

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ СРЕДЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛАЦЕТАТА

Р. В. ЕГОЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Л. С. ГЕВОРКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 X 1976

Изучено влияние вязкости среды на полимеризацию винилацетата (ВА), инициированную диинтрилом азонизомасляной кислоты (ДАК). Найдено, что с увеличением вязкости среды увеличивается скорость полимеризации и средневязкостные молекулярные массы полученных образцов поливинилацетата (ПВА) и уменьшаются отношения $K_p/K_t^{1/2}$. Эти факты объясняются уменьшением скоростей взаимной диффузии макрочастиц и квадратичного обрыва.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылки 3.

В процессе радикальной полимеризации существенное значение имеет создание условий, обеспечивающих достижение определенных соотношений констант скоростей роста и обрыва кинетической цепи. Цепная природа полимеризации и свернутое в клубок состояние макромолекул приводят к заключению, что среда влияет на все элементарные акты, контролируемые взаимной диффузией реагирующих частиц. Влияние вязкости среды на скорость радикальной полимеризации сказывается на стадии гель-эффекта, типичного состояния реакционной смеси, где скорость обрыва цепи лимитируется скоростью диффузии макрорадикалов.

На примере полимеризации метилметакрилата и стирола [1] показано, что эти теоретические положения применимы не только к стадии гель-эффекта, но и к начальным стадиям полимеризации.

Целью настоящей работы было исследование влияния вязкости среды на начальные стадии полимеризации ВА, инициированной ДАК. Дилатометрически была исследована полимеризация ВА в метаноле и системах метанол—гептан, метанол—гексан, метанол—вода, а также в ацетоне и его смесях с гептаном, гексаном и водой. Одновременно были определены молекулярные массы ПВА, полученные в этих средах. Результаты приведены в таблице.

Из таблицы видно, что с увеличением вязкости среды увеличиваются как скорости полимеризации ВА, так и средневязкостные молекулярные массы ПВА. Это можно объяснить уменьшением скорости диффузии макрорадикалов в вязких средах, приводящим к увеличению общей скорости полимеризации и молекулярных масс полученных

полимеров. Этот эффект более нагляден в водно-органических средах (ацетон-вода и метанол-вода). В водно-метанольной среде описанное явление было обнаружено ранее [2] и объяснено влиянием осадителя—воды, на конформацию макрорадикалов, также приводящим к уменьшению константы скорости обрыва.

Таблица

Зависимость скорости полимеризации ВА и средневязкостных молекулярных масс ПВА от вязкости среды. $[BA] = 6,7$ моль/л, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 50^\circ$

Среда полимеризации	Вязкость среды, η сп	$W \cdot 10^4$, моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ сек $^{-1}$	$\bar{M}_{ПВА} \cdot 10^{-5}$
ВА + CH_3OH + гептан	0,0435	2,80	1,47
ВА + CH_3OH + гексан	0,0444	3,08	1,65
ВА + CH_3OH	0,0464	3,20	1,75
ВА + CH_3OH + вода	0,0566	3,92	2,72
ВА + ацетон	0,0413	2,30	1,00
ВА + ацетон + гептан	0,0488	2,50	1,17
ВА + ацетон + гексан	0,0502	2,80	1,35
ВА + ацетон + вода	0,0894	3,20	1,77

Таким образом, в водно-органических средах наблюдается двойное действие воды. С одной стороны, она как осадитель, компактизируя макрорадикалы, затрудняет их обрыв, с другой—увеличивая вязкость среды, уменьшает взаимную диффузию реагирующих частиц, приводя к тому же уменьшению скорости квадратичного обрыва цепей.

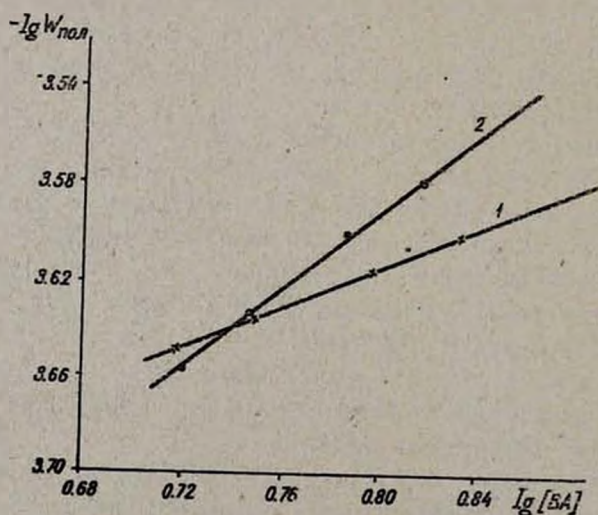


Рис. 1. Зависимость $\lg W_{пол}$ от $\lg [A]$ при полимеризации ВА в:
1 — метаноле; 2 — смеси метанол + гексан.

Более детальные кинетические исследования проводились в метаноле и метанол-гексане. Были определены порядки скоростей полимеризации по мономеру, оказавшихся меньше единицы — 0,5 в метаноле и 0,76 в метанол-гексане (рис. 1).

Аномальный порядок по мономеру наблюдали и другие авторы [3]. Иокотой и Ито показано, что в зависимости от природы растворителя этот порядок меняется от 1,3 до 0,27 и он обратно пропорционален логарифму вязкости 50% раствора мономера.

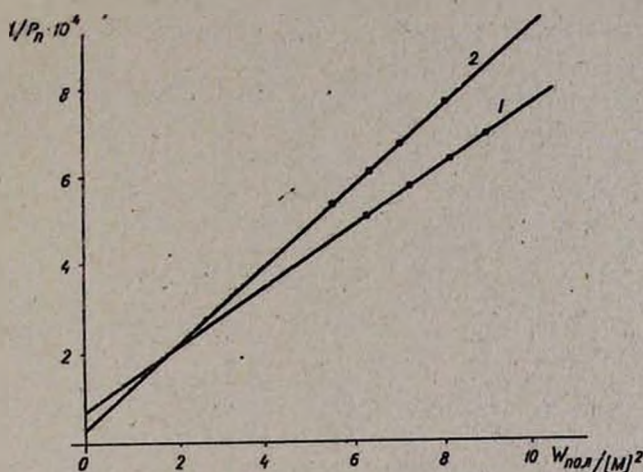


Рис. 2. Зависимость $1/\bar{P}_n$ от $W_{пол}/[M]^2$ при полимеризации ВА в:
1 — метаноле; 2 — смеси метанол + гексан.

Из значений средней степени полимеризации и скоростей полимеризации ВА в метаноле и метанол-гексане были определены отношения K_0/K_p . Значение последнего в метаноле оказалось меньше (73,5), чем в метанол-гексане (91) (рис. 2). Уменьшение значения K_0/K_p в метаноле подтверждает предположение об уменьшении квадратичного обрыва в вязких средах на стационарных этапах радикальной полимеризации.

ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ՄԱՄՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Լ. Ս. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է միջավայրի ազդեցությունը ազոբիզոկարագաթթվի դի-նիտրիլով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերման վրա: Ցույց է տրված, որ միջավայրի մածուցիկության մեծացումից մեծանում է պոլիմերման արագությունը և ստացված պոլիվինիլացետատի նմուշների միջին մածուցիկային յոլեկոպար կշիռները: Միաժամանակ փոքրանում է K_0/K_p հարաբերու-

թյունը Այս փաստերը բացատրվում են մակրոռադիկալների փոխադարձ դիֆուզիայի արագության փոքրացմամբ, որը և հանգեցնում է նրանց քառակուսային արագության փոքրացմանը:

THE INFLUENCE OF MEDIUM VISCOSITY ON THE RADICAL POLYMERIZATION OF VINYLACETATE

R. V. EGOYAN, N. M. BEYLERIAN and L. S. GUEVORKIAN

The radical polymerization of vinylacetate has been studied in solutions with different viscosities.

It has been established that an increase in medium viscosity brings to an increase in the over-all rate, the mean degree of polymerization and the ratio $K_p/K_t^{1/2}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. North *et al.*, J. Polymer. Sci., A1, 1311 (1963); Trans Faraday Soc., 57, 859 (1961); 60, 960 (1964).
2. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. В. Арамян, С. А. Фирадян, В. А. Даниелян, Арм. хим. ж., 28, 89 (1975).
3. K. Iokota, M. Ito, J. Pol. Sci., B8, 825 (1968).