

УДК 66.095.26+678.746

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РОСТА  
И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА**

***B. A. Агасандян, Э. А. Тросман, X. С. Багдасарьян,  
А. Д. Литманович, В. Я. Штерн***

В настоящей работе определены отношения абсолютных констант скоростей  $k_p / k_o^{1/2}$  и  $k_p / k_o$  для полимеризации N-винилпирролидона (ВП) и на основании этих величин рассчитаны абсолютные значения констант роста и обрыва цепи  $k_p$  и  $k_o$  для этого мономера. Величины  $k_p / k_o^{1/2}$  и  $k_p / k_o$  получены в результате исследования как термоинициированной, так и фотоинициированной полимеризации ВП.

**Термоинициированная полимеризация ВП.** Методика эксперимента. Термоинициированную полимеризацию ВП проводили в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в интервале температур от 40 до 70°. Для исследования была использована дилатометрическая методика. Заполнение дилатометра реакционной смесью производили в вакууме. Реагенты готовили следующим образом. ВП перегоняли в вакууме (т. кип. 79—79,5°/4 мм), затем подвергали частичной полимеризации нагреванием при 60° (в контакте с воздухом). Мономер для реакции был отконденсирован в вакууме при 10<sup>-3</sup> мм,  $n_D^{20}$  1,5119. Для коэффициента контракции и термического коэффициента объемного расширения опытным путем были получены следующие значения: 11,5 см<sup>3</sup>/моль и  $\beta = 8,6 \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>.

ДАК дважды перекристаллизовывали из раствора в этиловом спирте и сушили в вакууме (т. пл. 103—104°).

В табл. 1 приведены величины стационарных скоростей термоинициированной полимеризации ВП при различных концентрациях инициатора. Величина  $k_p / k_o^{1/2}$  может быть вычислена по уравнению:

$$\frac{k_p}{k_o^{1/2}} = \frac{v_{ст}}{v_{ин}^{1/2} [M]} \quad (1)$$

при наличии данных для  $v_{ст}$  и  $v_{ин}$ . Скорость инициирования определяли двумя методами: по распаду инициатора и методом ингибиования. В качестве ингибитора был выбран *n*-бензохинон.

В первом случае мы воспользовались следующими равенствами:

$$v_{ин} = 2k_{азо}f[C], \quad (2)$$

где  $f$  — эффективность инициирования, принятая равной 0,7;  $[C]$  — концентрация инициатора, моль/л;  $k_{азо}$  — константа распада ДАК, сек<sup>-1</sup>, для расчета которой мы воспользовались уравнением Ван-Хука и Тобольского [1]:

$$k_{азо} = 1,58 \cdot 10^{15} e^{-30800/RT}. \quad (3)$$

Во втором случае скорость инициирования определяли из кинетических кривых нарастания скорости реакции по мере расходования ингибитора по уравнению [2]:

$$v_{\text{ин}} = \frac{a[X_0]}{t_{\text{инд}}}, \quad (4)$$

где  $[X_0]$  — начальная концентрация ингибитора, моль/л;  $a$  — коэффициент пропорциональности, для которого принято значение, равное 2, полагая, что одна молекула ингибитора обрывает две реакционные цепи,

Таблица 1

Термоинициированная полимеризация N-винилпирролидона

Температура, °С	[M], моль/л	[C], моль/л	$v_{\text{ст}}$ , моль/л·сек	$\frac{v_{\text{ст}}}{[C]^{1/2}[M]} \cdot 10^8$
40	9,27	$9,26 \cdot 10^{-2}$	$6,60 \cdot 10^{-4}$	0,233
		$5,64 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,158
		$4,86 \cdot 10^{-3}$	$9,16 \cdot 10^{-5}$	0,142
		$4,72 \cdot 10^{-3}$	$9,25 \cdot 10^{-5}$	0,145
		$4,60 \cdot 10^{-4}$	$4,22 \cdot 10^{-5}$	0,212
		$4,60 \cdot 10^{-4}$	$3,92 \cdot 10^{-5}$	0,197
Среднее 0,181				
55	9,12	$4,56 \cdot 10^{-2}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$	1,31
		$4,56 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$	1,055
		$9,12 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	1,20
		$6,02 \cdot 10^{-3}$	$8,21 \cdot 10^{-4}$	1,16
		$4,56 \cdot 10^{-3}$	$7,57 \cdot 10^{-4}$	1,23
		$4,56 \cdot 10^{-3}$	$6,84 \cdot 10^{-4}$	1,11
		$4,56 \cdot 10^{-3}$	$6,29 \cdot 10^{-4}$	1,02
		$4,56 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	1,125
		$9,12 \cdot 10^{-5}$	$8,70 \cdot 10^{-5}$	1,00
		$9,12 \cdot 10^{-5}$	$8,93 \cdot 10^{-5}$	1,02
		Среднее 1,123		
		70	$8,95 \cdot 10^{-6}$	4,40
			$8,95 \cdot 10^{-6}$	4,45

что справедливо при малых концентрациях последнего;  $t_{\text{инд}}$  — время индукционного периода, сек. ( $t_{\text{инд}}$  соответствует времени, за которое достигается следующее соотношение скоростей [2]:  $v / v_{\text{ст}} = 0,64$ , где  $v$  — скоп-

Таблица 2

Определение скорости инициирования при полимеризации N-винилпирролидона в присутствии ДАК

Температура, °С	[M], моль/л	[C], моль/л	$v_{\text{ст}} \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$t_{\text{инд}}$ , мин.	$[X] \cdot 10^6$ , моль/л	$v_{\text{ин}} \cdot 10^{10}$ , моль/л·сек	
						по ингибитору	по распаду инициатора
40	9,27	$9,26 \cdot 10^{-2}$	6,60	91,0	257,5	940,0	660,0
		$9,26 \cdot 10^{-2}$	6,60	179,5	516,0	960,0	660,0
		$5,64 \cdot 10^{-3}$	1,10				40,20
		$4,86 \cdot 10^{-3}$	0,916				34,65
		$4,72 \cdot 10^{-3}$	0,925				33,65
		$4,60 \cdot 10^{-4}$	0,422	68,0	1,07	5,26	3,30
55	9,12	$4,60 \cdot 10^{-4}$	0,392	133,0	2,14	5,36	3,30
		$9,12 \cdot 10^{-5}$	0,870	80,0	1,755	7,30	6,23
70	9,0	$9,12 \cdot 10^{-5}$	0,893	154,0	3,51	7,60	6,23
		$8,95 \cdot 10^{-6}$	1,18	84,5	1,26	4,965	4,83
		$8,95 \cdot 10^{-6}$	1,20	165,0	2,52	5,10	4,83

рость ингибиранной реакции,  $v_{ct}$  — скорость, которая устанавливается после полного расходования ингибитора).

Величины  $v_{in}$ , определенные обоими методами, приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно некоторое расхождение между величинами  $v_{in}$ , полученнымными методом ингибирирования и по распаду инициатора. Эти расхождения могут быть объяснены неточностью в расчете констант распада ДАК по уравнению (3) (особенно это может сказаться при  $40^\circ$ ), а также ошибками в эксперименте. Мы склонны считать, что наиболее надежные результаты получены при  $55^\circ$ . Расхождения в  $v_{in}$  составляют в этом случае  $\sim 9\%$ , что дает расхождение в определении отношения констант  $(k_p / k_0^{1/2})_{55^\circ}$  примерно в  $4\%$ .

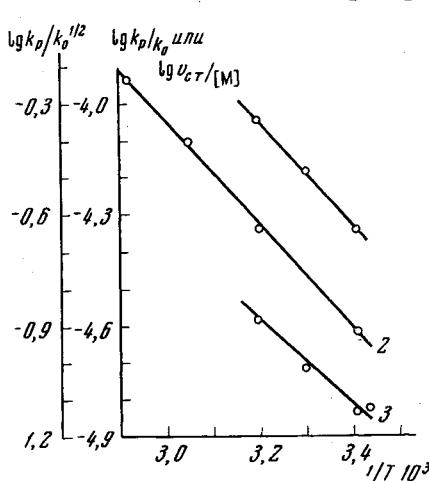


Рис. 1. Графики Аррениуса для: 1 —  $v_{ct} / [M]$ , 2 —  $k_p / k_0^{1/2}$ , 3 —  $k_p / k_0$

На рис. 1 изображен график Аррениуса для  $k_p / k_0^{1/2}$ , полученных с учетом скорости инициирования, вычисленной по методу ингибирирования *n*-бензохиноном.

**Фотоинициированная полимеризация ВП.** Определение  $k_p \cdot k_0$ . Величина  $k_p / k_0$  была определена методом адиабатического подъема температуры при освещении (2—10 сек.) реакционного сосуда.

Полимеризация ВП инициировалась светом  $\lambda = 366 \text{ мкм}$  [лампа ДРШ-250, монохроматический светофильтр]. Фотосенсибилизатором служил ДАК, концентрация которого равнялась  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Поглощение света в реакционном сосуде не превышало 20% и было принято равномерным по всей длине сосуда.

Сосуд представлял собой кварцевый цилиндр диаметром  $\sim 30$  и длиной  $\sim 15$  мм. Его устройство (подробно описано в работе [3]) позволяло измерять на одном образце как скорости реакции дилатометрически, так и адиабатический подъем температуры с помощью дифференциальной термопары медь — константан. Заполнение сосуда реакционной смесью выполнялось в вакууме. Время освещения фиксировали при помощи реле времени. Реакцию проводили в терmostате, снабженном кварцевым окном.

Подчинение фотоинициированной полимеризации ВП уравнению  $v_{ct} = k[I]^{0.5}$  было проверено путем исследования зависимости стационарной скорости реакции от интенсивности освещения, которая варьировалась с помощью металлических сеток различной прозрачности. Показатель степени  $n$  в уравнении  $v_{ct} = k[I]^n$  найден равным 0,53, что хорошо согласуется с теоретической величиной, равной 0,5.

Теория метода кратковременного освещения, которая будет подробно рассмотрена в специальном сообщении (там же будет описана методика измерения адиабатического подъема температуры), приводит к следующему выражению для количества прореагированного мономера  $\Delta[M]$ :

$$\Delta[M] = v_{ct}\theta + \frac{k_p}{k_0}[M] \cdot \ln \frac{\frac{v_{ct}}{v_0} + 2}{4}, \quad (5)$$

где  $v_0$  — фоновая скорость,  $[M]$  — концентрация мономера. (При 20 и 30° фоновая скорость создавалась освещением через сетку, ослабляющую основную интенсивность в 100 раз; при 40° за  $v_0$  была принята величина темновой скорости реакции.)

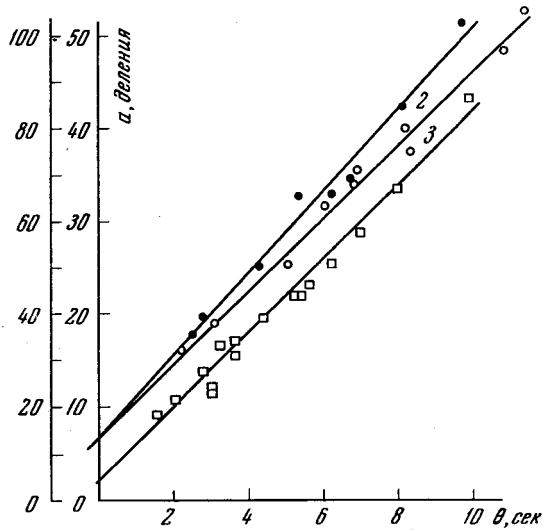


Рис. 2. Фотополимеризация ВП  
при 20°

Зависимость адиабатического подъема температуры  
от времени освещения  $\theta$ :  
1 —  $v_{ct}/v_0 = 34,0$ ; 2 —  $v_{ct}/v_0 = 12,0$ ; 3 —  $v_{ct}/v_0 = 10,5$

Для определения  $k_p/k_o$  мы пользовались уравнением (5), записанным в следующем виде:

$$\Delta T = v_{ct}\theta + a, \quad (6)$$

где  $\Delta T$  — полный подъем температуры за счет теплоты реакции в результате освещения длительностью  $\theta$ .  $\Delta T$  измеряли в делениях шкалы регистрирующего прибора. Величина

$$a = \frac{k_p}{k_o} \cdot [M] \ln \left( \frac{\frac{v_{ct}}{v_0} + 2}{4} \right),$$

$v_{ct}$  и  $a$  находили из опытных данных по методу наименьших квадратов.

Чтобы перейти от делений шкалы самописца к абсолютным значениям, стационарную скорость реакции определяли дилатометрически. Фоновую и темновую скорости также определяли в дилатометре.

Так как глубина полимеризации в этих условиях не превышала 5%, то концентрация мономера  $[M]$  принималась постоянной для каждой серии измерений.

На рис. 2 приведена линейная зависимость  $\Delta T$  от  $\theta$  для 20°. (Прямые построены по результатам расчета методом наименьших квадратов.) Результаты измерений  $k_p/k_o$  даны в табл. 3.

Величина  $k_p/k_o^{1/2}$  при 20° была рассчитана по уравнению (1) из стационарной скорости реакции и скорости фотоиницирования. Последняя была определена методом ингибиции *n*-бензохиноном. Ингибиованную полимеризацию исследовали при концентрации бензохинона  $1,08 \cdot 10^{-4}$  и  $4,36 \cdot 10^{-4}$  моль/л и концентрации инициатора  $5,74 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В этих условиях свет практически поглощается лишь инициатором. Величину

индукционного периода определяли из кинетической кривой  $\Delta[M]$  от  $t$  по методу, описанному выше.

Как видно из рис. 3, величина индукционного периода в исследованных пределах концентраций пропорциональна концентрации ингибитора.

Таблица 3

**Фотоинициированная полимеризация N-винилпирролидона**

Температура, °C	[M], моль/л	$v_{ст}$		$\ln \frac{v_{ст} + 2}{4}$	a, деление	$\frac{k_p}{k_o} \cdot 10^5$
		моль/л·сек	деление/сек			
17,7	9,41	2,13	4,58	2,19	6,5	1,5
20,0	9,41	1,075	3,86	1,35	6,6	1,45
20,0	9,41	3,44	7,86	1,14	3,65	1,5
30,0	9,32	3,83	6,51	0,75	2,2	1,85
30,0	9,32	3,27	5,66	1,35	4,3	2,0
39,0	9,27	7,87	4,85	0,74	0,95	2,25
39,0	9,27	8,41	4,10	0,53	0,7	2,95

Величина  $v_{ин}$ , рассчитанная по уравнению (4) в предположении, что  $a = 2$ , оказалась равной  $1,5 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек. Стационарная скорость в отсутствие ингибитора при  $20^\circ$  составляла  $4,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л·сек.

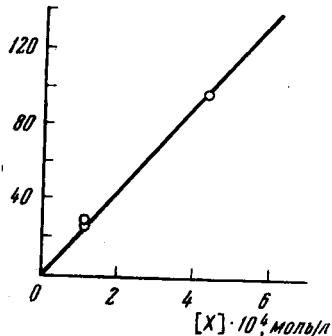


Рис. 3. Фотоинициированная полимеризация ВП. Зависимость  $t_{инд}$  от концентрации *n*-бензохинона [X]

для  $E_p = 7,1$  и  $E_o = 1,6$  ккал/моль. Уравнения Аррениуса для констант скоростей имеют следующий вид:

$$\frac{k_p}{k_o^{1/2}} = 5,96 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{-6300}{RT}\right),$$

$$k_p = 1,87 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{7100}{RT}\right),$$

$$k_o = 1,00 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{1600}{RT}\right).$$

### Выводы

Исследована кинетика полимеризации N-винилпирролидона под действием динитрила азоизомасляной кислоты при термо- и фотоинициировании. Определены скорости инициирования методом ингибирования и по

распаду инициатора. Получены следующие значения для кинетических констант:  $(k_p / k_0^{1/2})_{20^\circ} = 0,42$ ;  $(k_p / k_0)_{20^\circ} = 1,45 \cdot 10^{-5}$ ;  $E_p - \frac{1}{2}E_0 = 6,3$  ккал/моль;  $E_p - E_0 = 5,5$  ккал/моль;  $(k_p)_{20^\circ} = 953$  и  $(k_0)_{20^\circ} = 6,5 \cdot 10^7$  л/моль·сек.

Институт нефтехимического синтеза  
имени А. В. Топчева АН СССР  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
20 VII 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. Van-Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
2. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.  
стр. 142.
3. X. C. Багдасарьян, А. Ф. Ревзин, Кинетика и катализ, 4, 846, 1963.

#### DETERMINATION OF ABSOLUTE RATE CONSTANTS OF CHAIN PROPAGATION AND TERMINATION AT N-VINYLPYRROLIDONE POLYMERIZATION

*V. A. Agasandyan, E. A. Trosman, Ch. S. Bagdasar'yan,  
A. D. Litmanovich, V. Ya. Shtern*

#### Summary

The kinetics of N-vinylpyrrolidone polymerization with azoisobutyronitrile at thermal and photo initiation has been studied. The initiation rate has been determined by inhibition method and by initiator decomposition. The rate constants for N-vinylpyrrolidone polymerization have been obtained.