

УДК 678.01:53+678.744

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

B. B. Mazurek, B. G. Gasan-zade, G. T. Nesterchuk

Коэффициент полимеризации (\bar{P}) при радикальной полимеризации определяется уравнением

$$1/\bar{P} = (1 + \lambda) k_3^{1/2} v_1^{1/2} / 2k_2[M] + k_4/k_2, \quad (1)$$

где k_2 , k_3 и k_4 — константы скоростей реакций роста, обрыва и передачи через мономер, v_1 — скорость инициирования, $[M]$ — концентрация мономера и λ — доля реакции диспропорционирования при реакции обрыва цепи.

Поскольку константы скорости могут быть представлены в виде $k_i = A_i e^{-E_i/RT}$, то после соответствующей подстановки уравнение (1) переходит в

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{(1 + \lambda)}{2} A_1 e^{(E_2 - \frac{1}{2}E_3)/RT} \cdot \frac{v_1^{1/2}}{[M]} + A_2 e^{-E_4/RT}. \quad (2)$$

Можно принять, что при фотополимеризации скорость инициирования не зависит от температуры и поэтому при одинаковой концентрации фотосенсибилизатора и мономера коэффициент полимеризации определяется величинами энергий активации и предэкспонентов частных констант скоростей. Барнетт, Мелвилл и Джордж [1], используя данные Диксон-Льюиса [2] и приняв $v_1 = 10^{-8}$ моль/л · сек, пришли к следующему уравнению для винилацетата:

$$1/\bar{P} = 0,935 \cdot 10^{-7} e^{2200/T} + 10^{-2} e^{-850/T}, \quad (3)$$

показав, что величина \bar{P}^{-1} проходит через минимум (а \bar{P} — через максимум) при $+14^\circ$.

Экспериментальные данные [1] показали качественное согласие с выведенной зависимостью. В частности, авторы обнаружили наличие максимума при $+6^\circ$, однако вычисленные по [3] молекулярные веса оказываются во много раз меньшими, чем экспериментально найденные.

Представлялось целесообразным провести специальное экспериментальное исследование для того, чтобы уточнить параметры, определяющие зависимость \bar{P} от температуры полимеризации, тем более, что литературные данные [3—7] о величинах констант, входящих в уравнение (2), противоречивы и не дают оснований для выбора надежных значений.

В настоящем исследовании изучалась кинетика фотополимеризации винилацетата. Полимеризацию проводили в массе, используя в качестве фотосенсибилизатора бензоин.

Экспериментальная часть

Винилацетат (ВА) сушили над CaH_2 и перегоняли на колонке эффективностью ~ 100 теоретических тарелок. Отбирали фракцию с т. кип. $72,0-72,5^\circ$. Перегнанный мономер дегазировали при охлаждении и подвергали фотохимической полимеризации (сensiбилизатор — бензоин) до конверсии $5-10\%$, после чего переконденсацией в вакууме (10^{-2} мм) переводили в мерник, а оттуда в дилатометры, которые отпаивали под вакуумом. После такой очистки индукционный период отсутствовал. УФ-спектр соответствовал давним Матезона [3].

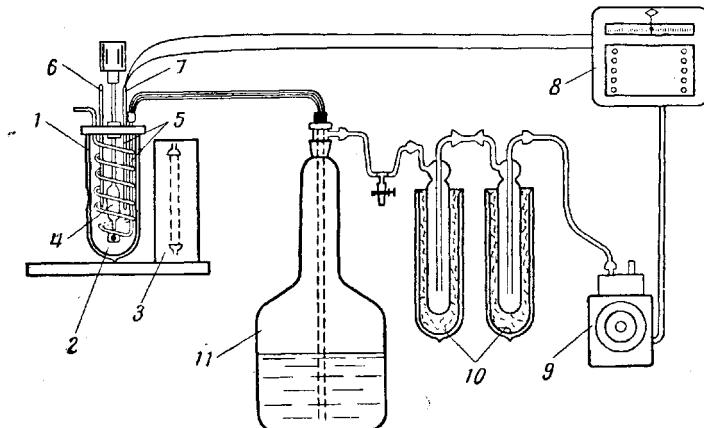


Рис. 1. Схема установки для низкотемпературной фотополимеризации:

1 — криостат (сосуд Дьюара); 2 — мешалка; 3 — лампа ПРК-2; 4 — дилатометр; 5 — змеевик; 6 — термометр; 7 — термопара; 8 — потенциометр; 9 — компрессор; 10 — ловушки для вымораживания влаги из воздуха; 11 — сосуд Дьюара с жидким азотом

В опытах с малыми количествами инициатора, для дозирования использовали раствор бензоина в этиловом спирте, который затем отгоняли в вакууме при охлаждении (-20°). Дилатометры с внешним диаметром $21,5 \text{ мм}$ и толщиной стенок 1 мм (стекло № 23) помещали в пятилитровый сосуд Дьюара с прозрачными стенками. Источником света служила лампа ПРК-2, находившаяся на расстоянии $16,5 \text{ см}$ от

Таблица 1

Фотополимеризация винилацетата в температурном интервале $-20-+25^\circ$

Концентрация бензоина, моль/л	-20°			0°			$+25^\circ$		
	$v \cdot 10^4$, моль/л·сек	$[n]_{25}$	\bar{P}	$v \cdot 10^4$, моль/л·сек	$[n]_{25}$	\bar{P}	$v \cdot 10^4$, моль/л·сек	$[n]_{25}$	\bar{P}
$5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	0,45	2,46	13840	0,97	1,86	8700
$5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	0,45	2,62	14270	0,92	1,97	9425
$5 \cdot 10^{-4}$	0,70	1,37	5460	1,45	1,72	7750	2,98	1,63	7142
$5 \cdot 10^{-4}$	0,70	1,28	5000	1,52	1,70	7580	—	—	—
$5,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	3,15	1,52	6452
$1 \cdot 10^{-3}$	1,01	1,12	4100	2,14	1,46	6060	3,80	1,39	5587
$1 \cdot 10^{-3}$	1,03	1,12	4100	2,33	1,42	5840	3,85	1,36	5430
$2 \cdot 10^{-3}$	1,33	0,97	3330	—	—	—	—	—	—
$2 \cdot 10^{-3}$	1,35	0,92	3080	—	—	—	—	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	1,80	0,72	2127	3,75	1,00	3410	5,62	0,86	3280
$5 \cdot 10^{-3}$	1,75	0,73	2170	3,70	1,02	3570	5,80	0,92	3080
$5 \cdot 10^{-2}$	3,10	0,34	705	4,00	0,45	1070	6,42	0,36	791
$5 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	—	6,00	0,40	902

дилатометра. В опытах при 25 и 40° термостатирование осуществляли при помощи ультратермостата с точностью $\pm 0,05^\circ$. Для опытов при низкой температуре в сосуд Дьюара заливали этиловый спирт и охлаждение создавали пропусканием через латунный змеевик жидкого азота. Поступление последнего регулировалось специальной

системой, состоящей из термопары, связанной с потенциометром, который включал и выключал компрессор, создающий давление для подачи азота в змеевик (рис. 1). Этим обеспечивалось поддерживание заданной температуры в интервале от 0 до -80° с точностью $\pm 1^\circ$. Дилатометры через определенные промежутки времени вынимали из термостатирующей ячейки, поменяли в ультратермостат при 25° , где выдерживали около получаса для проведения измерения объема, далее снова переносили в сосуд Дьюара, на этот раз затемненный. После выдерживания в течение 15 мин. для установления в дилатометре требуемой температуры облучение продолжали.

Специальными опытами было установлено, что в отсутствие фотосенсибилизатора полимеризация ВА в описываемых условиях не идет, поэтому опыты проводили без светофильтра. Полимеризацию вели до конверсии не выше 5–6 %. Для расчета конверсии использовали дающие для молярной контракции, приведенные Матезопом [3], и для контроля определяли весовой выход полимера. Серию опытов в температурном интервале $-80 - +40^\circ$ проводили в стеклянных ампулах (диаметр 28 мм). Скорость определяли по весу образующегося полимера. Концентрация бензоина была одинаковой ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Полимер выделяли выливанием разбавленного бензольного раствора в петролейный эфир и после повторного переосаждения высушивали в вакууме при $40 - 45^\circ$ в течение 5–6 суток. Вязкость определяли в ацетоне при 25° ; для вычисления молекулярного веса использовали зависимость $[\eta]_{25} = 2,14 \cdot 10^{-4} M^{0.68}$ [9]. Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2.

Обсуждение результатов

По данным табл. 1 был определен порядок реакции полимеризации по инициатору (рис. 2). В интервале концентраций инициатора $5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л он равен 0,5, но при более высоких концентрациях падает. В координатах $1 / P - v / [M]^2$ были получены кривые (рис. 3) с характерным перегибом, отвечающим той области концентраций инициатора,

Таблица 2
Фотополимеризация винилацетата в температурном интервале $-80 - +40^\circ$
($[I] = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Темпера- тура, $^\circ\text{C}$	$v \cdot 10^5$, моль/л·сек	$[\eta]_{25}$	P
-80	0,77	0,19	253
-60	2,11	0,20	274
-35	7,6	0,31	521
0	36,8	0,70	1720
25	76,5	0,82	2280
40,5	87,0	0,81	2240

Таблица 3
Значения относительных констант при различных температурах полимеризации

Температура, $^\circ\text{C}$	$k_4 / k_2 \cdot 10^4$	$(1+\lambda) / 2 \cdot k_3 / k_2^2$
-20	0,30	256
0	0,50	61
+25	0,90	22,5

в которой наблюдается изменение порядка реакции. Причинами отмеченных отклонений могут быть вырожденная передача на инициатор, а также эффект сильного поглощения света при повышенных концентрациях инициатора. Обе возможности будут кратко обсуждены далее.

По прямолинейным участкам кривых (рис. 3) были найдены значения k_4 / k_2 и $(1 + \lambda) / 2 \cdot (k_3 / k_2^2)$ при температурах $-20, 0$ и $+25^\circ$ (табл. 3).

По этим данным с использованием соответствующих кривых Аррениуса (рис. 4) * были определены кажущиеся энергии активации и предэкспоненты (A) следующих относительных констант: k_4 / k_2 и $((1 + \lambda) / 2)^{1/2} \cdot (k_3^{1/2} / k_2)$, оказавшиеся равными: $1/E_3 - E_2 = -4250$ кал/моль, $A_1 = 3,69 \cdot 10^{-3}$ (моль · сек/л), $(E_4 - E_2) = 3660$ кал/моль, $A_2 = 4,46 \cdot 10^{-2}$.

В уравнение (1) следует подставить величину $(1 + \lambda) \cdot (k_3^{1/2} / k_2)$ как функцию от температуры, в то время как нами была определена величина, содержащая $((1 + \lambda) / 2)^{1/2}$. Ввиду того, что в литературе нет данных о температурном ходе величины λ (известно лишь, что при 60 и 90°

* На рис. 4 для сравнения приведены данные Шульца [11] и Мацумото [5] — точки, относящиеся к 60° ($1/T = 3,0 \cdot 10^{-3}$).

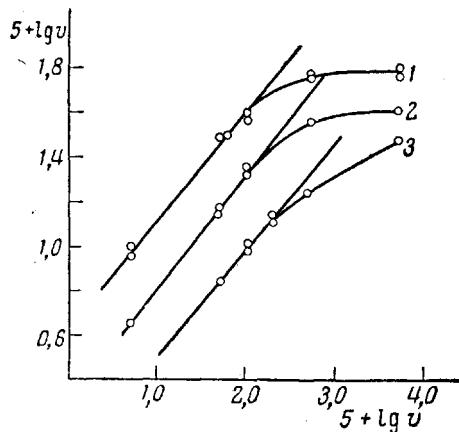


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора.

Температура полимеризации, °С: 1 — 25; 2 — 0; 3 — —20

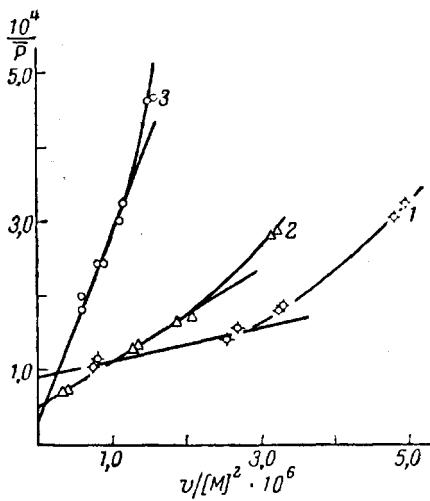
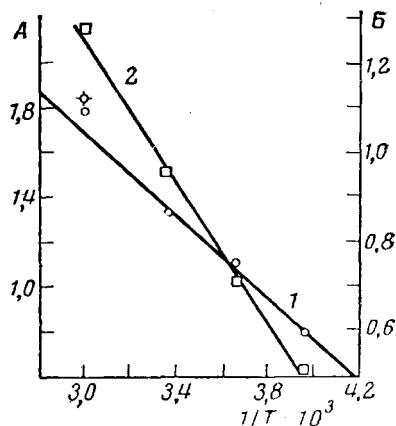


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $1/\bar{P}$ от скорости полимеризации.

Температура полимеризации, °С: 1 — 25; 2 — 0; 3 — —20

Рис. 4. Кривые Аррениуса для относительных констант:
1 — $(i/j) \cdot (k_2/k_3)^{1/2}$; 2 — C_M ; $j = ((1 + \lambda)/2)^{1/2}$. По левой оси ординат: 2 + $\lg(i/j) \cdot (k_2/k_3)^{1/2}$ (A); по правой: 5 + $\lg C_M$ (B)



обрыв идет преимущественно через диспропорционирование [8—10]), мы пошли на приближение, приняв $(1 + \lambda)/2 \approx ((1 + \lambda)/2)^{1/2}$, что может внести максимальную погрешность при определении величины кинетического члена уравнения (1) в 40% (при $\lambda = 0$). Сделав подстановку полученных величин в уравнение (1) и приняв, что концентрация мономера в массе постоянна при разных температурах и равна 10,8 моль/л, приходим к следующему выражению для зависимости \bar{P} ВА от температуры полимеризации:

$$1/\bar{P} = 3,42 \cdot 10^{-4} v_1^{1/2} e^{4250/RT} + 4,46 \cdot 10^{-2} e^{-3660/RT}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что коэффициент полимеризации при $v_1 = \text{const}$ проходит через максимум. Положение его может быть вычис-

лено по уравнению

$$T_M = \frac{(E_4 - E_2) + \left(E_2 - \frac{1}{2} E_3 \right)}{2,3R \lg \frac{A_2(E_4 - E_2)[M]}{A_1(E_2 - \frac{1}{2} E_3)} - 2,3R \lg v_1}, \quad (5)$$

которое выводится из (2) дифференцированием по T и приравниванием первой производной нулю. В A_1 включен множитель, учитывающий характер обрыва.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные и кривые, вычисленные по уравнению (4). Отклонения отдельных точек, по-видимому, следуют отнести за счет допущенного приближения. Нижняя кривая рис. 5

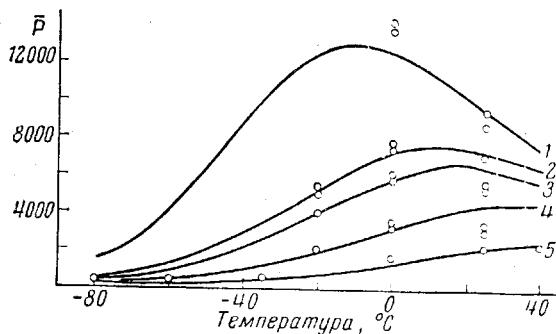


Рис. 5. Зависимость коэффициента полимеризации от температуры полимеризации при разных скоростях инициирования.

Скорости инициирования (моль/л. сек): 1 — 10^{-9} ; 2 — 10^{-8} ; 3 — $5 \cdot 10^{-8}$; 4 — 10^{-7} ; 5 — $5 \cdot 10^{-7}$

показывает, что уравнение (4), выведенное по данным, полученным в температурном интервале $-20 - +25^\circ$, может быть распространено и на более широкую температурную область.

В заключение остановимся на упоминавшемся ранее изменении порядка реакции по инициатору и возможных объяснениях этого явления. Исходя из предположения о вырожденной передаче на инициатор, можно вывести следующую зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора (k_5 — константа скорости передачи через инициатор, $[I]$ — концентрация инициатора) *

$$v = \frac{k_2 k_5}{k_3} [I] [M] \left\{ \sqrt{1 + \frac{2k_1 k_2}{k_5^2 [I]}} - 1 \right\}, \quad (6)$$

которая при низких концентрациях инициатора приводит к уравнению обычного вида

$$v = \sqrt{2} k_2 k_1^{1/2} [I]^{1/2} [M] / k_3^{1/2}, \quad (6a)$$

а при высоких (когда второй член под радикалом равен или меньше единицы) переходит в

$$v = k_1 k_2 [M] / k_5, \quad (6b)$$

что отвечает нулевому порядку по инициатору.

* При выводе уравнения (6) принималось, что образующиеся в результате передачи цепи малоактивные радикалы инициатора не способны к реинициированию и обрываются при взаимодействии с растущими радикалами.

Преобразованием уравнения (6) можно получить уравнение вида

$$v^2 / [I] = A - Bv \quad (7)$$

где A и B — постоянные величины. При откладывании экспериментальных значений в координатах ($v^2 / [I]$) — v линейная зависимость не соблюдается, отклонения указывают на более быстрое падение скорости, чем это следует по (6). Отметим также, что вычисление константы передачи через бензоин по нашим экспериментальным данным приводит к величине 0,21 при 25° , которая существенно отличается от приведенной в литературе (0,08 при 60° [7]). Поэтому мы полагаем, что главной причиной изменения скорости и порядка реакции является не передача через бензоин, а сильное поглощение света при повышенных концентрациях инициатора. Это приводит к тому, что процесс распада инициатора протекает в передних слоях мономера, где поглощается основная часть падающего света.

Выводы

1. На основании кинетических данных о фотополимеризации в системе винилацетат — бензоин, в интервале температур -20 — $+25^\circ$ определены параметры уравнения, выражающего зависимость коэффициента полимеризации от температуры полимеризации.

2. Показано, что полученное уравнение находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными в интервале температур -80 — $+40^\circ$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Burnett, M. H. George, H. W. Melville, J. Polymer Sci., 16, 31, 1955.
2. C. Dixon-Lewis, Proc. Roy. Soc., A198, 510, 1949.
3. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. R. Revilacqua, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2610, 1949.
4. W. J. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A230, 429, 1955.
5. M. Matsumoto, J. Ukida, G. Takayama, T. Eguchi, K. Mukumoto, K. Imai, Y. Kazusa, M. Maeda, Makromolek. Chem., 32, 13, 1959.
6. G. V. Schulz, D. J. Stein, Makromolek. Chem., 52, 1, 1962.
7. J. T. Clarke, R. O. Howard, W. H. Stockmayer, Makromolek. Chem., 44—46, 427, 1961.
8. W. R. Moore, M. Murphy, J. Polymer Sci., 56, 519, 1962.
9. B. Funt, W. Pasika, Canad. J. Chem., 38, 1865, 1960.
10. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Nature, 176, 78, 1955.
11. G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé, J. Phys. Chem., 27, 1, 1961.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE DEGREE OF VINYL ACETATE POLYMERIZATION

V. V. Mazurek, V. G. Gasan-zade, G. T. Nesterchuk

Summary

The kinetics of the bulk photopolymerization of vinyl acetate with a benzoin photosensitizer have been investigated over the temperature range -20 to $+25^\circ$. The transfer constants through the monomer at -20 , 0 and $+25^\circ$ have been determined to be 0.3, 0.5 and $0.9 \cdot 10^{-4}$ respectively, and the relative constants $(1 + \lambda/2) \cdot (k^3/k_2^2)$ to be 256, 61 and 22.5. On the basis of these values the following dependence has been derived of the degree of polymerization (P) of vinyl acetate on the temperature and initiation rate v_i :

$$1/P = 3.42 \cdot 10^{-4} v_i^{1/2} e^{4250/RT} + 4.46 \cdot 10^{-2} e^{-3660/RT}.$$

This dependence is in satisfactory agreement with the experimental data for polymerization temperatures ranging from -80° to $+40^\circ$.