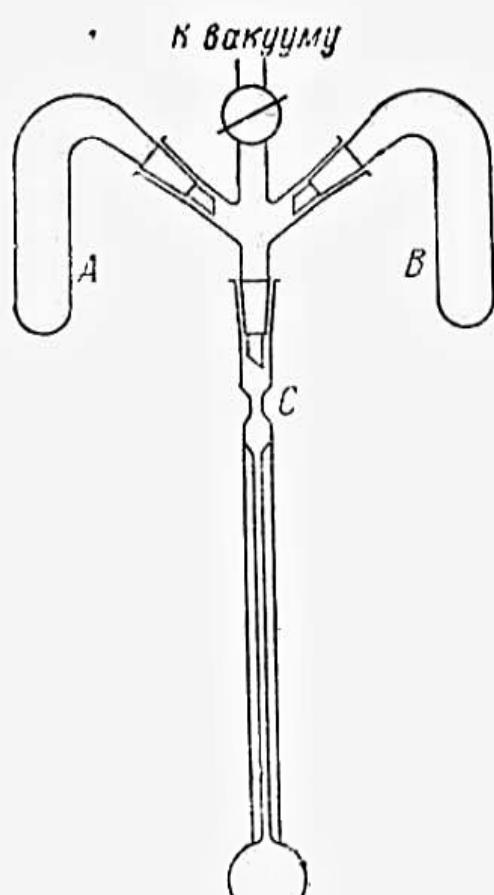


КИНЕТИКА ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

*И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский,
Го Минь-гао*

Изучение механизма радиационной полимеризации фенилацетиlena (ФА) позволило ранее установить наличие резких отличий от закономерностей, известных для полимеризации винильных мономеров [1]. Отсутствие бимолекулярного обрыва, крайне малая эффективная энергия активации процесса полимеризации (при радиационном инициировании, когда $E_{ин} = 0$) и низкий молекулярный вес образующегося полимера — эти особенности ацетиленовой полимеризации отнюдь не связаны со спецификой радиационного инициирования, а являются, видимо, общим следствием наличия в молекуле мономера подвижного атома водорода, обуславливающего эффективную передачу цепи через мономер с образованием радикала, не способного к дальнейшему продолжению цепи. Естественно, что эти кинетические особенности должны проявляться и при полимеризации ацетиленовых производных в присутствии традиционного для винильной полимеризации термоинициатора — перекиси бензоила. Поэтому мы предприняли изучение полимеризации ФА в присутствии перекиси бензоила, с тем чтобы получить дополнительные данные о механизме радиационной полимеризации арил- и алкилацетиленов.



Экспериментальная часть

Перекись бензоила очищали двукратной перекристаллизацией из хлороформа и тщательно высушивали в вакууме. Фенилацетилен сушили хлористым кальцием и перегоняли в вакууме на ректификационной колонке. В качестве растворителя применяли химически чистый бензол.

Для изучения кинетики полимеризации применяли дилатометрический метод. Все опыты проводили в условиях полного отсутствия кислорода. Заполнение дилатометра проводили в приборе, изображенном на рис. 1. После реакции дилатометр вскрывали и выход полимера определяли весовым путем.

Кинетику распада перекиси бензоила в ФА, а также образование бензойной кислоты изучали с применением ампульной методики. С помощью того же прибора

Рис. 1. Прибор для заполнения дилатометра:
A — ампула со ртутью; B — ампула с мономером; C — дилатометр

(рис. 1) заполняли серию ампул, которую затем выдерживали в термостате необходимое время, после чего в них определяли содержание перекиси бензоила, бензойной кислоты и полимера.

Перекись бензоила определяли йодометрически. Бензойную кислоту определяли титрованием 0,05 н. раствором едкого натра. Молекулярный вес полученного полимера определяли криоскопическим методом.

Результаты и обсуждение

Полученные результаты сведены в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены начальные скорости полимеризации ФА при различных температурах, концентрациях мономера в бензольном растворе и различных концентрациях перекиси бензоила. На рис. 2 приведены типичные кинетические

Таблица 1
Кинетика полимеризации ФА в присутствии перекиси бензоила

Опыт, №	Начальная концентрация перекиси бензоила, моль/л	Начальная концентрация фенилацетилена, моль/л	Температура опыта, °С	Начальная скорость, моль·л ⁻¹ /мин ⁻¹ ·10 ²	Предельный выход полимера, %
1	0,1580	9,11	70	1,710	10,84
2	0,1240	9,11	70	1,330	9,25
3	0,0840	9,11	70	0,734	6,3
4	0,0840	9,11	70	0,730	6,2
5	0,0484	9,11	70	0,396	—
6	0,0422	9,11	70	0,376	—
7	0,0359	9,11	70	0,294	3,09
8	0,0233	9,11	70	0,195	2,14
9	0,0233	9,11	70	0,195	2,3
10	0,0137	9,11	70	0,131	1,67
11	0,0560	7,10	60	0,127	—
12	0,0560	4,60	60	0,080	—
13	0,0560	1,72	60	0,034	—
14	0,0475	9,11	60	0,164	—
15	0,0840	9,11	60	0,275	—
16	0,0479	9,11	80	1,027	—
17	0,0840	9,11	80	1,740	—

Таблица 2
Кинетика распада ПБ и образования БК в присутствии ФА

Условия опыта	Время, мин.	Концентрация перекиси бензоила, моль/л	Концентрация бензойной кислоты, моль/л	$c_{\text{ПБ}} + c_{\text{БК}}$, моль/л
$c_{\text{ПБ}} = 0,084$ моль/л	20	0,0727	0,0110	0,0837
	60	0,0553	0,0291	0,0844
$c_{\text{ФА}} = 9,11$; $t = +60^\circ$	120	0,0340	0,0478	0,0827
	242	0,0131	0,0705	0,0836

кривые для различных опытов (см. табл. 1). Из этих кривых видно, что полимеризация прекращается при малых степенях превращения мономера, причем распад перекиси бензоила в ФА происходит значительно быстрее, чем в среде винильных мономеров. Как видно из рис. 3, в исследованном интервале концентраций порядок реакций первый по мономеру и по перекиси бензоила. Естественно было предположить, что истинно мономолекулярный распад перекиси бензоила экранируется бимолекулярным взаимодействием молекулы перекиси бензоила с молекулой ФА. Далее мы вернемся к этому вопросу, подвергнутому нами специальному исследованию.

Предельный выход полифенилацетилена (поли-ФА) прямо пропорционален начальной концентрации перекиси, причем на 1 моль первоначально взятой перекиси бензоила превращается в полимер 6,8 молей ФА. Учитывая, что определенный криоскопически молекулярный вес полученного поли-ФА 730, можно сделать вывод, что одна молекула распавшейся перекиси образует одну молекулу полимера. Наличие первого порядка по

концентрации инициатора отвечает линейному характеру обрыва цепей и отличает исследованный процесс от инициированной полимеризации винильных производных, для которых скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора ($v \sim \sqrt{c_{\text{ин}}}$). Подобное явление наблюдалось нами при радиационной полимеризации ФА [1].

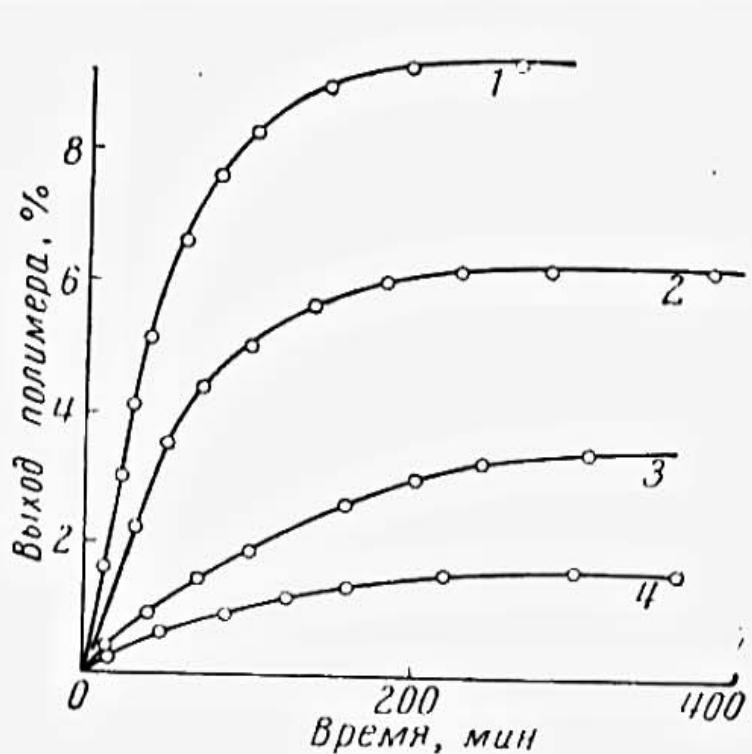


Рис. 2

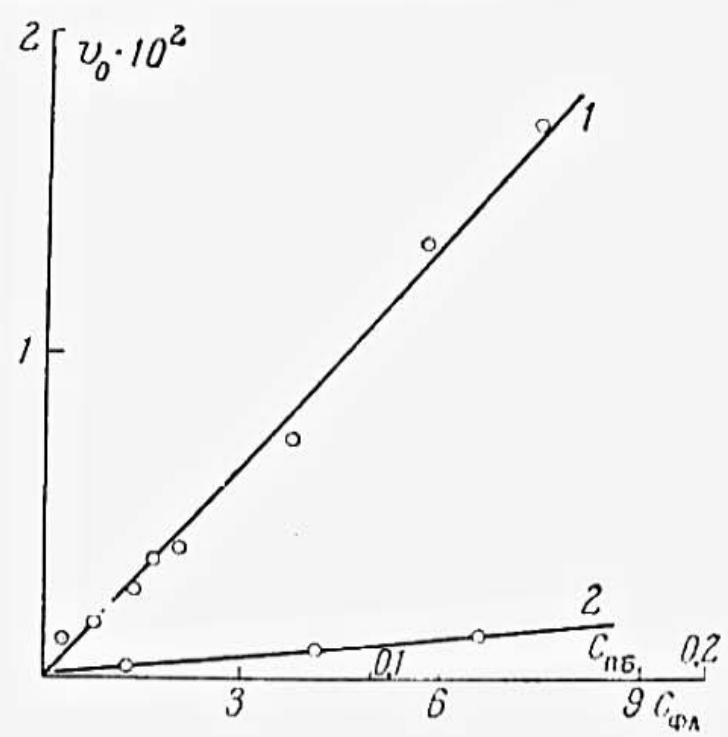


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ФА в присутствии перекиси бензоила при 70°:

1 — опыт 2; 2 — опыт 3; 3 — опыт 11; 4 — опыт 10 (см. табл. 1)

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации (моль/л·мин): 1 — от концентрации мономера при 60°, 2 — от концентрации перекиси бензоила при 70° (моль/л)

Суммарная энергия активации процесса полимеризации равна 21 ± 1 ккал/моль (рис. 4), что несколько ниже известных значений для полимеризации стирола.

Вернемся теперь к вопросу о характере распада перекиси бензоила в ФА. Изучение кинетических кривых распада перекиси бензоила и накопления бензойной кислоты (см. рис. 5 и табл. 2), как и наблюдаемая

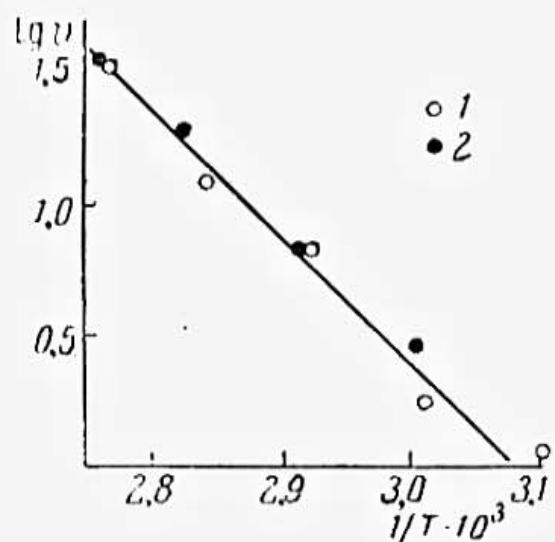


Рис. 4

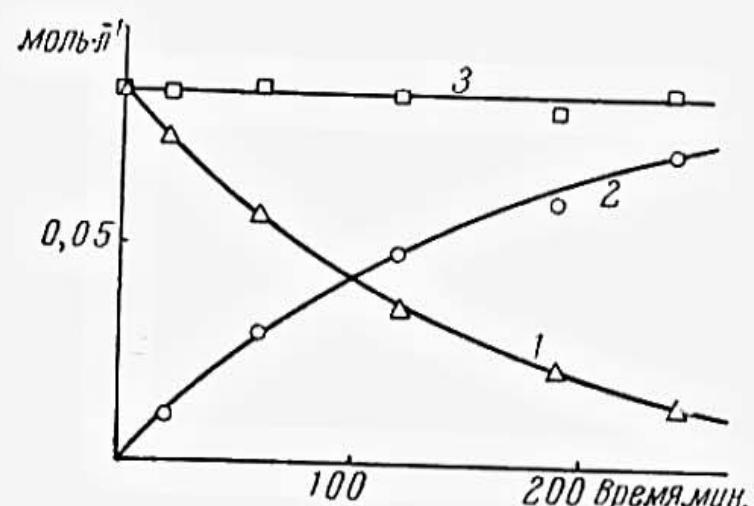


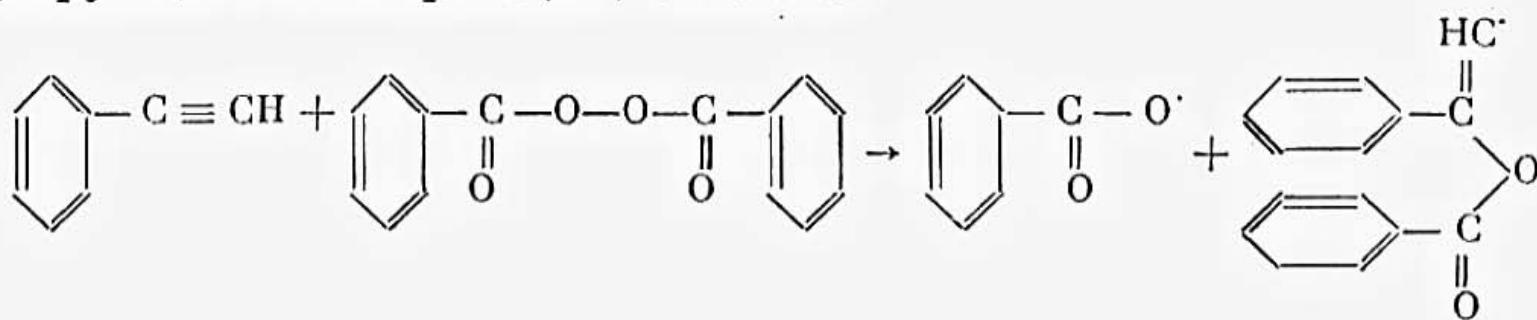
Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость скорости полимеризации в присутствии перекиси (1); скорости распада перекиси в ФА (2) ($c_{\text{ПБ}} = 0,084$ моль/л)

Рис. 5. Кинетические кривые: 1 — распада перекиси бензоила; 2 — образования бензойной кислоты; 3 — суммы текущих концентраций ПБ и БК при 60°

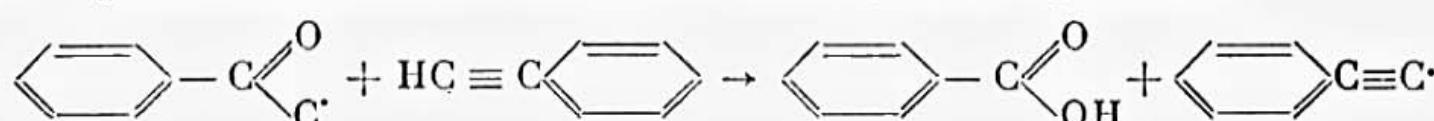
зависимость начальной скорости полимеризации от начальной концентрации перекиси (см. табл. 1), приводит к выводу, что реакция распада перекиси в ФА идет по первому порядку относительно как перекиси, так и ФА.

Следует принять также во внимание, что, как видно из рис. 5, сумма текущих концентраций перекиси бензоила и бензойной кислоты остается постоянной в течение реакции и равной начальной концентрации перекиси бензоила. Все эти факты позволяют предположить, что реакцией, инициирующей полимеризацию, является:



Возможные варианты инициирующей бимолекулярной реакции с образованием двух перекисных радикалов следует исключить, так как в противном случае на 1 моль распавшейся перекиси могло бы образоваться больше чем 1 моль бензойной кислоты, что противоречило бы экспериментальным данным*.

В процессе роста цепи, так же как и в случае радиационного инициирования, значительную роль, по-видимому, играет реакция передачи цепи через мономер (M) благодаря наличию в молекуле мономера подвижного ацетиленового водорода. В результате этой реакции образуется фенилацетиленовый радикал (M'), который не способен далее регенерировать цепь — подобно тому, что наблюдается при полимеризации аллилацетата [2]. Образование такого радикала следует предположить и в реакции бензоильного радикала (B') с фенилацетиленом. Поскольку выход бензойной кислоты (BK) в точности равен убыли перекиси бензоила (см. рис. 5), можно считать, что каждому акту превращения перекиси бензоила в реакции с фенилацетиленом отвечает последующая реакция:



В целом процесс можно описать следующей простой схемой:



где все обозначения уже определены ранее, кроме R' — растущего полимерного радикала.

Реакцией (6), очевидно, всегда можно пренебречь, ибо $[R'] \ll [M']$ в силу малой реакционной способности M' . Легко убедиться, что используя дальнейшее упрощение — пренебрежение также и реакцией обрыва (4) — приводит к такому выражению для скорости реакции полимеризации:

$$W = -\frac{d[M]}{dt} = \left(3 + \frac{k_1}{k_2}\right) k_0 [M][\Pi],$$

* Последующие эксперименты по действию бензохинона на полимеризацию фенилацетиlena и распад перекиси бензоила привели нас к выводу о цепном характере распада перекиси бензоила в ацетиленовых углеводородах, который может инициироваться и мономолекулярным распадом перекиси. (Прим. при коррект.)

т. е. длина цепи $v = 3 + (k_1/k_2)$. Длина цепи, определенная как криоскопически, так и по расходу перекиси бензоила, равна ≈ 7 . Следовательно, отношение констант продолжения и передачи цепи $k_1/k_2 = 4$. Тот факт, что отношение k_1/k_2 одинаково и притом близко при 60, 70 и 80°, свидетельствует о том, что как энергия активации, так и предэкспонент продолжения и передачи цепи при полимеризации ацетиленовых углеводородов практически одинаковы. Суммарная энергия инициированной перекисью бензоила полимеризации фенилацетилена E должна лежать в пределах от $E = E_0$ до $E = E_0 + (E_1 - E_2)$, т. е. ввиду близости E_1 и E_2 — должна быть примерно равна E_0 . Действительно, измеренная нами энергия активации распада перекиси бензоила (E_0) оказалась равна $E_0 = 22 \pm 1$ ккал/моль, что практически совпадает с приведенным выше значением $E = 21 \pm 1$ ккал/моль.

Сравнение результатов, полученных при разных видах инициирования (радиационное и перекисное), позволяет сделать вывод об общности механизма полимеризации, а также заключить, что кинетические аномалии, полученные нами ранее при радиационном инициировании, объясняются не спецификой этого вида инициирования, а общими особенностями полимеризации ацетиленовых углеводородов.

Выводы

1. С применением дилатометрической методики изучены кинетические закономерности полимеризации фенилацетилена, инициированной перекисью бензоила. Определены молекулярный вес полученного полимера, суммарная энергия активации процесса и энергия активации инициирования.

2. Установлено, что инициирующей реакцией является взаимодействие перекиси бензоила с мономером. Скорость этой реакции пропорциональна концентрациям мономера и инициатора в первой степени.

3. Предложен механизм, объясняющий полученные экспериментальные данные на основе предположения о деградационной передаче цепи.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Даантинев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
2. G. S. Hammond, R. D. Bartlett, J. Polymer. Sci., 6, 617, 1951.

KINETICS OF THE INITIATED BENZOYL PEROXIDE POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE

I. M. Barkalov, A. A. Berlin, V. I. Goldanskii, Go Min-gao

Summary

The kinetic relations in the polymerization of phenylacetylene initiated by benzoyl peroxide as well as the kinetics of benzoyl peroxide degradation and the formation of benzoic acid in this monomer have been investigated. As in the case of radiation initiation the initial rate of the process has been found to be proportional to the first degree of the initiation rate. The anomalously high rate of benzoyl peroxide degradation in phenyl acetylene in comparison with the usual rate of monomolecular degradation is due to the bimolecular reaction of the monomer with the initiator. The activation energies of the over-all polymerization process and of the peroxide degradation coincide within the limits of experimental error. A possible explanation has been advanced for the observed relations in terms of the proposed degradational chain transfer.