

УДК 66.095.26 : 678.744

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ИНИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА ***

Ф. Тюдёш, Т. Бережных-Фельдеш, М. Шимони

Изучение кинетики радикальных реакций соединений низкой реакционной способности возможно в случае таких мономеров, из которых образуются радикалы, обладающие большой реакционной способностью. Одним из типичных представителей таких мономеров является винилацетат. В образующемся по ходу полимеризации винилацетата радикале почти не имеет места эффект сопряжения; таким образом, его реакционная способность примерно равна реакционной способности метильного радикала. Именно вследствие такой высокой реакционной способности большую методическую проблему представляет достижение воспроизводимости в скорости полимеризации. Ранее нами был опубликован относительно простой и удобный метод для полимеризации винилацетата (ВА) [1]. В последнем сообщении были также изложены данные, относящиеся к скорости полимеризации в интервале температур 20—60°, а также приведена величина скорости инициирования при 50°. На основании принятых в литературе взглядов [2] мы предполагали, что эффективность инициирования (f) не зависит от температуры. В ходе обсуждения энергии активации обрыва цепи было показано, что величина последней с наибольшей вероятностью определяется энергией активации сегментальной диффузии полимерного радикала. Из величин констант скорости полимеризации, пересчитанных с учетом стационарного перегрева системы (K_0), для энергии активации роста цепи была получена величина: $E_2 = 9,4 \pm 0,8$ ккал/моль.

Так как необходимое число экспериментальных данных для скорости полимеризации имелось только в случае 50°, то величину E_2 мы считали несколько завышенной [1].

В последнее время Гладышевым опубликованы результаты исследований температурной зависимости скорости инициирования [3, 4]. Автор, изучая фотополимеризацию ВА и других мономеров, наблюдал, что при низких температурах скорость инициирования не подчиняется закону Аррениуса. Согласно Гладышеву энергия активации инициирования является кажущейся величиной вследствие ее зависимости от температуры.

На основании обстоятельных исследований, проведенных нами в последние годы, уже можно значительно более точно определить величины энергий активации и констант скоростей по сравнению с опубликованными ранее величинами, рассчитанными из малого числа измерений [1]. С целью более точного определения отдельных величин верхний температурный предел интервала измерений был расширен до 70°. Температурную зависимость скорости инициирования в интервале 20—70° определяли при помощи использованного ранее метода ингибирования, примененного с целью проверки зависимости эффективности инициирования от температуры в случае химического инициирования.

* 21-е сообщение из серии «Кинетика радикальной полимеризации».

Следует упомянуть, что более точное знание данных кинетики полимеризации ВА представляет также и общий интерес. Вследствие того, что полярный эффект и эффект сопряжения ацетатного заместителя ВА очень малы, этот мономер по своим свойствам стоит наиболее близко к основному соединению винилового ряда — этилену, изучение которого, однако, представляет большие трудности из-за различия агрегатных состояний.

Экспериментальная часть

В опытах использовался ВА фирм Light и Fluka. Различия в кинетическом поведении этих двух типов мономера не наблюдалось. Очистка и предварительная полимеризация ВА описаны ранее [1]. Перекристаллизацию динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), использованного в качестве инициатора, проводили обычным способом; инициатор хранили при 0°. В качестве ингибитора использовали радикал Бенфильда, который синтезировали по описанному ранее способу [5].

Результаты измерений

Скорость полимеризации. Как было показано ранее [1], скорость полимеризации строго линейно зависит от корня квадратного из концентрации инициатора:

$$w_{st,0} = K_0 \sqrt{x_0} / 2,303, \quad (1)$$

где $w_{st,0}$ и K_0 — скорость полимеризации константа скорости полимери-

Таблица 1

Скорость инициированной полимеризации при 20°

$x_0 \cdot 10$	$w_{st} \cdot 10^4$	$w_{st,0} \cdot 10^4$	$\Delta T, ^\circ C$	$K \cdot 10^3$	$K_0 \cdot 10^4$
2,82	2,00	1,94	0,25	8,70	6,45
3,14	1,66	1,62	0,21	6,82	6,66
3,21	1,44	1,41	0,18	5,86	5,74
3,26	1,88	1,83	0,23	7,57	7,37
3,35	1,82	1,77	0,23	7,26	7,07
3,45	1,75	1,71	0,22	6,83	6,60

$$10^4 \cdot K_0 = 6,39 \pm 0,85$$

зации, рассчитанные с учетом стационарного перегрева системы [1]. Правку на перегрев можно рассчитать при помощи следующего приближенного уравнения

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

если величина перегрева (ΔT) не является чрезвычайно большой. Величину перегрева можно рассчитать при помощи следующего выражения [6]:

$$\Delta T = -\Delta H w_{st} / c_p a, \quad (3)$$

где ΔH — теплота полимеризации ($-21,3$ ккал/моль [7]); c_p — молярная теплоемкость мономера ($\sim 39,5$ кал/моль·град); a — темп охлаждения, характеризующий скорость теплоотдачи. Данные измерений, проведенных при 20, 30, 40, 60 и 70°, а также рассчитанные из них при помощи уравнений (1), (2) и (3) кинетические данные, собраны в табл. 1—5. В конце каждой таблицы отдельнодается средняя величина константы скорости полимеризации вместе со средней квадратичной ошибкой. При расчете средних величин были приняты во внимание наши ранние данные [1]. Несколько большее отклонение имеет место только в случае 30°; при этой температуре ранее нами получена заниженная величина константы скорости полимеризации. Из ранних опытов, проведенных при 50°, вели-

Таблица 2
Скорости инициированной полимеризации при 30°

$x_0 \cdot 10^2$	$w_{st} \cdot 10^4$	$w_{st,0} \cdot 10^4$	$\Delta T, ^\circ C$	$K \cdot 10^4$	$K_c \cdot 10^3$
4,73	2,94	2,83	0,37	3,12	3,00
5,82	3,25	3,11	0,40	3,11	2,98
6,53	3,65	3,48	0,45	3,30	3,14
7,79	4,16	3,94	0,52	3,43	3,25
7,89	4,20	3,97	0,52	3,44	3,26
7,94	4,12	3,90	0,51	3,37	3,19
8,02	3,75	3,57	0,47	3,05	2,90
8,37	4,76	4,47	0,58	3,79	3,56
8,45	4,82	4,52	0,60	3,82	3,58
8,55	3,70	3,52	0,46	2,91	2,77
8,64	4,37	4,12	0,54	3,42	3,23
8,99	4,24	4,01	0,53	3,25	3,07
9,92	4,00	3,79	0,50	2,93	2,78
10,34	4,10	3,88	0,51	2,94	2,78
13,07	4,55	4,28	0,57	2,90	2,73

$$10^3 \cdot K_0 = 2,75 \pm 0,52$$

Таблица 3
Скорости инициированной
полимеризации при 40°

$x_0 \cdot 10^2$	$w_{st} \cdot 10^4$	$w_{st,0} \cdot 10^4$	$\Delta T, ^\circ C$	$K \cdot 10^3$	$K_c \cdot 10^4$
0,853	3,76	3,59	0,47	9,38	8,94
1,02	3,26	3,13	0,40	7,42	7,12
1,23	5,10	4,79	0,63	10,59	9,94
1,77	5,60	5,22	0,70	9,08	8,47
1,98	5,80	5,40	0,72	9,49	8,83
2,00	6,26	5,79	0,78	10,19	9,43
2,01	5,84	5,43	0,73	9,50	8,84
2,26	6,38	5,90	0,79	9,77	9,03
2,41	6,60	6,08	0,82	9,73	8,97
2,49	7,23	6,61	0,91	10,55	9,64
2,86	6,28	5,81	0,78	8,56	7,92
3,37	6,56	6,05	0,82	8,23	7,59
3,52	8,37	7,53	1,04	10,20	9,21
3,77	7,00	6,42	0,87	8,30	7,62
3,96	7,62	6,94	0,95	8,82	8,03
4,01	9,06	8,12	1,13	10,30	9,27
4,02	8,74	7,86	1,09	10,00	8,99
4,09	8,36	7,55	1,04	9,51	8,59
4,15	8,98	8,05	1,12	10,03	8,99
4,50	8,02	7,27	1,00	8,70	7,89
4,63	9,08	8,13	1,13	9,65	8,64
4,79	8,08	7,32	1,00	8,50	7,70
5,84	10,50	9,25	1,31	10,10	8,90
3,25	9,80	8,71	1,22	9,02	8,01
3,55	8,90	7,99	1,11	8,03	7,21

$$10^3 \cdot K_0 = \\ = 8,14 \pm 1,07$$

Таблица 4
Скорость инициированной
полимеризации при 60°

$x_0 \cdot 10^2$	$w_{st} \cdot 10^4$	$w_{st,0} \cdot 10^4$	$\Delta T, ^\circ C$	$K \cdot 10^2$	$K_c \cdot 10^2$
0,920	8,58	7,82	1,06	6,52	5,95
0,932	11,30	10,01	1,41	8,52	7,55
0,941	9,10	8,25	1,13	6,84	6,20
0,979	10,36	9,27	1,29	7,63	6,83
0,996	9,92	8,92	1,23	7,23	6,50
0,996	10,54	9,41	1,31	7,69	6,87
1,00	9,92	8,92	1,23	7,21	6,48
1,07	10,30	9,22	1,28	7,18	6,43
1,08	10,26	9,19	1,28	7,19	6,44
1,10	12,44	10,90	1,55	8,64	7,57
1,30	10,68	9,53	1,32	6,82	6,09
1,50	13,00	11,33	1,62	7,73	6,74
1,51	13,70	11,83	1,70	8,11	7,02
1,52	11,15	9,90	1,39	6,62	5,88
1,98	15,70	13,33	1,95	8,12	6,89
1,99	13,70	11,83	1,70	6,95	6,02
2,02	15,47	13,16	1,92	7,93	6,75
13,00	11,33	1,62	7,21	6,29	
11,50	10,18	1,43	6,85	6,06	
3,26	20,60	16,70	2,56	8,31	6,74

$$10^2 \cdot K_0 = \\ = 6,92 \pm 0,75$$

чины $K_0 = (2,5 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$ [1]. Средняя квадратичная ошибка констант скорости лежит в пределах ± 6 и $\pm 20\%$. Такая точность уже дает возможность определения более точных параметров Аррениуса в данном температурном интервале. На рис. 1 представлена зависимость логарифмов величин K_0 от $1/T$, имеющая линейный характер; отклонение отдельных данных от прямой меньше, чем указанная выше средняя квадратичная ошибка.

На основании рис. 1 температурную зависимость константы скорости полимеризации можно дать следующим уравнением:

$$K_0 = 1,35 \cdot 10^{11} \exp (-21500 / RT) \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Опубликованная ранее величина суммарной энергии активации ($23,6 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}$) [1] была рассчитана из малого числа менее точных ве-

Таблица 5

Скорость инициированной полимеризации при 70°

$x_0 \cdot 10^4$	$w_{st} \cdot 10^4$	$w_{st,0} \cdot 10^4$	$\Delta T^\circ, \text{ С}$	$K \cdot 10$	$K_c \cdot 10$
1,71	8,08	7,44	1,00	1,42	1,31
2,24	11,82	10,50	1,47	1,82	1,62
2,25	10,00	9,04	1,24	1,54	1,39
2,48	12,55	11,07	1,56	1,84	1,62
2,88	13,00	11,42	1,61	1,76	1,55
2,97	15,90	13,59	1,97	2,13	1,82
3,16	13,12	11,51	1,63	1,70	1,49
3,45	13,09	11,49	1,63	1,62	1,49
7,94	25,50	20,05	3,17	2,08	1,64

$$10 \cdot \bar{K}_0 = 1,54 \pm 0,15$$

личин K_0 в интервале температур, равном 40° . Дальнейшее расширение области измерений невозможно, как из-за температуры кипения ВА (72°), так и вследствие малой величины скорости распада ДАК ниже 20° .

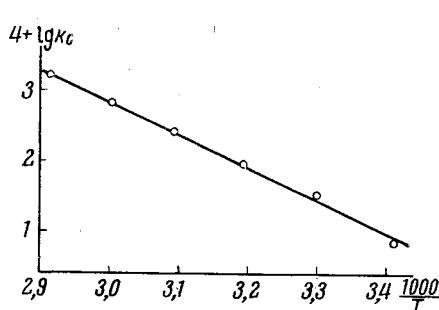


Рис. 1. Зависимость константы скорости полимеризации от температуры

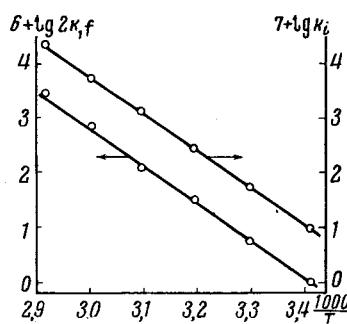


Рис. 2. Температурные зависимости константы скорости инициирования и константы скорости распада инициатора

Определение скорости инициирования. Скорость инициирования, так же как и ранее [1], определяли методом ингибиования при помощи радикала Бенфильда при $20, 30, 40, 60$ и 70° . Длина периода ингибиования в интервале $20\text{--}40^\circ$, точно так же, как и при 50° , строго линейно зависит от концентрации ингибитора (точнее от отношения z_0 / \bar{x}), что указывает на отсутствие побочной реакции между радикалом ингибитора и мономером. Результаты измерений даны в табл. [6—8]. Однако при более высоких температурах (60 и 70°) кроме ингибиования наблюдается также небольшая побочная реакция инициирования, которую можно дать следующим уравнением:



Эта реакция также приводит к расходу ингибитора, в результате чего зависимости $t_i = f(z_0 / \bar{x})$ показывают некоторую кривизну. Если в системе про-

текает такая побочная реакция инициирования, тогда продолжительность периода ингибиования описывается следующей зависимостью [5]:

$$t_i = t_{i,0} \frac{x_0}{az_0} \lg \left\{ 1 + a \frac{z_0}{x_0} \right\}, \quad (6)$$

где

$$t_{i,0} = z_0 / 2k_1 f x_0 \quad (7)$$

и

$$a = \frac{k' m_0}{k_1 f} - \frac{1}{2f}. \quad (8)$$

Уравнение (6) неудобно для практического использования, так как точные величины констант ($2k_1 f$ и a) можно определить только путем подбо-

Таблица 6

Ингибиование полимеризации
при 20°

$x_0 \cdot 10^4$	$z_0 \cdot 10^4$	$t_i, \text{мин}$	$2k_1 f \cdot 10^6$
3,35	0,847	234	1,080
3,45	1,197	338	1,026
2,82	1,247	390	1,133
3,26	1,753	498	1,076
3,14	1,983	610	1,036

$$10^6 \cdot 2k_1 f = \\ = 1,070$$

Таблица 7

Ингибиование полимеризации
при 30°

$x_0 \cdot 10^2$	$z_0 \cdot 10^4$	$t_i, \text{мин}$	$2k_1 f \cdot 10^6$
8,37	0,555	132	5,02
6,53	0,885	252	5,38
7,89	1,43	320	5,67
8,45	1,96	414	5,61
7,94	2,18	484	5,67
8,02	2,64	572	5,58

$$10^6 \cdot 2k_1 f = \\ = 5,49$$

Таблица 8

Ингибиование полимеризации
при 40°

$x_0 \cdot 10^2$	$z_0 \cdot 10^4$	$t_i, \text{мин}$	$2k_1 f \cdot 10^6$
4,15	2,93	229	3,08
4,09	4,02	322	3,06
3,52	4,38	408	3,05
4,02	6,12	492	3,09
4,01	7,05	578	3,04

$$10^5 \cdot 2k_1 f = \\ = 3,06$$

Таблица 9

Ингибиование полимеризации при 60°

$x_0 \cdot 10^3$	$z_0 \cdot 10^4$	$t_i, \text{мин}$
1,09	0,664	95
1,51	1,16	125
0,941	1,15	179
1,99	3,04	252
1,50	3,16	344
2,09	5,60	446
2,12	6,90	555
1,52	5,82	695

ра. Однако при помощи числовых методов можно показать, что вместо уравнения (6) в случае $a > 0$ можно использовать следующую приближенную зависимость:

$$\left(\frac{z_0}{x_0 t_i} \right)^{3/2} = (2k_1 f)^{3/2} \left\{ 1 + 0,740 a \frac{z_0}{x_0} \right\}, \quad (9)$$

с ошибкой меньше 1%, если $0 \leq az_0/x_0 \leq 10$. Если $a < 0$, то можно использовать следующую приближенную зависимость в пределах $0,1 \leq |a| z_0/x_0 \leq 0,6$:

$$\frac{x_0 t_i}{z_0} = \frac{1,02}{2k_1 f} \left\{ 1 + \left(\frac{|a| z_0}{x_0} \right)^{3/2} \right\}. \quad (10)$$

Следовательно, при помощи зависимости (9) или (10) экспериментальные данные могут быть линеаризованы, а константы уравнения (6) определяются графически.

Поступая таким образом мы нашли, что при 60 и 70° реакция (5) проекает с небольшой, но уже наблюдаемой скоростью. Данные этих опытов представлены в табл. 9 и 10. Для величины фактора a (при отсутствии

Таблица 10

Ингибирование полимеризации при 70°

$k_0 \cdot 10^4$	$z_0 \cdot 10^4$	$t_i \cdot \text{мин}$	$k' \cdot 10^4$	$z_0 \cdot 10^4$	$t_i \cdot \text{мин}$
3,25	0,536	72	3,83	1,81	216
3,95	0,727	73	4,06	2,14	219
4,21	1,11	108	2,98	1,78	254
4,57	1,56	140	3,51	2,46	334
3,18	1,05	145	3,37	2,78	448
4,92	2,07	173	2,80	2,34	500
2,83	1,28	196			

побочной реакции $a = -1/2f = -0,93$, см. ниже) получено $a = -0,69$ (60°) и $a = -0,35$ (70°), из которых $k'm_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ (60°) и $k'm_0 = 14 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ (70°). Эти величины определяются с большой ошибкой, и поэтому интерес представляет лишь их порядок. Температурная зависимость константы скорости инициирования дана на рис. 2, из которого видно, что экспериментальные данные показывают хорошую аппроксимовскую зависимость.

Обсуждение результатов

Из приведенных в табл. 6—10 величин $2k_1f$ при знании константы скорости распада инициатора (k_1) можно рассчитать величину эффективности инициирования (f). Для расчета было использовано уравнение ван Гука и Тобольского [8].

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

(температура зависимость константы распада инициатора k_1 также показана на рис. 2). Величины k_1 и f , рассчитанные в интервале 20—70°,

Таблица 11

Изменение эффективности инициирования в зависимости от температуры

Температура, °C	$k_1 \cdot 10^5, \text{мин}^{-1}$	f	Температура, °C	$k_1 \cdot 10^5, \text{мин}^{-1}$	f
20	0,095	0,563	50	13,1	0,477 **
30	0,559	0,491	60	55,9	0,580
40	2,87	0,533	70	217	0,574

* Данные, рассчитанные по уравнению Тобольского.

** Величина, опубликованная в сообщении [1].

даны в табл. 11. Из таблицы 11 видно, что величина f не показывает никакого температурного хода. Следовательно, эффективность инициирования может рассматриваться как независимая от температуры величина. Средняя величина f и ее средняя квадратичная ошибка составляет $\bar{f} = 0,536 \pm 0,018$. Можно установить, что наблюдавшиеся Гладышевым [3, 4] при фотополимеризации аномалии не имеют места при иницииро-

ванной полимеризации ВА ни в скорости инициирования, ни в скорости полимеризации.

Ранее было показано [1], что бимолекулярная рекомбинация более реакционноспособных радикалов не требует химического активирования. Следовательно, в конденсированной фазе ответственным за энергию активации реакций рекомбинации является процесс транспорта, как консективная ступень рекомбинации. Вследствие этого с полным правом можно рассматривать энергию активации диффузии ($E_D = 2,4 \text{ ккал/моль}$) как энергию активации обрыва цепи (E_A). Для определения предэкспонента обрыва цепи можно использовать значения абсолютных констант скорости, опубликованные Воллингом для 30 и 60° [9], если при аррениусовском изображении кинетических данных проведем такую прямую, тангенс угла наклона которой соответствует энергии активации, равной 2,4 ккал/моль. Поступая таким образом, для константы скорости обрыва цепи получаем следующее выражение:

$$k_4 = 1,1 \cdot 10^9 \exp(-2400 / RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (11)$$

При наличии уравнения (11) в нашем распоряжении имеются все необходимые данные для расчета абсолютной величины k_2 :

$$k_2 = K_0 \sqrt{k_4 / 2k_1 f} = 1,08 \cdot 10^8 \exp\{-7300 / RT\}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (12)$$

Погрешность в энергии активации роста цепи (принимая во внимание погрешности принятых в расчете величин) можно оценить примерно в $\pm 1 \text{ ккал/моль}$.

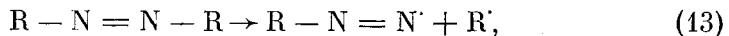
Имеющая место при фотополимеризации аномальная температурная зависимость наблюдалась при температурах на 20–50° [3, 4] меньше, чем нижний предел исследованного нами температурного интервала. При таких низких температурах исследование инициированной полимеризации становится уже невозможным вследствие чрезвычайно медленного распада инициатора. Заметим, что применение метода ингибирования при фотополимеризации может вызывать большие осложнения вследствие того, что при этом могут иметь место такие еще неизученные побочные процессы, как сенсибилизационное действие или фотолитический распад ингибитора. Кроме того, положение может усложняться также изменением поглощения света системой, зависящим от концентрации ингибитора.

Отклонение от уравнения Аррениуса. В настоящее время известно большое число таких эффектов, в результате которых могут иметь место отклонения от уравнения Аррениуса. Согласно Хулетту [10], эти эффекты могут быть сгруппированы следующим образом: 1) влияние среды, 2) квази-термодинамический эффект, 3) квантово-механический (туннельный) эффект и 4) прочие эффекты.

В элементарных реакциях радикальной полимеризации большинство из этих эффектов или вообще не имеют места, или же их влияние настолько незначительно, что наблюдение их почти невозможно вследствие известных ошибок эксперимента, дальнейшее уменьшение которых представляет большие трудности. Влияние среды, которое обычно велико в сильно полярных средах (в первую очередь в водных растворах), в случае большинства полимерных систем незначительно из-за низких величин диэлектрических постоянных мономеров. Влияние среды проявляется не в форме отклонения от уравнения Аррениуса, а только в несколько отличающихся друг от друга величинах параметров Аррениуса, определенных в различных растворителях. До настоящего времени туннельный эффект удалось обнаружить с большей или меньшей уверенностью только в нескольких реакциях, проходящих с участием протона, главным образом при низких температурах. В полимеризационных условиях, как правило, не существуют те условия (реакция частицы малой массы при низких температурах [11]), которые помогают выдвижению туннельного эффекта на первый план.

В системах радикальной полимеризации мы встречаемся, в первую очередь, с прочими эффектами, отнесенными в группу 4 (среди них такие: а) конкурирующие реакции; б) консективные реакции; в) предварительное равновесие и г) скорость, определяемая нехимическими факторами, например, перенос).

Изотактическая и синдиотактическая ступени реакции роста цепи могут рассматриваться как конкурирующие реакции. Имеющее место различие в энергиях активации этих двух реакций (максимально — несколько сот кал/моль) составляет всего лишь 1—2% от суммарной энергии активации и, таким образом, эту разницу непосредственно наблюдать невозможно. В принципе, конкурирующая реакция может иметь место и в случае инициирования. Например, в случае азосоединений наряду с обычным двухступенчатым механизмом распада:



можно представить односторонний распад



Так как реакция (14), согласно данным Говенлоха [12], является в значительной степени экзотермической, можно ожидать, что реакция (15) имеет более низкую энергию активации и меньший предэкспоненциальный множитель, чем реакция (13); следовательно, эта реакция выступает на первый план при низких температурах. По нашим сведениям, такую конкуренцию при термическом активировании еще не наблюдали: имеется пример только в случае фотохимического активирования перекисей [13].

В присутствии добавок (передача цепи, ингибирирование) очень часто можно наблюдать такие отклонения, которые позволяют делать заключения относительно консективных ступеней или предварительного равновесия (например, отрицательная энергия активации [14]). Однако, строго говоря, отклонения от уравнения Аррениуса в рассмотренных выше случаях (а, б и в) являются только кажущимися и выступают в результате того, что пытаются объяснять реакцию более простым механизмом, чем механизм, имеющий место в действительности. На самом же деле, каждая элементарная ступень полного механизма реакции показывает аррениусовскую температурную зависимость.

С действительными отклонениями мы встречаемся в таких быстрых бимолекулярных реакциях, в которых скорость процесса определяется нехимическими факторами, например, стадия обрыва цепи, скорость которой определяется диффузией, и те реакции горячих радикалов, в которых играют роль, с одной стороны, транспортные процессы, с другой — физические процессы передачи энергии [15]. В случае ВА константа диффузии ($D \approx \eta / T$) показывает несколько случайно очень хорошую аррениусовскую зависимость; в случае других мономеров (например, стирол) аррениусовская зависимость справедлива уже только с некоторым приближением. Связанные, однако, с этим отклонения не составляют больше, чем несколько сот кал/моль, из-за чего наблюдение таких отклонений представляет большие трудности.

Квази-термодинамические отклонения. Изменение энталпии и энтропии активации и, таким образом, изменение свободной энталпии активации в принципе должны точно так же зависеть от температуры, как любой термодинамический потенциал. Однако определение температурной зависимости этих величин наталкивается на определенные трудности. Рассмотрим, например, температурную зависимость энергии активации,

Если последнюю опишем обычным способом, при помощи полинома:

$$\Delta H^\neq = \Delta H_0^\neq + \sum_{j=1}^n c_j T^j, \quad (16)$$

а для константы скорости примем ее интегральную форму

$$k = A \exp \{-\Delta H^\neq / RT\}, \quad (17)$$

тогда придем к следующему выражению:

$$\lg k = \lg A - \frac{c_1}{R} - \frac{1}{RT} \left\{ \Delta H_0^\neq + \sum_{j=2}^n c_j T^j \right\}. \quad (18)$$

Если точно так же, как в случае термодинамических потенциалов (не принимая во внимание окружение сингулярных точек), $c_j \gg c_1 + 1$, т. е. температурная зависимость почти что полностью описывается линейным членом, тогда:

$$\lg k \approx \lg A - \frac{c_1}{R} - \frac{\Delta H_0^\neq}{RT}. \quad (19)$$

Следовательно, несмотря на то, что энергия активации линейно зависит от температуры, экспериментальные данные при изображении их в координатах $\lg k - 1/T$ показывают строгую аррениусовскую зависимость; только величины параметров отличаются от действительных величин, например, вместо $\Delta H^\neq = \Delta H_0^\neq + c_1 T'$ действительной энергии активации реакции при температуре T' , в качестве результата получаем энергию активации нулевого уровня ΔH_0^\neq . Следовательно, уравнение Аррениуса «маскирует» линейное изменение энергии активации. Вероятно, это является одной из тех причин, вследствие которых относительно редко можно экспериментально наблюдать отклонения от уравнения Аррениуса.

Приносим благодарность Л. Шюмеги за синтез радикала Бенфильда, а также М. Вари и А. Айтнер за помощь в экспериментальной работе.

Выводы

Изучалась скорость полимеризации винилацетата и эффективность инициирования в интервале 20—70°. Константа скорости инициирования, в пределах ошибок эксперимента, показывает хорошую аррениусовскую зависимость. Показано, что эффективность инициирования не зависит от температуры. Из константы скорости полимеризации найдено, что константа скорости роста цепи равна:

$$k_2 = 1,08 \cdot 10^8 \exp \left\{ \frac{-7300}{RT} \right\}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Обсуждены возможные отклонения от уравнения Аррениуса в реакциях полимеризации. Показано, что если энергия активации линейно зависит от температуры, экспериментальные данные при изображении их в координатах $\lg k = f(1/T)$, дают также линейную зависимость; изменяются всего лишь величины и физическое значение параметров уравнения.

Центральный исследовательский
институт химии АН Венгрии

Поступила в редакцию
30 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Бережных-Фельдеш, Ф. Тюдёш, Высокомолек. соед., 6, 1523, 1964; Magyar kém. folyóirat, 70, 201, 1964.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959; N. G. Saha, U. S. Nandi, S. R. Palit, J. Chem. Soc., 1958, 12.
3. Г. П. Гладышев, Н. Ф. Хасанова, Докл. АН СССР, 163, 1423, 1965; Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 163, 1191, 1965.

4. Г. П. Гладышев, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
5. Ф. Тюдёш, Т. Бережных, М. Азори, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Висбаден, 1959; Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 78; *Acta Chim. Hung.*, 24, 94, 1960.
6. F. Tüdös, K. Gál, Magyar kém. folyóirat, 64, 270, 1958.
7. L. K. J. Tong, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2245, 1947.
8. J. P. Van Hook, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
9. Ch. Walling, Free Radicals in Solution, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1957.
10. J. R. Hulett, Quart. Rev., 18, 227, 1964.
11. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958.
12. B. G. Govenlock, J. R. Major, D. R. Snelling, Trans. Faraday Soc., 58, 670, 1962.
13. J. C. Bevington, Radical Polymerization, Academic Press, London — New York, 1961.
14. И. Кенде, Ф. Тюдёш, И. Хейдт, Новые ингибиторы радикальной полимеризации, Химическая конференция, Бескрем, 1962.
15. F. Tüdös, MTA Kém. Tud. Oszt. Közlemenyei, 21, 49, 191, 1964; *Acta Chim. Hung.*, 43, 397; 44, 403, 1965.

**STUDY OF TEMPERATURE DEPENDENCE
OF INITIATED POLYMERIZATION OF VINYLACETATE**

F. Tüdös, T. Berezhnykh-Földes, M. Simonyi

Summary

The overall rate of vinylacetate polymerization and the efficiency of initiation have been studied in the temperature range of 20—70°C. The rate constant of initiation shows strict Arrhenius dependence within the limit of experimental errors. The efficiency of initiation is independent of the temperature. The propagation rate constant $k_2 = -1,08 \cdot 10^8 \exp \{-7300/RT\} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ is calculated from the overall rate. Possible deviations from Arrhenius equation in polymerization reactions are discussed. It is shown that if the activation energy is a linear function of the temperature the plot of the experimental data by $\lg k = f(1/T)$ gives also linear Arrhenius equation, only the values and physical meanings of the parameters are changed.