

УДК 66.095.26 + 678.744

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА
N,N-ДИЗОБУТИЛАМИДА ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ ***

Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов

Ранее были описаны виниловые эфиры дикарбоновых кислот [1] и общие закономерности, наблюдавшиеся при их полимеризации [2]. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования кинетики полимеризации винилового эфира N,N-дизобутиламида глутаровой кислоты.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом на начальных стадиях процесса. Исследовалась зависимость выхода полимера во времени от концентрации мономера и инициатора при 60, 70 и 80°. В качестве инициатора применяли перекись бензоила (ПБ). Концентрация инициатора изменялась в пределах $1,92 \cdot 10^{-2}$ до $3,97 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Полученные данные о выходе полимера в зависимости от концентрации ПБ приведены на рис. 1, а.

При переносе полученных данных в систему координат $\lg v - \lg c_{\text{ин}}$ был определен порядок реакции по инициатору, который оказался равным 0,49.

Концентрацию мономера изменяли разбавлением этилацетатом в интервале 1,3—2,4 моль/л. На основании аналогичной обработки результатов зависимости выхода полимера от концентрации мономера, приведенных на рис. 1, б, был установлен порядок реакции по мономеру, равный 1,7.

По результатам полимеризации винилового эфира N,N-дизобутиламида глутаровой кислоты при 60, 70 и 80° при концентрации мономера 3,4 моль/л и концентрации ПБ $3,85 \cdot 10^{-2}$ моль/л рассчитана суммарная константа скорости полимеризации и определена энергия активации (рис. 2 и 3). Расчет констант скоростей реакций проводили по кинетическому уравнению для реакций второго порядка. Суммарные константы оказались равными: $k_{60^\circ} = 2,61 \cdot 10^{-2}$; $k_{70^\circ} = 5,29 \cdot 10^{-2}$ и $k_{80^\circ} = 13,55 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек; энергия активации равна $18,3 \pm 0,2$ ккал/моль.

Найденный порядок реакции полимеризации по концентрации ПБ и мономера позволяет записать уравнение скорости полимеризации следующим образом:

$$v = k_{\text{ин}}^{0,5} \cdot \frac{k_p}{k_0^{0,5}} \cdot [I]^{0,5} \cdot [M]^{1,7}.$$

Исходя из указанного уравнения и данных о скорости полимеризации, приведенных на рис. 2 (принимая эффективность инициирования равной 0,7), рассчитана величина $k_p/k_0^{0,5}$. Для температур 60, 70 и 80° она оказалась равной 0,317, 0,557 и 1,015 л/моль·сек^{0,5} соответственно.

* 1-е сообщение из серии «Кинетика полимеризации виниловых мономеров на основе дикарбоновых кислот».

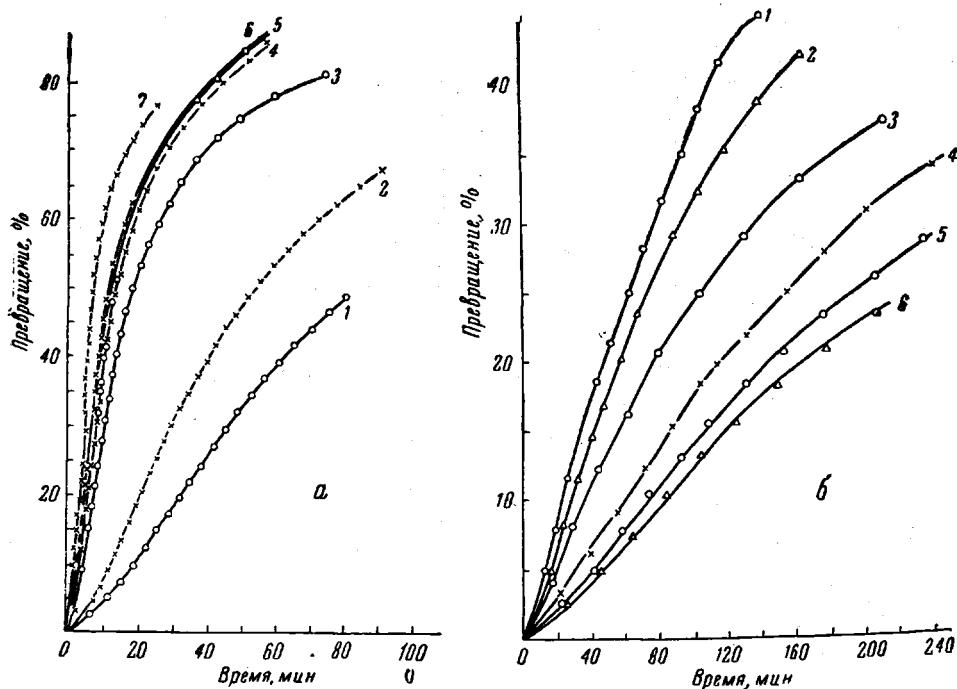


Рис. 1. Выход полимера в зависимости от концентрации: а — инициатора, б — мономера

а — концентрация инициатора (моль/л · 10²): 1 — 0,385, 2 — 0,775, 3 — 1,15, 4 — 1,54, 5 — 1,925, 6 — 2,32, 7 — 2,32; б — концентрация мономера (моль/л): 1 — 2,4, 2 — 2,3, 3 — 2,2, 4 — 1,8, 5 — 1,6, 6 — 1,5

Графически найдено значение предэкспоненциального множителя (рис. 4), равное $1,37 \cdot 10^2$. Учитывая, что энергия распада перекиси бензоила равна 29 600 кал/моль [3], и исходя из экспериментально найденного значения энергии активации, определено ($E_p = 0,5 E_0$), которое оказалось равным 3700 кал/моль.

Исходя из изложенного выше, в общем виде можно записать:

$$\frac{k_p}{k_0^{0,5}} = 1,37 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{3700}{RT}\right).$$

Для определения константы передачи цепи через мономер были определены молекулярные веса полимеров. Молекулярные веса поливинилового эфира N,N-дизобутиламида глутаровой кислоты (полимер I), полученного при разных концентрациях инициатора, определяли по характеристической вязкости поливинилового спирта (ПВС), образующегося в результате щелочного омыления соответствующих полимеров. Расчет молекулярного веса ПВС проводили по уравнению [4]: $\eta = 0,02 \cdot M^{0,76}$.

Данные о характеристической вязкости ПВС приведены на рис. 5; данные о молекулярных весах и коэффициенте полимеризации полимеров винилового эфира N,N-дизобутиламида глутаровой кислоты приведены

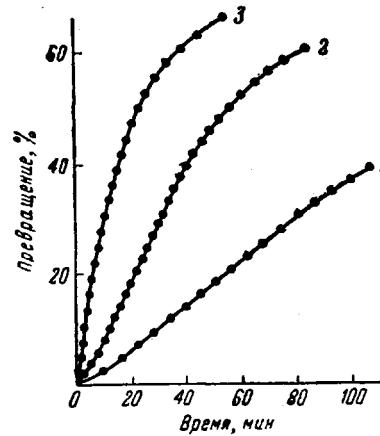


Рис. 2. Кинетика полимеризации при различных температурах: 1 — 60; 2 — 70; 3 — 80°

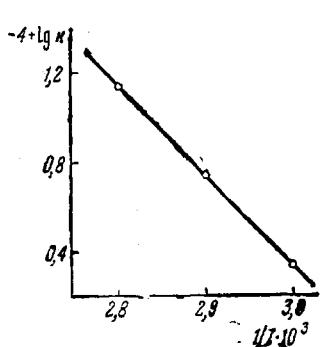


Рис. 3

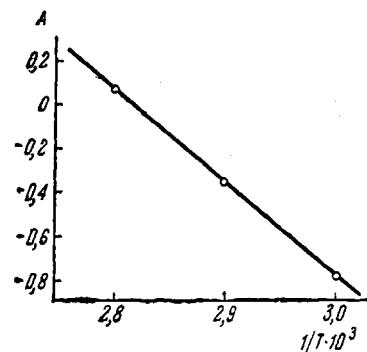


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма суммарной константы полимеризации от обратного значения температуры

Рис. 4. Зависимость логарифма отношения $k_p / k_0^{0.5}$ (A) от обратного значения температуры

в табл. 1. Для тех же образцов полимеров I были определены характеристические вязкости, исходя из которых выведена следующая эмпирическая формула для расчета молекулярного веса полимеров I: $\eta = 0,19 \cdot M^{0,71}$.

Таблица 1

Коэффициент полимеризации и молекулярный вес полимера

Концентрация ПВ, моль/л · 10 ²	[η]	Мол. вес ПВС	Коэффициент полимеризации	Мол. вес полимера I
0,385	21,2	9563	217	58400
1,15	18,2	7993	181	48500
1,54	18	7711	175	47000
1,925	16,75	7015	159	42800

Используя известное соотношение [3]:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{2} (1 + \lambda) \frac{k_0}{k_p^2} \cdot \frac{v_n}{[M]^2} + \frac{k_M}{k_p}$$

для нашего случая можно записать:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{2} (1 + \lambda) \frac{k_0}{k_p^2} \cdot \frac{v_n}{[M]^{3,4}} + \frac{k_M}{k_p}.$$

Принимая

$$\frac{1}{2} (1 + \lambda) \frac{k_0}{k_p^2} = A,$$

получим

$$\frac{1}{\bar{P}} = A \cdot \frac{v_n}{M^{3,4}} + \frac{k_M}{k_p}.$$

На рис. 6 приведены зависимости $1 / \bar{P}$ от $v_n / [M]^{3,4}$. Подстановкой значения k_0 / k_p^2 в найденное графически значение A рассчитана доля радикалов, участвующих в реакции обрыва диспропорционированием, значение которой оказалось равным нулю. На этом же графике определено k_M / k_p , равное $4,2 \cdot 10^{-3}$.

По формуле [5]:

$$\Theta = \frac{k_p}{k_0^{0,5}} \cdot \frac{[M]^{1,7}}{(2f \cdot k_{in} \cdot [I]^{0,5})}$$

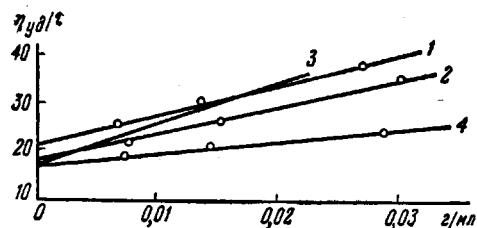


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости поливинилового спирта от концентрации инициатора.

Концентрация инициатора (моль/л · 10²): 1 — 0,385, 2 — 1,15, 3 — 1,54, 4 — 1,925

Рис. 6. Зависимость обратного значения коэффициента полимеризации от скорости полимеризации

рассчитана длина кинетической цепи, значения которой приведены в табл. 2. Данные, приведенные в таблице, подтверждают преимущественный обрыв кинетической цепи передачей цепи через мономер.

Таблица 2

Длина кинетической цепи и коэффициент полимеризации полимеров

Концентрация ПВ, моль/л · 10 ²	θ	Мол. вес полимера	Коэффициент полимеризации		
			диспропорционирование	рекомбинация	найдено
0,385	57450	58400	57450	114900	217
1,15	33690	48500	33690	67380	181
1,54	28725	47000	28725	57450	175
1,925	26040	42800	26040	52080	159

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Виниловый эфир, N,N-Дизобутиламида глутаровой кислоты очищали фракционной перегонкой в вакууме; он имел следующие константы: т. кип. 150—151°/4 мм, d_4^{20} 0,9670; n_D^{20} 1,4536.

Перекись бензоила переосаждали из хлороформа этианолом и хранили под этианолом. Перед употреблением перекись бензоила высушивали.

Этилацетат с т. кип. 75—76° использовали в качестве растворителя.

Изучение кинетики полимеризации вели в дилатометрах с капилляром диаметром 0,8 мм, снабженным специальным приспособлением для откачивания растворенного в мономере воздуха и наполнения дилатометра азотом [6]. Для каждой серии опытов готовили один раствор мономера с перекисью бензоила. Приготовление растворов мономера в этилацетате производили последовательным разбавлением исходного раствора большей концентрации. Полимеризацию проводили в термостате, в котором поддерживали температуру с точностью ± 0,1°. Выход полимера определяли по формуле [7]:

$$U = \frac{\Delta v \cdot 100}{v_n \cdot K},$$

где K — уменьшение объема системы при 100%-ном превращении мономера в полимер при температуре опыта. K определяется по формуле:

$$K = \frac{v_m - v_n}{v_m} = \frac{(1/d_m) - (1/d_n)}{1/d_m} = 1 - \frac{d_m}{d_n}.$$

Для нахождения K были определены значения плотностей мономера и полимера I при разных температурах. Плотность мономера d_4^{60} 0,9395; d_4^{70} 0,9318; d_4^{80} 0,9239; плотность полимера I d_4^{60} 1,0049; d_4^{70} 1,0038; d_4^{80} 1,0025.

Определение молекулярного веса полимеров. Для определения молекулярного веса полимеров полимеризацию вели в запаянных ампулах. Полученные полимеры представляли собой прозрачные, очень вязкие масла, хорошо растворимые почти во всех органических растворителях. В качестве осадителя была выбрана аммиачная вода. Высущенные полимеры растворяли в этиловом спирте и омыляли при 30° эквивалентным количеством щелочи в ПВС, который отмывали от щелочи этиловым спиртом и

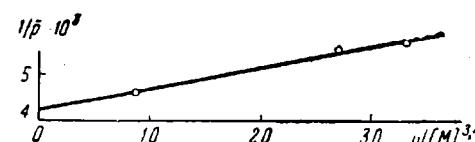


Рис. 6

1063

переосаждали из воды ацетоном. Вязкость ПВС определяли в вискозиметре Оствальда с капилляром диаметром 0,8 мм, для чего 0,3 г поливинилового спирта растворяли в 10 мл дистilledированной воды; определение вязкости вели при 25°. Вязкость полимеров определяли для их растворов в этиловом спирте.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации винилового эфира N,N-дизобутиламида глутаровой кислоты.
2. Определены порядок реакции полимеризации по мономеру и инициатору, суммарные константы скорости, энергия активации и константа передачи цепи через мономер.
3. Показано, что обрыв кинетической цепи происходит главным образом передачей ее через мономер.

Филиал Государственного института
азотной промышленности
Северодонецк

Поступила в редакцию
24 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Фрейдлин, С. М. Женодарова, А. П. Чукур, Н. В. Фомина, Ж. общ. химии, 32, 738, 1962; 33, 934, 1963.
2. Г. Н. Фрейдлин, С. Н. Женодарова, Н. В. Фомина, А. П. Чукур, Высокомолек. соед., 5, 1008, 1963.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 106.
4. Чян Жэнь-юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. ин. лит., 1962, стр. 212.
5. Чурата Тэйдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 34.
6. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Изд. Химия, 1964, стр. 96.
7. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 349.

KINETICS OF THE POLYMERIZATION OF N,N-DIISOBUTYLGUTARAMIDE VINYL ESTER

G. N. Freidlin, K. A. Solop

Summary

The kinetics of the polymerization of N,N-diisobutylglutaramide vinyl ester have been investigated. Determinations were made of the reaction order with respect to the monomer and initiator, of the overall rate constants of the activation energy and the rate constant of transfer to monomer. It has been shown that termination of the kinetic chain occurs mainly through transfer to monomer.