

УДК 66.095.26+678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛАЦЕТАТА. I *

Т. А. Бережных-Фёльдеш, Ф. Тюдёш

Основной трудностью при полимеризации винилацетата (ВА) является плохая воспроизводимость скорости полимеризации. В ходе более ранних исследований наблюдали, как правило, индукционный период, вызываемый загрязнениями ингибирующего характера [1] и следами кислорода [2]. Из постоянных загрязнений мономера важным является в первую очередь ацетальдегид, который сам по себе является эффективным соединением, но еще более эффективными являются образующиеся из него при длительном стоянии мономера перекиси [3]. Следовательно, неудивительным является тот факт, что очищенные различными способами образцы мономера могут иметь сильно отличающиеся УФ-спектры [4, 5].

В последние время было разработано несколько более эффективных методов очистки ВА (например, Багдасарьян [6, 7], Метесон [4], Матсумото [8], Шульц [9]). Эти методы, как правило, основаны на удалении кислорода в глубоком вакууме. Эти методы требуют применения относительно сложной аппаратуры и для приготовления одного образца требует-ся очень продолжительное время.

Несколько лет тому назад нам удалось разработать относительно простой и быстрый метод для исследования кинетики ингибиции полимеризации ВА. Об этом методе мы и сообщаем ниже.

Экспериментальная часть

Используемый в качестве инициатора динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали переосаждением промыщенного продукта из хлороформенного раствора этиловым эфиром. Эту операцию повторяли четыре раза.

Для опытов использовали мономер фирмы Light, из которого ингибитор удаляли многократным встряхиванием с 10%-ным раствором едкого натра. После этого мономер промывали дистиллированной водой и сушили над хлористым кальцием. Ректификацию мономера проводили на колонке, имеющей 60 теоретических тарелок. Для предотвращения полимеризации в куб колонки добавляли *n*-пирозодиметиланилин. Для опытов использовали главную фракцию, кипящую при 71,8–72,1°, n_D^{20} 1,3980.

Используемые для полимеризации дилатометры заполняли на специально сконструированной для этой цели вакуумной установке (рис. 1). В колбу 1 внесли 300 мл мономера, который содержал ДАК в концентрации 10^{-2} моль/л. Этую систему через трубку 2 и капилляр 3 заполняли очищенным азотом, а затем эвакуировали. Последнюю операцию повторяли 3–4 раза. Затем колбу 1 нагревали на водяной бане при 50° полтора — два часа. Во время этой предварительной полимеризации исчезают последние следы находящегося в системе кислорода. Предварительную полимеризацию прекращали тогда, когда процесс начинал переходить в точку теплового взрыва, что выявлялось звукениванием системы, содержащей приблизительно 15–20% полимера. Для прекращения полимеризации колбу охлаждали смесью сухого льда и ацетона. После этого давление азота в системе регулировали таким образом, чтобы мономер перегонялся при 40° С. Для предотвращения попадания из колбы 1 в холодильник капель мономера, содержащих инициатор, пары

* IX сообщение из серии «Кинетика радикальной полимеризации».

мономера пропускали через ректификационную колонку 4 высотой 12 см. После заполнения дилатометров перегонку прекращали увеличением давления азота; внутреннее давление регулировали так, чтобы оно было немного ниже атмосферного. Дилатометры запаивали и до начала полимеризации хранили при -20° . Поли-

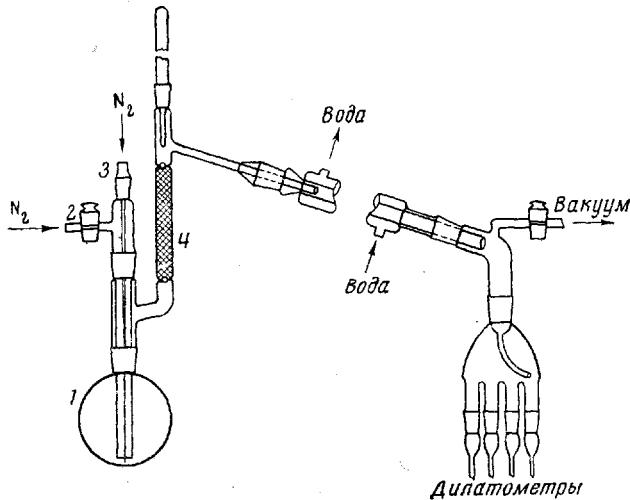


Рис. 1. Установка для заполнения дилатометров

меризацию проводили в скопструированным паком для этой цели термостате. Колебания температуры (по показаниям термометра Бекмана) не превышали $\pm 0,005^{\circ}$.

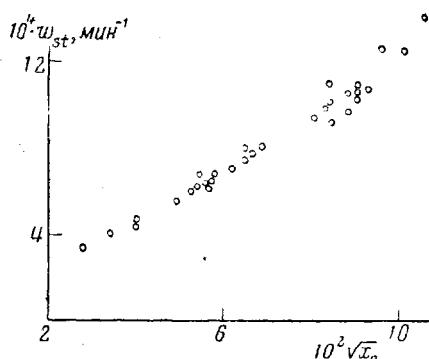
Конверсию рассчитывали из периодически отсчитываемого уменьшения объема. Величину дилатометрического коэффициента рассчитывали по уравнению: $D = -4,81 - 1,22 \cdot 10^{-2} T$, где T — температура полимеризации в $^{\circ}\text{C}$ [10].

Кинетическая часть

Инициированная полимеризация винилацетата. Скорость полимеризации определяли на основе известной зависимости

$$w_{st} = \frac{d}{dt} \log \frac{m_0}{m} = \frac{k \sqrt{x_0}}{2,303} \quad (1)$$

графическим дифференцированием кривых $\log m_0 / m = f(t)$. Полученные таким путем величины w_{st} , изображенные в зависимости от $\sqrt{x_0}$, показаны



на рис. 2. Как видно из рисунка, эта зависимость не является строго линейной, поскольку наблюдается положительное отклонение в сторону больших концентраций инициатора. Такое отклонение может быть объяснено двумя причинами: 1) порядок скорости полимеризации относительно инициатора больше $1/2$ (что может быть вызвано загрязнениями замедляющего действия; 2) как нами ранее было показано, в условиях, при которых обычно проводятся кинетические измерения, имеет место эффект перегрева, так как освобождающаяся теплота полимеризации с конечной скоростью передается внешней среде. В типичных

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от квадратного корня из концентрации инициатора при 50°

условиях величина перегрева бывает порядка $0,2-4^{\circ}$, что вызывает 2-40%-ное увеличение скорости.

В условиях используемого нами режима очистки вряд ли могут оставаться в мономере примеси в заметном количестве (в первую очередь, вследствие весьма эффективной ректификации). С другой стороны, изменение разных параметров режима очистки (например, увеличение флегмового числа) не приводит к изменению величины скорости полимеризации. Далее, полученная при ректификации главная фракция оказалась, согласно газо-хроматографическим исследованиям, единственным веществом, не содержащим никаких загрязнений. Следовательно, причину этих отклонений остается искать в стационарном перегреве системы.

Влияние перегрева мы пришли в расчет следующим образом: если мы напишем константу скорости при помощи уравнения Аррениуса

$$k_0 = A \exp(-E / RT_0), \quad (2)$$

где T_0 — температура термостата, и если перегрев обозначим через ΔT , то для константы скорости можно написать следующее выражение:

$$k = A \exp\{-E / R(T_0 + \Delta T)\}. \quad (3)$$

Решением этих двух уравнений получаем:

$$k / k_0 = \exp\left\{-E / R\left(\frac{1}{T_0 + \Delta T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} = w_{st} / w_{st,0}. \quad (4)$$

Для не слишком больших величин ΔT уравнение (4) можно использовать в следующей приближенной форме:

$$w_{st} / w_{st,0} \cong 1 + \frac{1}{RT_0^2} \Delta T. \quad (5)$$

Величину перегрева, как нами было показано раньше [11], можно рассчитать из следующего выражения:

$$\Delta T = \frac{-\Delta H}{c_p} \frac{w_{st}}{a}, \quad (6)$$

Таблица 1

Полимеризация ВА при 50°

$x_0 \cdot 10^8$, моль/л	$w_{st} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	$w_{st,0} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	ΔT , °C	$k_0 \cdot 10^8$, л ^{1/2} ·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	$x_0 \cdot 10^8$, моль/л	$w_{st} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	$w_{st,0} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	ΔT , °C	$k_0 \cdot 10^8$, л ^{1/2} ·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
0,771	3,42	3,29	0,426	2,72	4,37	7,82	7,14	0,970	2,49
1,17	4,01	3,83	0,498	2,59	4,63	8,10	7,39	1,002	2,50
1,46	4,40	4,24	0,546	2,44	6,52	9,36	8,41	1,162	2,32
1,61	4,63	4,39	0,575	2,52	6,82	10,04	8,96	1,247	2,50
2,37	5,61	5,25	0,695	2,39	6,93	10,22	9,09	1,280	2,51
2,74	6,03	5,61	0,749	2,41	6,97	9,25	8,29	1,148	2,38
2,91	6,21	5,79	0,771	2,47	7,00	11,10	9,78	1,380	2,69
2,98	6,75	6,24	0,839	2,63	7,52	9,78	8,75	1,215	2,32
3,00	7,17	6,60	0,891	2,68	7,79	9,77	8,74	1,213	2,31
3,09	6,40	5,90	0,794	2,44	7,79	10,61	9,41	1,319	2,46
3,13	6,23	5,80	0,773	2,38	8,10	10,39	9,22	1,331	2,36
3,21	6,53	6,06	0,810	2,47	8,10	10,67	9,45	1,325	2,41
3,24	6,81	6,28	0,845	2,50	8,52	10,45	9,27	1,309	2,31
3,80	7,11	6,54	0,881	2,44	8,56	10,76	9,52	1,336	2,37
3,84	8,02	7,32	0,995	2,72	9,30	12,75	11,05	1,583	2,64
3,86	8,61	7,80	1,070	2,89	10,08	12,62	10,95	1,569	2,51
4,14	8,03	7,33	0,996	2,62	11,01	14,10	12,06	1,750	2,64
4,19	7,45	6,84	0,925	2,43					

Среднее 2,50

Таблица 2

Полимеризация ВА при 20°

$x_0 \cdot 10^4$, моль/л	$w_{st} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	$w_{st,0} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	ΔT , °C	$k_0 \cdot 10^4$, $\lambda^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \times$ мин ⁻¹
2,65	1,41	1,38	0,175	6,18
2,74	1,31	1,28	0,163	5,65
2,95	1,28	1,25	0,159	5,53
3,51	1,59	1,55	0,197	6,04
4,15	1,70	1,66	0,211	5,93
4,25	1,58	1,55	0,197	5,45
Среднее				5,80

Таблица 3

Полимеризация ВА при 30°

$x_0 \cdot 10^4$, моль/л	$w_{st} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	$w_{st,0} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	ΔT , °C	$k_0 \cdot 10^3$, $\lambda^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \times$ мин ⁻¹
4,26	1,71	1,67	0,213	1,86
4,27	1,70	1,66	0,211	1,85
7,16	2,27	2,20	0,282	1,90
8,10	2,24	2,17	0,278	1,76
8,71	2,56	2,47	0,317	1,93
11,67	3,20	3,06	0,397	2,06
Среднее				1,89

Таблица 4

Полимеризация ВА при 40°

$x_0 \cdot 10^4$, моль/л	$w_{st} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	$w_{st,0} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	ΔT , °C	$k_0 \cdot 10^3$, $\lambda^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \times$ мин ⁻¹
0,907	2,86	2,73	0,355	6,67
1,21	3,06	2,95	0,380	6,18
1,64	3,70	3,53	0,460	6,35
2,05	3,93	3,73	0,488	5,91
2,85	5,14	4,82	0,638	6,57
4,94	7,86	7,06	1,085	7,30
6,20	9,34	8,29	1,222	7,66
Среднее				6,66

где ΔH — теплота полимеризации, c_p — молярная теплоемкость мономера и a — константа, характеризующая скорость теплопередачи (так называемый темп нагревания). Для расчетов были приняты следующие значения величин: $\Delta H = 21,3$ ккал/моль [12], $c_p = 39,5$ кал/моль·град (из-за отсутствия данных для ВА расчеты проводили с теплоемкостью для этил-ацетата). В наших опытах, где измерения проводились в дилатометрах емкостью 20—25 мл, величина a была принята равной $a \cong 1$ мин⁻¹; в случае же литературных данных (где измерения проводились в дилатометрах емкостью 10—15 мл) расчеты проводили с величиной $a = 1,5$ мин⁻¹.

Таблица 5
Полимеризация ВА при 60°

$x_0 \cdot 10^4$, моль/л	$w_{st} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	$w_{st,0} \cdot 10^4$, мин ⁻¹	ΔT , °C	$k_0 \cdot 10^2$, $\lambda^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \times$ мин ⁻¹
1,12	3,62	3,39	0,573	8,56
6,20	8,39	7,55	1,042	7,16
11,09	12,47	10,92	1,549	7,56
21,49	19,83	16,18	2,453	8,04
30,34	24,82	19,37	3,083	8,09
32,07	26,70	20,49	3,316	8,33
44,97	30,48	22,68	3,785	7,78
Среднее				7,93

В табл. 1 собраны данные опытов, проведенных при 50°, здесь находятся также и величины k_0 , рассчитанные с учетом перегрева.

Из таблицы хорошо видно, что величины k_0 в большом интервале концентраций инициатора не показывают никакого хода, т. е. отклонение, показанное на рис. 2, в полной мере обуславливается перегревом. По дан-

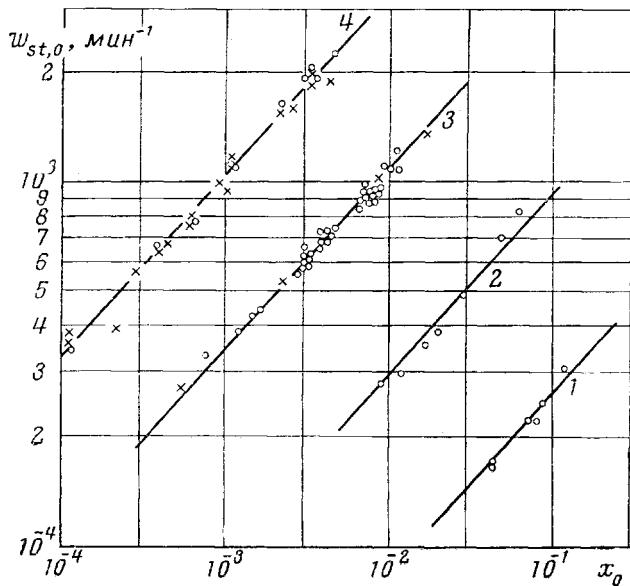


Рис. 3. Зависимость исправленной скорости полимеризации от концентрации инициатора при различных температурах:

1 — 30°, 2 — 40°, 3 — 50°, 4 — 60°

ным таблицы, среднее значение $k_0 = 2,50 \cdot 10^{-2} \lambda^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$, а средняя квадратичная ошибка измерений составляет $6,46 \cdot 10^{-4} (\pm 2,6\%)$.

Данные измерений, проведенных при 20, 30, 40 и 60°, а также рассчитанные на их основе константы приведены соответственно в табл. 2—5.

Так как при этих температурах нами было проведено меньшее количество измерений, то в этих случаях мы не проводили статистического расчета ошибок.

Величины $w_{st,0}$ изображены на рис. 3 в зависимости от концентрации инициатора в системе логарифмических координат.

Прямые были проведены соответственно теоретическому углу наклона, равному $1/2$. Экспериментальные данные хорошо согласуются с прямыми, проведенными согласно теоретическому углу наклона. На этот же график нанесены данные Шульца для 60° [9] и Багдасарьяна для 50° [6] с поправкой на перегрев. Данные трех рядов исследований довольно хорошо согласуются друг с другом. Величины k_0 , определенные при различных температурах, изображены соответственно уравнению Аррениуса на рис. 4.

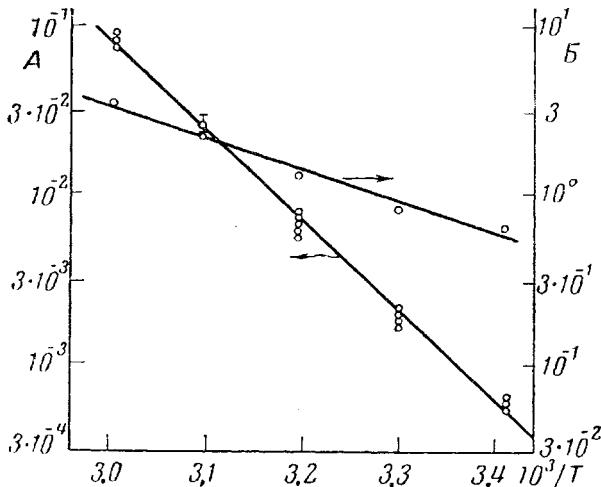


Рис. 4. Аррениусовская зависимость найденных констант скорости реакции
 $A = k_0, \text{ а}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$; $B = k_2/k_4, \text{ а}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$

Суммарная энергия активации полимеризации на основании графика

$$E = E_2 + 1/2(E_1 - E_4) = 23,6 \pm 0,8 \text{ ккал/моль.}$$

Рассмотренные здесь данные подробно обсуждаются в нашем последующем сообщении [13].

Выражаем благодарность Энгельхардт Йожефу за газо-хроматографический анализ, а также Вари Марии за помощь, оказанную в проведении экспериментов.

Выводы

Разработан довольно простой и быстрый экспериментальный метод, при помощи которого можно достигнуть хорошей воспроизводимости при полимеризации винилацетата. Установлено, что наблюдающиеся небольшие отклонения в зависимости от скорости полимеризации от концентрации инициатора связаны со стационарным перегревом системы. Определена суммарная константа скорости полимеризации в интервале температур от 20 до 60° .

Центральный научно-исследовательский
институт химии АН Венгрии,
Будапешт

Поступила в редакцию
8 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Nozaki, P. D. Bertlett, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2377, 1949.
2. P. W. Allen, J. Polymer Sci., 17, 156, 1955.
3. A. C. Gutherford, G. Gee, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., 17, 170, 1939.
4. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2610, 1949.

5. W. J. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A225, 330, 1954.
 6. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
 7. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 1319, 1958.
 8. M. Matsumoto, J. Ukida, G. Takayama, T. Eguchi, K. Mukumoto, K. Imai, Y. Kazusa, M. Maeda, Makromolek. Chem., 32, 13, 1959.
 9. G. V. Schulz, D. I. Stein, Makromolek. Chem., 52, 1, 1962.
 10. Д. Харди, Диссертация, Ленинград, 1953.
 11. F. Tüdös, K. Gál, Magyar Kém. folyóirat, 64, 270, 1958.
 12. L. K. J. Tong, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2245, 1947.
 13. Т. А. Бережных-Фельдеш, Ф. Тюдёш, Высокомолек. соед., 6, 1529, 1964.
-

INITIATED POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE. I

T. A. Bereznich-Foldes, F. Tüdös

Summary

A comparatively simple and rapid method giving good reproducibility has been elaborated for investigating the kinetics of inhibited polymerization of vinyl acetate. Slight discrepancies in the concentration dependence of the polymerization rate have been traced to a stationary overheating of the system. The over-all rate constant of polymerization has been determined over the temperature range 20 to 60°.