

## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МЕТАНОЛЕ

Л. Александру, М. Оприш

Поливинилацетат — один из более известных карбоновых полимеров, промышленное производство которого осуществляется во многих странах. Известны способы полимеризации винилацетата в блоке, в сuspензии, в эмульсии и растворе. Изучена полимеризация винилацетата в растворе с использованием в качестве растворителей большого числа веществ: толуола, бензола, этанола и т. д. В последнее время преобладает (в качестве промышленного способа полимеризации винилацетата с целью синтеза поливинилового спирта) полимеризация в метаноле [1], так как алкоголиз поливинилацетата до поливинилового спирта производится также в среде метанола.

Полимеризация винилацетата в метаноле в случае последующего превращения поливинилацетата в поливиниловый спирт представляет многочисленные преимущества по сравнению с другими способами полимеризации.

Полимеризация винилацетата в метаноле мало изучена; опубликованных работ, связанных с кинетикой реакции или с технологическими вопросами, не имеется. Таким образом, нам казалось полезным провести исследование полимеризации винилацетата в метаноле.

Часть полученных экспериментальных результатов сообщается и обсуждается в настоящей статье.

Прежде всего мы попытались определить активность разных инициаторов полимеризации винилацетата в метаноле.

Изучена кинетика полимеризации винилацетата в метаноле в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, перекиси лауроила, перекиси бензоила, циклонокса.

Реакция полимеризации оказалась реакцией второго порядка и константа скорости реакции была вычислена по уравнению

$$k = \frac{[x]^{\frac{1}{2}}}{A_0(A_0 - x)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}},$$

где  $k$  — константа скорости полимеризации,  $t$  — продолжительность реакции, мин.;  $x$  — количество прореагированного винилацетата, моль/л;  $A_0$  — исходное количество винилацетата, моль/л.

В табл. 1 приведены константы скорости реакции полимеризации для случая, когда молярное отношение винилацетат : метанол было равно 0,55 в условиях использования различных инициаторов.

На рис. 1 приведена конверсия винилацетата в зависимости от продолжительности реакции в присутствии различных инициаторов и воздуха при молярном соотношении винилацетат : метанол, равном 0,55.

В результате изучения кинетики следует, что самым активным инициатором реакции полимеризации винилацетата в метаноле является динитрил азоизомасляной кислоты.

Константы скорости реакции полимеризации в присутствии перекисей лауроила и бензоила являются величинами того же порядка, но по або-

лютному значению они меньше; циклонокс оказался инициатором с малой активностью.

Изучено изменение коэффициента полимеризации в зависимости от концентрации инициатора для различных инициаторов. Из рис. 2 следует, что полимер, полученный инициированием перекисью лауроила,

Рис. 1. Конверсия винилацетата в зависимости от инициатора в присутствии воздуха при молярном соотношении винилацетат : метанол, равном 0,55:

1 — динитрил азоизомасляной кислоты;  
2 — перекись лауроила; 3 — перекись бензоила; 4 — циклонокс

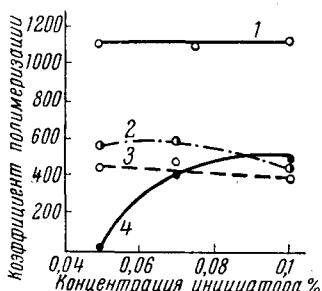
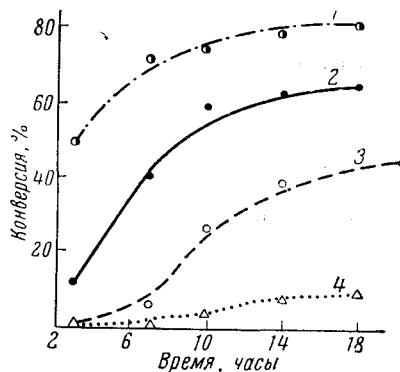


Рис. 2. Изменение коэффициента полимеризации в зависимости от концентрации инициатора:

1 — перекись лауроила; 2 — динитрил азоизомасляной кислоты; 3 — перекись бензоила; 4 — циклонокс

обладает наиболее высоким коэффициентом полимеризации. Для этого инициатора, так же как и для перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты, изменение коэффициента полимеризации с изменением концентрации инициатора является минимальным.

Из изложенного следует, что в то время как в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты скорость реакции является наибольшей, перекись лауроила способствует повышению коэффициента полимеризации.

В табл. 2 приведены данные, полученные в результате исследования ингибирующего действия кислорода в реакции полимеризации винилацетата в метаноле в зависимости от использованного инициатора.

Из табл. 2 следует, что ингибирующее действие кислорода минимально при использовании динитрила азоизомасляной кислоты и весьма значительно в случае применения перекиси лауроила или бензоила.

Для динитрила азоизомасляной кислоты, оказавшегося самым активным инициатором, изучено изменение конверсии и коэффициента полимеризации в зависимости от молярного соотношения винилацетат : растворитель (рис. 3). Как и следовало ожидать, из рис. 3 и 4 следует, что молярное соотношение винилацетат : растворитель непосредственно вли-

Таблица 1

Константы скорости полимеризации в присутствии различных инициаторов

Инициатор	$k$
Динитрил азоизомасляной кислоты	$6,25 \cdot 10^{-6}$
Перекись бензоила	$5,3 \cdot 10^{-6}$
Перекись лауроила	$4,88 \cdot 10^{-6}$
Циклонокс	$9,8 \cdot 10^{-7}$

яет как на конверсию, так и на коэффициент полимеризации полученного поливинилацетата. С ростом концентрации растворителя в полимеризационной системе уменьшается и конверсия и молекулярный вес. Это является результатом существующей зависимости между скоростью реакции передачи и концентрацией растворителя, являющегося одним из переносчиков цепи.

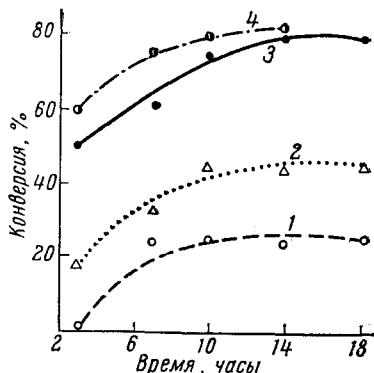
Таблица 2  
Ингибирующее действие кислорода при полимеризации винилацетата

Инициатор	Степень протекания реакции через 3 часа после начала реакции, мол. %	
	в атмосфере азота	в атмосфере воздуха
Динитрил азоизомасляной кислоты	81,2	76,2
Перекись лауроила	57,4	24,5
Перекись бензоила	62,5	0

Для подтверждения этого была вычислена константа реакции передачи цепи в зависимости от изменения молярного соотношения винилацетат : метанол (табл. 3) по уравнению

$$\frac{1}{DP} = c \frac{[S]}{[M]} + \frac{1}{DP^\circ},$$

Рис. 3. Изменение конверсии в зависимости от молярного соотношения винилацетат : метанол в присутствии 0,1 % динитрила азоизомасляной кислоты:  
 1 — 0,093 : 1; 2 — 0,25 : 1;  
 3 — 0,55 : 1; 4 — 1,5 : 1



где  $\overline{DP}$  — средний коэффициент полимеризации в растворе;  $\overline{DP}^\circ$  — коэффициент полимеризации в отсутствие растворителя;  $[S]$  — концентра-

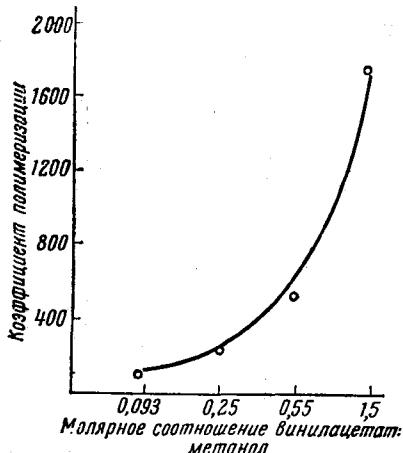


Рис. 4. Изменение коэффициента полимеризации в зависимости от молярного соотношения винилацетат : растворитель в присутствии 0,1 % динитрила азоизомасляной кислоты

ния растворителя, моли;  $[M]$  — концентрация мономера, моли;  $c$  — константа передачи.

Из рис. 5 видно, что константа реакции передачи цепи приблизительно прямо пропорциональна концентрации метанола в растворе.

Таблица 3  
Константы реакции передачи цепи

Молярное соотношение винилацетат : растворитель	$\overline{DP}$	$\frac{1}{\overline{DP}}$	[S]	[M]	$\frac{[S]}{[M]}$	$\overline{DP}^o$	$\frac{1}{\overline{DP}^o}$	c
1,5	1725	0,00057	4,93	7,3	0,675	2200	0,00045	$9 \cdot 10^{-4}$
0,55	520	0,0019	9,85	5,45	1,8	2200	0,00045	$10 \cdot 10^{-4}$
0,25	237	0,0042	14,8	3,64	4,06	2200	0,00045	$10,5 \cdot 10^{-4}$

Рис. 5. Изменение константы передачи в зависимости от молярного соотношения винилацетат : метанол

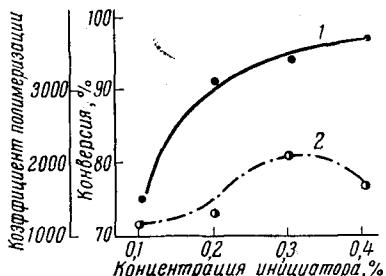
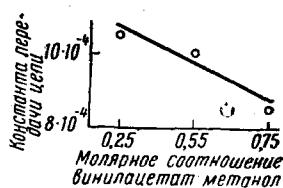


Рис. 6. Изменение коэффициента полимеризации и конверсии в зависимости от концентрации динитрила азоизомасляной кислоты при молярном соотношении винилацетат : метанол, равном 1,5 :  
1 — коэффициент полимеризации; 2 — конверсия

Для молярного соотношения винилацетат : метанол = 1,55 получен наибольший коэффициент полимеризации ( $\sim 1800$ ) при конверсиях  $> 80\%$ , при применении динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора (рис. 6).

#### Выводы

- Изучена кинетика реакции полимеризации винилацетата в метаноле и вычислена константа скорости реакции полимеризации  $k$  в присутствии различных инициаторов.
- Вычислена константа реакции передачи цепи  $c$  в зависимости от концентрации растворителя.

Химический исследовательский институт  
ИЧЕХИМ, Бухарест

Поступила в редакцию  
21 X 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

- W. O. Herrmann, H. W. Haehnel, Angew. Chem., 71, 324, 1959.

#### POLYMERIZATION KINETICS OF VINYL ACETATE IN METHANOL SOLUTION

L. Alexandru, M. Oprish

Summary

The polymerization kinetics of vinyl acetate in methanol solution in the presence of the following initiators: azobisisobutyronitrile, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, and cyclonox have been studied. The reaction rate constants for the various initiators have been calculated and it has been found that the best one for the purpose is azobisisobutyronitrile. The chain propagation constants have been calculated in relation to the change in molar ratio of vinyl acetate:methanol. The constant was found to be practically directly proportional to the concentration of the solvent in the solution.