

УДК 66.095.26+678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ВИНИЛАЦЕТАТА. II \*

Т. А. Бережных-Фёльдеш, Ф. Тюдёш

В случае тех мономеров, где реакция передачи цепи через мономер является значительной, как, например, в случае винилацетата [1], единственным наиболее удобным и точным методом определения скорости инициирования в сущности является метод ингибиравания (см., например [2, 13]). В качестве ингибиторов использовались соединения, легко реагирующие со свободными радикалами, как, например, хиноны [3], ароматические нитросоединения и др. Принципиальной проблемой, однако, является то, что заранее не известна стехиометрия реакции свободного радикала с ингибитором, точнее, о стехиометрии этой реакции мы можем только предполагать. Для устранения этой трудности в отдельных случаях использовали в качестве ингибиторов стабильные свободные радикалы, ибо в данном случае не может быть сомнений в том, что величина стехиометрического коэффициента последних равна единице, поскольку реакция ингибиравания может состоять лишь из единственной элементарной реакции рекомбинации. К стабильным свободным радикалам, применяемым в качестве ингибиторов, мы должны предъявлять следующие требования: 1) радикал должен обладать достаточной стабильностью в условиях реакции; 2) радикал должен реагировать только с растущим макрорадикалом и не должен вступать ни в какие другие побочные реакции; 3) продукт взаимодействия ингибитора с макрорадикалом не должен влиять на дальнейший ход полимеризации.

Судя по некоторым результатам исследований такого характера, в случае винилацетата не соблюдается условие 3). Так, Бартлетт и Кварт [4] пробовали определить скорость инициирования при полимеризации ВА, инициированной перекисью бензоила, при помощи дифенилникрилгидразила (ДФНГ). Никрильная группа ДФНГ, однако, вызывает чрезвычайно сильное вторичное ингибиравание, что в значительной степени затрудняет точную оценку полимеризационно-кинетических кривых. Такой же результат был получен Багдасарьяном [5].

В данной статье мы сообщаем об определении скорости инициирования при помощи радикала Бенфильда.

Экспериментальная часть

Метод проведения экспериментов и очистка применяемого в качестве инициатора дипицтрила азоизомасляной кислоты (ДАК) подробно рассмотрены в предыдущем сообщении [18]. В качестве ингибиторов мы использовали ДФДГ и радикал Бенфильда. Эти соединения синтезировали и очищали по методу, сообщенному нами ранее [6, 7].

\* XI сообщение из серии «Кинетика радикальной полимеризации».

## Кинетическая часть

Определение скорости инициирования. Для уменьшения эффекта сильного вторичного ингибирирования, наблюдаемого в случае ДФПГ, были сделаны попытки определить скорость инициирования при помощи дифенил(динитрофенил) гидразила (ДФДГ), так как последний

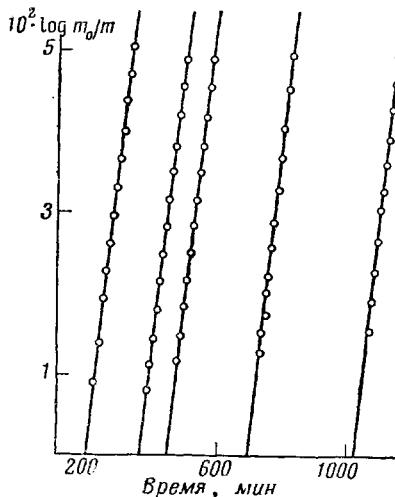


Рис. 1

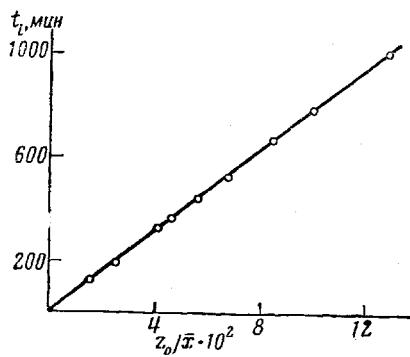


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации винилацетата, ингибиранной радикалом Бенфильда

Рис. 2. Зависимость продолжительности периода ингибирирования от концентрации ингибитора

давал хорошие результаты в случае стирола [6]. Однако, на основании полученных кинетических кривых можно было установить, что даже и в этом случае, когда ингибитор содержит две нитрогруппы, имеет место значительное вторичное ингибирирование. Таким образом, из кривых нельзя

Таблица 1  
Ингибирирование полимеризации ВА

$x_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$z_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$t_i$ , мин	$2k_1 f \cdot 10^4$ , мин <sup>-1</sup>	$k_0 \cdot 10^2$ , $\text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$
1,24	1,84	122	1,19	2,46
1,18	2,91	195	1,29	2,39
1,29	5,16	328	1,24	2,51
1,19	5,31	363	1,26	2,32
1,18	6,43	445	1,23	2,60
1,22	7,84	533	1,25	2,34
1,29	10,31	682	1,23	2,50
1,23	11,53	791	1,26	2,48
1,14	13,74	1009	1,28	2,51
Среднее			1,25	2,46

было определить тот момент времени, до которого ингибитор реагирует как свободный радикал, т. е. действительную длину периода ингибирирования. Именно поэтому эти данные мы не используем для точных расчетов.

Для измерения скорости инициирования в случае стирола отличные результаты были получены при помощи радикала Бенфильда (6).

Именно поэтому мы использовали последний для определения скорости инициирования в случае ВА. Несколько типичных кинетических кривых дано на рис. 1.

В ходе опытов во время периода ингибиования полимеризация практически не наблюдается и после израсходования ингибитора она сразу начинает идти с нормальной скоростью. Данные опытов по ингибированию собраны в табл. 1.

Константу скорости инициирования рассчитали по уравнению:

$$2k_1f = z_0 / t_i \bar{x},$$

где  $\bar{x}$  — средняя концентрация инициатора в течение периода ингибирования [8].

В этом случае, в отличие от полимеризации стирола, побочный процесс не наблюдается. (Под побочным процессом мы подразумеваем непосредственную реакцию стабильного свободного радикала с мономером). Отсутствие этой реакции доказывается полной линейностью зависимости  $t_i = f(z_0 / \bar{x})$  (см. рис. 2).

В табл. 1 находятся также величины  $2k_1f$ , рассчитанные из отдельных опытов. Полученные из этих экспериментов величины  $k_0$  хорошо согласуются с данными, полученными из опытов, проведенных без ингибитора [18]. Отсюда вытекает, что образующиеся из радикала Бенфильда продукты реакции, даже в случае такого чрезвычайно чувствительного мономера, как ВА, не вызывают эффекта вторичного ингибирования.

### Обсуждение результатов

Из найденной величины  $2k_1f$  при знании константы скорости диссоциации можно рассчитать величину эффективности инициирования ( $f$ ). Многие исследователи изучали кинетику распада ДАК и пришли к тому выводу, что скорость диссоциации и энергия активации в сущности не зависят от природы растворителя. Согласно более новым измерениям Хенричи-Оливе [9] величина  $k_1$  несколько изменяется в зависимости от раствори-

Таблица 2  
Характеристика полимеризации ВА

Темпера- тура, °С	$2k_1f \cdot 10^6$ , мин <sup>-1</sup>	$k_0 \cdot 10^3$ , $\text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot$ мин <sup>-1</sup>	$k_2 / \sqrt{k_4}$ , $\text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot$ мин <sup>-1/2</sup>	$k_2 / \sqrt{k_4}$ , $\text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot$ мин <sup>-1/2</sup>
20	0,935	0,580	0,603	
30	5,26	1,89	0,824	
40	26,9	6,66	1,28	{ 1,86 [11]
50	125	25,0	2,24	{ 2,37 [5] 2,21 [12]
60	552	79,3	3,37	2,32—2,56 [13]

теля, однако это изменение не больше одного двойного фактора. В дальнейших расчетах, принимая уравнение Van Гука и Тобольского [10]

$$k_1 = 1,58 \cdot 10^{15} \exp(-30800 / RT) \text{ сек}^{-1},$$

мы получаем, что  $f = 0,44$ . Интересно, что эта величина значительно меньше, чем в случае стирола [6] или метилметакрилата ( $f = 0,62$ ). Такой порядок аналогичен порядку реакционной способности мономеров. Однако этому вряд ли стоит придавать какое-либо значение. Так как величина  $f$ , согласно имеющимся до настоящего времени исследованиям, не зависит от температуры, то при помощи этой величины, зная  $k_1$ , можно рассчитать величину  $2k_1f$  для нужной температуры.

С другой стороны, зная  $k_0$  и  $2k_1f$ , можно рассчитать отношение  $k_2 / \sqrt{k_4}$ , важное с точки зрения характеристики полимеризации. Поступая согласно высказанныму, мы приходим к константам, приведенным в табл. 2.

Зависимость отношения  $k_2 / \sqrt{k_4}$  от температуры показана также на рис. 4 сообщения [18]. Данные могут быть описаны следующим уравнением Аррениуса:

$$k_2 / \sqrt{k_4} = 7,46 \cdot 10^5 \exp(-8200 / RT) \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \text{ мин}^{-1/2}.$$

В табл. 2 приведено также несколько значений из литературы, два из которых [11, 13] значительно отличаются от величины, полученной нами. Причиной последнего является, вероятно, то, что использованная для расчета скорость инициирования (вследствие неточности метода определения) является настолько же неточной.

Из найденной в предыдущем сообщении [18] величины  $E_2 - E_4 / 2$  мы могли бы рассчитать энергию активации роста цепи, если бы знали величину  $E_4$ . Несколько из относящихся сюда литературных данных, однако, сильно отличаются друг от друга; согласно исследованиям нескольких авторов,  $E_4 = 0$  [13, 14], а по данным Мечесона и сотрудников,  $E_4 = 5,2 \text{ ккал/моль}$ . Уолинг считает наиболее вероятной величину  $E_4 = 3,2 \text{ ккал/моль}$  [15]. Совершенно понятно, что точно такой же неопределенной величиной является  $E_2$ ; отдельные авторы дают величины  $E_2$ , равные  $3,2 - 7,3 \text{ ккал/моль}$  [13—15].

По-видимому, главной причиной такой неопределенности (если не принимать во внимание рассмотренную выше проблему воспроизведимости) является то, что энергию активации отдельных элементарных процессов пытались определить из температурной зависимости так называемых абсолютных констант скоростей, измеренных в сравнительно узком интервале температур. Однако абсолютные константы скорости, найденные различными авторами, различаются друг от друга на полпорядка при одной и той же температуре. Лучшего совпадения трудно ожидать, так как наиболее часто применяемый для определения абсолютных констант скоростей метод вращающегося сектора является очень чувствительным к ошибкам опыта.

Ввиду сказанного выше кажется целесообразным попытаться решить задачу другим путем. На основе расчетов и экспериментальных исследований, проведенных в недавнем прошлом Алленом и Патриком [16], а также Нортоном и сотрудниками [17], кажется, что в реакции обрыва полимерных радикалов ступеню, определяющей скорость, является сегментальная диффузия. Из кинетики газовых реакций известно, что бимолекулярная рекомбинация радикалов не требует энергии активации. В реакциях же обрыва полимеризационных процессов находили, как правило, значительную энергию активации [13—15]. Следовательно, наиболее правильным было бы эти величины энергии активации отнести не к химическому процессу, т. е. предположить, что  $E_4 = E_D$ , где  $E_D$  — энергия активации сегментальной диффузии полимерного радикала. Для определения энергии активации диффузии нет необходимости в измерениях скорости диффузии. Между константой диффузии и внутренним трением жидкостей имеет место пропорциональность  $D \sim T / \eta$ ; следовательно, определенную из зависимости  $\log(T / \eta) = f(1/T)$  энергию активации мы можем принять равной  $E_D$ . Эта величина в случае ВА в интервале температур  $20 - 60^\circ$  составляет  $2,4 \text{ ккал/моль}$ . Если мы проводим расчет, принимая эту величину, то

$$E_2 = 9,4 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}.$$

Учитывая ошибки, можно прийти к тому заключению, что энергия активации реакции роста цепи может быть ближе к нижнему пределу дан-

ногого интервала. Эта величина является несколько более высокой, чем имеющиеся до настоящего времени литературные данные, но если исходить из малой реакционной способности молекулы ВА, она не выглядит неправдоподобной.

Выражаем благодарность Шимони Миклошу за проведенные им измерения вязкости, а также Вари Марии за помощь, оказанную в ходе проведения экспериментов.

### Выводы

Методом ингибирования при использовании радикала Бенфильда была измерена скорость инициирования и определена эффективность инициирования при полимеризации винилацетата. С использованием суммарной константы скорости полимеризации и константы скорости инициирования, полученных нами, было рассчитано отношение  $k_2 / \sqrt{k_4}$  и дана его температурная зависимость. Обсуждены энергия активации реакций роста и обрыва цепей.

Центральный научно-исследовательский  
институт химии АН Венгрии,  
Будапешт

Поступила в редакцию  
8 I 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. X. C. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 18, 294, 1944.
2. F. Tüdös, MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei, 12, 55, 1959.
3. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2610, 1949.
4. P. D. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1051, 1950.
5. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
6. F. Tüdös, T. Bereznich, M. Azori, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Section III, B, 4, 1959; Ф. Тюдёш, Т. А. Бережных, М. Азори. Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 78.
7. F. Tüdös, M. Azori, Gy Varsányi, S. Holly, Acta Chim. Hung., 33, 433, 1962.
8. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, J. Polymer Sci., A1, 1353, 1963.
9. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Makromolek. Chem., 58, 188, 1962.
10. J. P. Van Hook, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
11. H. Kwart, B. H. Smith, P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1060, 1950.
12. A. Conix, G. Smets, J. Polymer Sci., 10, 525, 1953.
13. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
14. C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. P. Onyon, The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism, Butterworths. Sci. Publ., London, 1958.
15. Ch. Walling, Free Radicals in solution, New York, J. Wiley and Sons, London, Chapman and Hall, Ltd., 1957.
16. P. E. M. Allen, C. R. Patrick, Makromolek. Chem., 48, 89, 1961.
17. J. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1339, 1959; A. M. North, G. A. Reed, Trans. Faraday Soc., 57, 859, 1961; J. Polymer Sci., A1, 1311, 1963; J. N. Atherton, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 58, 2049, 1962; A. M. North, Polymer, 4, 134, 1963.
18. Т. А. Бережных-Фёльдеш, Ф. Тюдёш, Высокомолек. соед., 6, 1522, 1964.

### INITIATED POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE. II

T. A. Bereznich-Földes, F. Tüdös

#### Summary

Using the inhibition (Banfield radical) method, the initiation rate and radical efficiency in the polymerization of vinyl acetate have been determined. The ratio  $k_2 / \sqrt{k_4}$  and its temperature dependence have been determined from values for the over-all rate constants of polymerization and the measured rate constants of initiation. The activation energy of chain propagation and chain termination has been discussed.