

дование. Однако заслуживает внимание следующее обстоятельство. Взаимно согласующиеся между собой решения, найденные в [2—4], могут быть получены, как показал Лазар [6], если принять гипотезу о случайному распределении вдоль цепи макромолекулы звеньев, имеющих 0, 1 и 2 прореагировавших соседа. Для такого распределения справедливы уравнения (1) — (3). В соответствии с уравнением (3) данные Алфрея и Ллойда (если использовать термины их работы [3]) должны подчиняться соотношению  $N_1 = N^2/G$  (3а), где  $G$  — доля непрореагировавших звеньев. Между тем, в случае  $k = 5$ ,  $k' = 100$ , например, при  $G = 0,6$ , рассчитанное по соотношению (3а) значение  $N_1 = 0,022$  более чем в 5 раз превышает приведенное в [3] значение  $N_1 = 0,004$ . Заметим, что полученные в [3] результаты для  $k = k' = 1$  и  $k = 0,2$ ;  $k' = 0,01$  подчиняются соотношению (3а).

### Выводы

Выведены простые уравнения, описывающие кинетику химических превращений полимеров с учетом влияния природы соседних звеньев на константу скорости мономолекулярной реакции. Результаты расчетов, проведенных с помощью этих уравнений для различных значений кинетических констант  $k$  и  $k'$ , сравниваются с опубликованными расчетными данными.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 IX 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 654, 1964.
2. J. B. Keller, J. Chem. Phys., 37, 2584, 1962.
3. T. Alfrey, W. G. Lloyd, ibid., 38, 318, 1963.
4. C. B. Arends, ibid., 38, 322, 1963.
5. J. B. Keller, ibid., 38, 325, 1963.
6. L. Lazare, ibid., 39, 727, 1963.
7. H. J. Harwood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., B2, 601, 1964.
8. А. Д. Литманович, Докл. АН СССР, 165, 354, 1965.

УДК 66.095:26 + 678 = 13 + 678.743/744

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*A. С. Кабанкин, A. M. Маркевич*

Настоящая работа посвящена определению констант радикальной сополимеризации хлористого винила (ХВ) с винилацетатом (ВА) и является экспериментальной проверкой предложенной ранее методики [1].

Исследование проводили, используя стеклянную вакуумную установку, принципиальная схема которой изображена на рис. 1. Реакцию проводили в водном растворе, который перед опытом обезгаживали вакуумированием. В качестве инициатора реакции применяли персульфат аммония, концентрация которого составляла 0,09 моль/л. Мономеры ХВ и ВА заранее готовили в виде газовой смеси заданного состава. Смесь хранили в стеклянной колбе, откуда она поступала для первоначального заполнения и подпитки реакционного сосуда 1.

В ходе опыта суммарное давление мономеров с помощью клапана 2 автоматически поддерживалось постоянным. Поршневая мешалка 3 с магнитным приводом обеспечивала интенсивное перемешивание и быстрое насыщение раствора, так что в любой момент времени концентрации мономеров в газе и растворе практически находились в равновесии. Контроль

за расходом исходной смеси осуществляли по убыли давления в объеме 4. Для определения состава газовой смеси в реакционном сосуде к последнему был припаян стеклянный отборник емкостью 0,33 мл, подключенный к датчику хроматографа.

Измерения  $\Delta P$  и состава смеси, которые проводили по ходу опыта, позволили получить экспериментальные зависимости, связывающие количество исходной смеси  $Q$ , поступившей на подпитку реакционного сосуда, время и изменение концентрации  $a$  одного из мономеров над раствором. Результаты одного из опытов представлены на рис. 2 и 3.

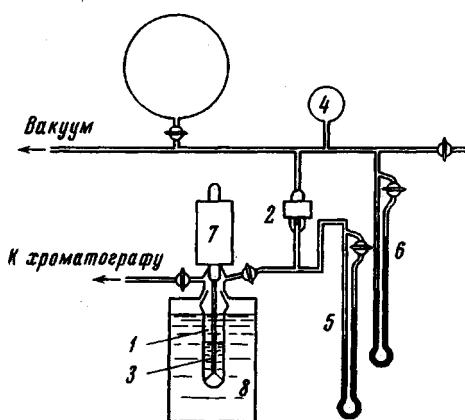


Рис. 1. Принципиальная схема установки:

1 — реакционный сосуд; 2 — клапан постоянного давления; 3 — мешалка; 4 — расходный объем; 5, 6 — манометры; 7 — соленоид мешалки; 8 — термостат

было показано [1], зависимость между  $Q$  и  $a$  описывается выражением:

$$\frac{k_1 a}{k_2(P-a)} = \frac{r_1 k_1 a + k_2(P-a)}{r_2 k_2(P-a) + k_1 a} = \frac{a - (1+a)(V_1 + k_1 V_2) \frac{da}{dQ}}{1 + (1+a)(V_1 + k_2 V_2) \frac{da}{dQ}}, \quad (1)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — константы сополимеризации ВА и ХВ и  $k_1$  и  $k_2$  — константы Генри для растворимости этих мономеров, в данном случае — в воде.

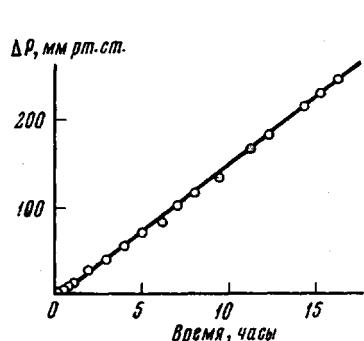


Рис. 2. Кинетика реакции сополимеризации ВХ с ВА

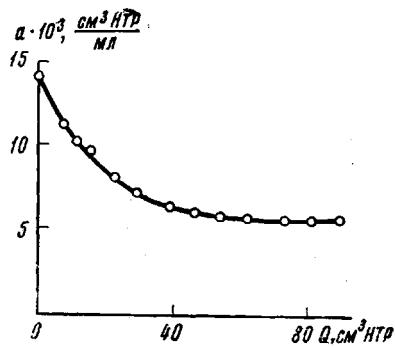


Рис. 3. Изменение концентрации ВА над раствором в зависимости от расхода смеси

Для нахождения констант Генри, значения которых в литературе отсутствуют, был применен метод, основанный на изменении состава газовой смеси при растворении. Эти опыты проводили на той же установке, в от-

существие инициатора. Расчет проводили по формуле:

$$\beta = \alpha \frac{V_1 + k_2 V_2}{V_1 + k_1 V_2}, \quad (2)$$

где  $\beta$  — состав газовой смеси над насыщенным раствором. В принципе, двух опытов, выполненных при различных  $\alpha$  или  $V_2$ , достаточно для определения  $k_1$  и  $k_2$ . После ряда подобных измерений были приняты следующие средние значения констант Генри для растворимости в воде при  $40^\circ$  (в безразмерных единицах): для ВА  $k_1 = 16 \pm 1,5$ ; для ХВ  $k_2 = 0,45 \pm 0,05$ .

Эти данные получены для давления насыщенных паров над раствором в интервале: для ВА 0—20 мм рт. ст. и для ХВ 0—300 мм рт. ст. Сравнительно большая ошибка в определении  $k_1$  и  $k_2$  связана с тем, что при выбранных концентрациях растворы не являются идеальными и растворимость мономеров не строго пропорциональна давлению. В этом смысле найденные значения констант являются средними величинами.

Пользуясь экспериментальными данными рис. 3, найденными значениями констант  $k_1$  и  $k_2$  и известными значениями других величин, входящих в уравнение (1), оказалось возможным найти значения констант сополимеризации. Этот расчет был проведен на электронно-счетной машине. Результаты расчета, вместе с другими имеющимися в литературе данными, представлены в таблице.

Константы сополимеризации винилхлорида с винилацетатом

Значения констант		Среда	Ссылка на литературу
для ВА	для ХВ		
$0,46 \pm 0,15$	$4,8 \pm 0,7$	В водном растворе	Данные настоящей работы
$0,23 \pm 0,02$ $-0,3$	$1,68 \pm 0,08$ $2,1$	В массе То же	[2] [3]

Из таблицы видно, что найденные значения  $r_1$  и  $r_2$  для сополимеризации в водном растворе примерно вдвое выше по сравнению с данными для реакции в массе, что, по-видимому, должно быть объяснено влиянием среды.

В заключение выражаем искреннюю благодарность А. М. Когану и В. С. Посвянскому за подготовку и выполнение расчетов на электронно-счетной машине.

### Выводы

На примере системы винилацетат — винилхлорид показана возможность определения констант сополимеризации из кинетических данных, не прибегая к анализу состава сополимера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 XII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., A9, 502, 1967.
2. F. R. Mayo, C. Walling, F. M. Lewis, W. F. Hulse. J. Amer. Chem. Soc., 70, 1523, 1948.
3. P. Agron, T. Alfrey, J. Bohrge, H. Haas, H. Wechsler, J. Polymer Sci., 3, 157, 1948.