,145	351	580	0,017
Метанол	8,30	0,41	10,15	0,21	4,34	4,28	2,86
Метанол + вода	9,02	1,00	26,95	0,30	3,30	1,22	4,08

* $[R\cdot]_c$ — стационарная концентрация макрорадикалов, рассчитанная из уравнения $W_{\text{непр}} = k_p [R\cdot]_c [M]$.

Наконец, сопоставление кривых рис. 2 с данными табл. 1 показывает, что в «плохих» растворителях, в которых макрорадикальные клубки наиболее свернуты, полимеризация протекает с большей скоростью и с увеличением молекулярных весов полимера.

Ջրի ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ՏԱՐԲԵՐ ԼՈՒԾԻԳՆԵՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Ն. Մ. ՔԵՅԸՐԵՅԱՆ, Պ. Վ. ԱՐԱՄՅԱՆ, Ս. Հ. ՅԱՀՐԱԴՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազդեցողականությունը դինիտրիլով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերման կինետիկան պրոտոնակցեպտորային լուծիչներում (տետրահիդրոֆուրան և դիօքսան) ջրի ներկայությամբ և նրա բացակայությամբ: Պարզվել է, որ ջրի առկայությունը մեծացնում է ինչպես պոլիմերման արագությունը, այնպես էլ ստացված պոլիմերների մոլեկուլյար կշիռները:

Որոշված է վինիլացետատի պոլիմերման հատման և զարգացման տարրական ակտերի հաստատունների արժեքները մասսայում, մեթանոլային և ջուր-մեթանոլային լուծույթներում:

Ջրի ներկայությամբ պոլիմերման արագության և ստացված ՊՎԱ-ի մոլեկուլյար կշիռների մեծացումը, k_0 -ի փոքրացումը, նախաէքսպոնենտի արժեքի մեծացումը, ակտիվացման էներգիայի անփոփոխ արժեքի դեպքում բացատրվել է ջրի ազդեցությամբ մակրոադիկալների կոմֆորմացիայի վրա:

THE INFLUENCE OF WATER ON THE KINETICS OF
POLYMERIZATION OF VINYLACETATE IN VARIOUS SOLUTIONSR. V. EGHYAN, N. M. BEYLERIAN, P. V. ARAMIAN,
S. H. FARADIAN and V. H. DANIELIAN

The kinetics of polymerization of vinylacetate in tetrahydrofuran and dioxan solutions in the absence and presence of water has been studied.

An increase of over-all rate and mean degree of polymerization in the presence of water has been established. Due to the change of conformation of macroradicals in the presence of water, the rate constant of the termination decreases more than the rate constant of propagation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 26, 422 (1973).
2. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Л. Б. Князьян, Арм. хим. ж., 26, 985 (1973).
3. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, С. С. Постолякян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 27, 368 (1974).