

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Я. ПАВЛУШИНА и М. В. ПОЛЯКОВ

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ВИНИЛАЦЕТАТА**

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

Относительно общепризнанной гомогенной полимеризации винилацетата в конденсированной фазе или в растворе неоднократно делались предположения (¹, ²), что зарождение начальных активных центров происходит на поверхности сосуда и вообще твердой фазы, т. е. гетерогенно.

Однако выполненные до сих пор исследования не дали положительного ответа на вопрос о влиянии поверхности на механизм реакции полимеризации винилацетата.

Данная работа имела целью проверить предположение, согласно которому в процессе полимеризации винилацетата принимает участие поверхность сосуда, т. е. что полимеризация винилацетата протекает гетерогенно-гомогенно. Ниже представлена часть полученных результатов.

Методика исследования описана подробно в предыдущем исследовании (³). Она заключалась в измерении скорости реакции по тепловыделению в результате экзотермичности полимеризации. Реакционный сосуд представлял собой ампулу, диаметром 28 мм, окруженную муфтой, эвакуированной до 10^{-5} мм рт. ст. Это значительно снижало теплоотвод и содействовало измерению разогрева посредством дифференциальной термодпары медь — константан, соединенной с гальванометром Φ .

Точность измерений достигала $0,05^\circ$. Вещество в сосуд вводили посредством специального отростка, который потом запаивали. Реакционный сосуд с веществом помещали в термостат, нагретый до температуры опыта.

Основным критерием для суждения о влиянии поверхности на скорость полимеризации винилацетата служила зависимость от этого фактора периода индукции, предшествующего автокаталитической стадии реакции.

Вторым критерием было влияние указанного фактора на вязкость бензольного раствора полимеров — продуктов реакции.

Расчет удельной вязкости, среднего молекулярного веса и средней длины цепи производили по формулам Штаудингера. В качестве инициатора полимеризации применяли перекись бензоила в количестве 0,5% по отношению к исходному мономеру.

Увеличения поверхности достигали посредством насадки в виде бус с определенной поверхностью. Бусы были изготовлены из того же стекла, из которого изготовляли реакционный сосуд.

Результаты изучения зависимости периода индукции от величины поверхности соприкосновения с мономером представлены на рис. 1. На оси абсцисс отложено время в минутах, а на оси ординат — разогрев реагирующих веществ в результате экзотермической полимеризации.

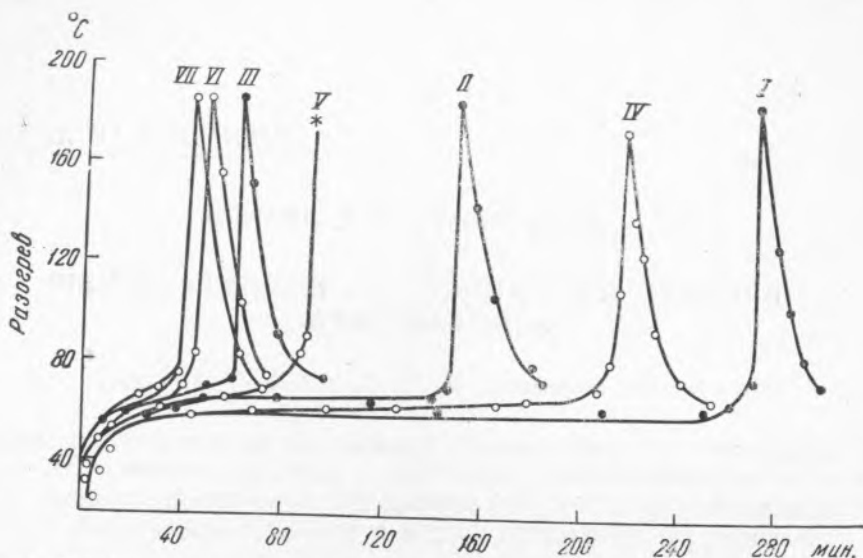


Рис. 1. Зависимость кинетики полимеризации винилацетата от температуры: I, II, III — в сосуде без насадки; IV, V, VI, VII — в сосуде с насадкой

Сопоставление кривых I, II и III, полученных в опытах без насадки при температурах 60, 65 и 71° С, показывает зависимость периода индукции от температуры.



Рис. 2

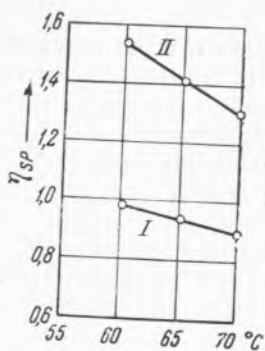


Рис. 3

Отличительной особенностью кривых IV, V и VI, представляющих результаты опытов при соответственных температурах 60, 65 и 71° в сосуде с насадкой, является укороченный период индукции, что указывает на большую скорость полимеризации.

Кривая VII представляет данные с большей площадью бус, вследствие меньшего их диаметра в сравнении с предыдущим опытом (кривая VI). Вес бус во всех опытах составлял 5,54 г.

Рис. 2 показывает, что период индукции линейно сокращается при увеличении поверхности, следовательно, при увеличении поверхности скорость линейно возрастает.

Данные по исследованию относительной вязкости полимеров в сосуде без насадки и с насадкой при разных температурах приведены на рис. 3. Анализ данных показывает, что вязкость значительно больше у полимеров, полученных в сосуде с насадкой (кривая II).

При вычислении поверхности учитывалась поверхность соприкосновения конденсированного мономера с твердой фазой, так как полимеризация винилацетата в парообразной фазе не происходит, если судить по литературным данным.

Найденная зависимость скорости полимеризации винилацетата от величины поверхности твердой фазы приводит к заключению о гетерогенно-гомогенном механизме этого процесса. Можно полагать, что такой механизм характерен и при полимеризации других веществ в жидкой фазе.

Полученные в данном исследовании результаты убедительно говорят о реальности и распространенности систематически изучаемых в нашей лаборатории на протяжении ряда лет гетерогенно-гомогенных каталитических реакций.

Поступило
27 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Каменская и С. С. Медведев, ЖФХ, **14**, 922 (1940). ² С. Медведев, Л. Гиндин и М. Лазарева, ЖФХ, **13**, 1389 (1939). ³ М. В. Поляков, А. Я. Павлушина и Т. П. Корниенко, ДАН, **62**, № 1 (1948).