

М. В. ПОЛЯКОВ и Т. П. КОРНИЕНКО

## КИНЕТИКА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 VII 1948)

Кинетика каталитической сополимеризации винилацетата и метилметакрилата изучалась нами в зависимости от различных соотношений между этими веществами в исходной мономерной смеси при температурах 65, 70, 75 и 80° С. Все опыты поставлены в присутствии 1% вес. перекиси бензоила.

Для этого исследования был использован метод, применявшийся нами ранее для изучения кинетики полимеризации винилацетата и основанный на измерении температуры, развивающейся за счет теплоты реакции внутри реакционного сосуда (1). Нами получены серии кривых, показывающих зависимость этой температуры от времени протекания реакции для различных начальных температур.

Иллюстрацией является рис. 1 (начальная температура  $t_0 = 70^\circ \text{C}$ ), из которого видно, что каждую из этих кривых можно разделить на три участка, характеризующих следующие стадии реакций: период индукции, т. е. медленную реакцию с почти незаметным увеличением температуры реакционной смеси; автокаталитическую реакцию с очень быстрым ростом температуры: в течение 2—3 мин. достигается максимальный разогрев. В этот период обычно полностью заканчивается полимеризационный процесс. Последний участок (правые ветви кривых) соответствует охлаждению продуктов реакции до температуры термостата.

На рис. 2 представлена зависимость периода индукции  $\tau$  от начальной температуры и от состава исходной реакционной смеси.

Рис. 3 показывает зависимость удельной вязкости  $\eta_{sp}$  2% бензольных растворов продуктов сополимеризации от состава исходной смеси и от начальной температуры.

Из приведенных данных (рис. 1) видно, что процесс сополимеризации винилацетата и метилметакрилата следует тем же законам, что и полимеризация каждого из этих веществ в отдельности: сополимеризация различных смесей винилацетата и метилметакрилата в условиях нашего эксперимента протекает как автокаталитический и даже взрывной процесс. Детально этот вопрос рассмотрен в нашей предыдущей работе.

Так же как и в указанной работе, в данном исследовании установлено, что зависимость периода индукции от начальной температуры аналогична зависимости удельной вязкости бензольных растворов продуктов сополимеризации от того же фактора — и период индукции, и удельная вязкость с увеличением температуры реакции уменьшаются.

Это говорит в пользу общепринятого для процессов полимеризации и сополимеризации цепного механизма.

Что касается максимального разогрева смеси, то последний, в противоположность периоду индукции и удельной вязкости, с повышением начальной температуры увеличивается.

Особого внимания в данной работе заслуживает зависимость периода индукции от состава исходной смеси (рис. 2).

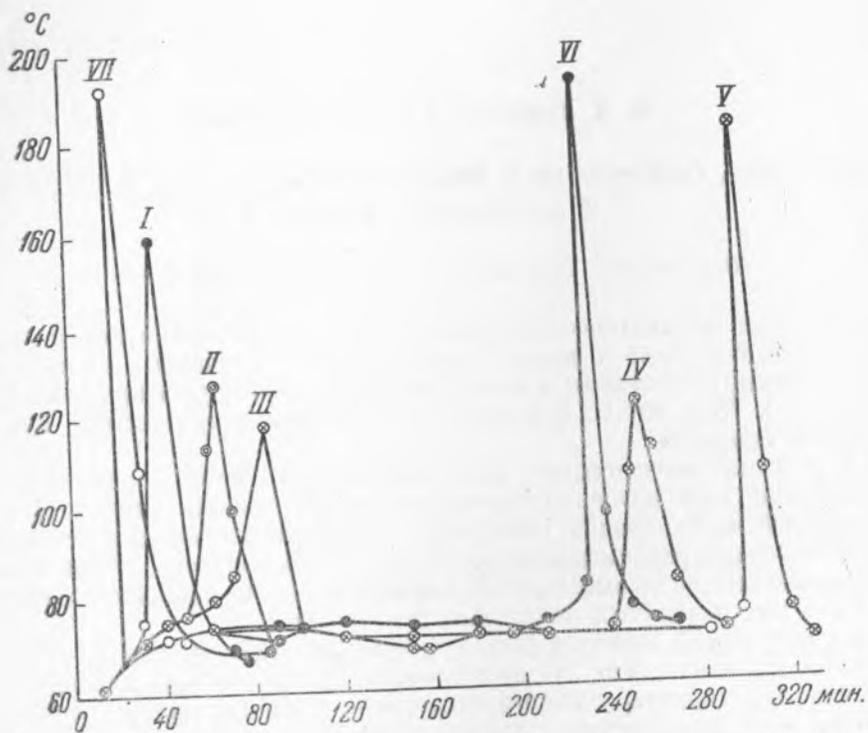


Рис. 1. Кинетика сополимеризации винилацетата и метилметакрилата,  $t=70^{\circ}\text{C}$ . I — 100% метилметакрилата; II — 15% винилацетата, 85% метилметакрилата; III — 30% винилацетата, 70% метилметакрилата; IV — 50% винилацетата, 50% метилметакрилата; V — 70% винилацетата, 30% метилметакрилата; VI — 85% винилацетата, 15% метилметакрилата; VII — 100% метилметакрилата

Для всех изученных нами температур эта зависимость связана с максимумом для смесей, содержащих 70% винилацетата и 30% метилметакрилата. Здесь период индукции увеличивается по сравнению с периодами индукции для чистых продуктов во много раз, достигая при  $65^{\circ}$  8½ часов.

Объяснение этой закономерности связано с допущением, что каждый из исследованных нами мономеров полимеризуется совершенно самостоятельно, образуя цепи, состоящие из одинаковых структурных единиц.

Больше того, и винилацетат, и метилметакрилат явно замедляют полимеризацию своего сокомпонента, играя для него роль разбавителя.

Этот вывод находит подтверждение в зависимости удельной вязкости соответствующих продуктов реакции от состава исходной смеси (рис. 3).

Вязкость продуктов полимеризации с увеличением процента винилацетата в смеси сначала растет, а затем падает, так как увеличение периода индукции для смесей мономеров связано с уменьшением числа

начальных центров полимеризации. Последнее обстоятельство приводит к уменьшению числа отдельных цепей, что неизбежно влечет за собой увеличение длины цепей, а следовательно, и вязкости.

Приведенные данные представляют также интерес в связи с перспективой разработки метода для решения, в первую очередь, вопроса

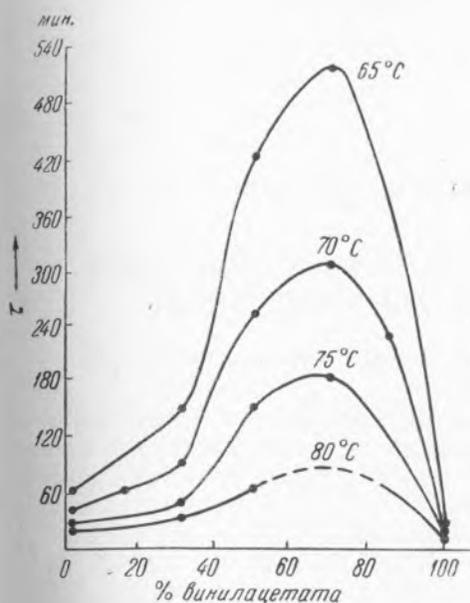


Рис. 2. Зависимость периода индукции  $\tau$  от состава смеси

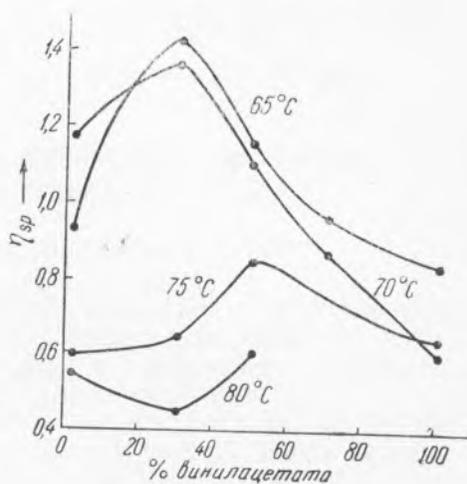


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости от состава смеси

о том, имеем ли мы дело с образованием общих для обоих компонентов смеси макромолекулярных цепей, или же каждый компонент полимеризуется отдельно, давая полимер, состоящий из смеси различных макромолекул.

Поступило  
27 VII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. В. Поляков, А. Я. Павлушина и Т. П. Корниенко, ДАН, 62, № 1 (1948).