

УДК 66.095.26

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ
ПРИ МАЛЫХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

*В. Д. Безуглый, Е. К. Салийчук, Т. А. Алексеева,
А. И. Карамышева*

Изучение кинетики полимеризации мономеров при малых степенях превращения — одно из наиболее важных направлений исследования реакционной способности мономеров. Начальная стадия полимеризации при степени превращения мономера в полимер до 3% наиболее приемлема для точных кинетических исследований процесса полимеризации. Именно при малой концентрации образовавшихся полимерных молекул почти не проявляется влияние посторонних факторов, которые могут изменить скорость реакции полимеризации.

Продолжая работы в области исследования реакционной способности винильных мономеров при помощи полярографического метода [1], в статье на примере 4-винилпиридина [2] мы показали возможность использования полярографических максимумов [3] для изучения реакционной способности этого мономера в процессе полимеризации при малых степенях превращения его в полимер. Применение полярографических максимумов для исследования кинетики полимеризации мономеров основано на свойстве полимерных молекул, образующихся в процессе полимеризации, адсорбироваться на поверхности ртути и уменьшать величину полярографических максимумов. Это явление часто используется для изучения различных свойств высокомолекулярных соединений [4—7]. Возможность использования полярографических максимумов для изучения реакционной способности мономеров при полимеризации была впервые показана нами на примере N-винилпирролидона [8]. Однако в этой работе кинетика полимеризации изучалась при больших степенях превращения.

Чувствительность полярографических максимумов к поверхностно-активным веществам очень высока [9], поэтому даже при самых малых степенях превращения мономера в полимер можно количественно изучать скорость полимерационного процесса.

При изучении скорости полимеризации 4-винилпиридина (ВП) полярографическим методом устанавливали зависимость между количеством полимера, образовавшегося в реакционной среде, и степенью подавления максимума 1-го рода на волне кислорода. Были подобраны такие условия полимеризации, при которых степень превращения мономера в полимер не превышала 2—3%.

Для проверки кинетических характеристик, полученных для ВП при малых степенях превращений, была проведена полимеризация этого мономера и в условиях более глубоких превращений мономера в полимер с сопоставлением полярографических данных с данными гравиметрического метода [10, 12].

Экспериментальная часть

Методики эксперимента. Полярографические измерения проводили на фоторегистрирующем полярографе Гейровского LP-55А с чувствительностью гальванометра $1 \cdot 10^{-9} \text{ а/мм}$.

Характеристики капилляра: период каплеобразования в электролите $\tau = 2,3$ сек., масса капли ртути $m = 1,058 \text{ мг/сек}$ при высоте столба ртути $H = 75 \text{ см}$ и разомкнутой цепи.

Измерения проводили в электролизере с внутренним анодом.

Для работы использовали ВП производства фирмы Gree Lawson Chemicals (London), очищенный вакуумной перегонкой в токе азота: т. кип. $63^{\circ}/30 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5499$.

Динитрил азойномасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из абсолютного метанола: т. пл. 101° .

При изучении зависимости степени подавления полярографического максимума 1-го рода на волне кислорода от концентрации поливинилпиридина (ПВП) был построен калибровочный график для определения содержания полимера в реакционной среде. С этой целью была приготовлена серия растворов ПВП различной концентрации в метаноле, и исследовано влияние их концентрации на величину полярографического максимума (рис. 1).

Для получения полярографического максимума 1-го рода на волне кислорода был использован 0,01 н. раствор КJ в смеси метанол (70%) — вода (30%). Методика полярографических измерений описана нами ранее [8]. Кинетику полимеризации ВП изучали в «массе» при 40 , 45 , 55 и 65° ампульным методом.

Свежеперегнанный мономер заливали в ампулы с предварительно взвешенным ДАК (0,05% от веса мономера). Для удаления кислорода ампулы продували азотом в течение 10 мин., запаивали и погружали в термостат. Через определенные промежутки времени ампулы извлекали из термостата, охлаждали, потом вскрывали и отбирали навеску ($\sim 0,2 \text{ г}$) реакционной массы в мерную колбу для определения содержания полимера полярографическим методом.

В случае средних степеней превращения в остатке реакционной массы определяли содержание полимера также и гравиметрическим методом.

Результаты эксперимента

По данным полярографического анализа были построены кинетические кривые полимеризации ВП в «массе» при 40 , 45 и 55° в условиях малых степеней превращения мономера в полимер (рис. 2, a). Для определения порядка реакции определяли зависимость логарифма концентрации мономера от продолжительности полимеризации. Линейная зависимость между этими величинами указывает на то, что реакция полимеризации ВП является мономолекулярной по мономеру.

На основании этого расчет констант скорости полимеризации был произведен по кинетическому уравнению первого порядка [11].

В табл. 1 приведен в качестве примера расчет константы скорости полимеризации ВП при 40° . Как видно из табл. 1, при помощи полярографических максимумов можно определить содержание полимера в реакционной массе, начиная от $0,2$ — $0,3\%$.

Рис. 1. Изменение степени понижения высоты (h) максимума 1-го рода на волне кислорода в зависимости от концентрации ПВП (калибровочный график)

Таким же образом были рассчитаны константы скорости полимеризации ПВ при 45 и 55° .

Так как полученные данные необходимо было сравнить с результатами, полученными каким-либо классическим методом, применяемым для изучения реакционной способности мономеров, нами была проведена полимеризация ВП в более жестких условиях, при которых степень превращения мономера в полимер достигала 20—30%. В этих условиях стало возможным применение в качестве метода сравнения известного в практике гравиметрического метода [10].

Значения констант скорости полимеризации ВП, полученные двумя методами, практически совпадают. Так, при 65° по данным гравиметриче-

ского метода $k = (1,88 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а по данным полярографического метода $k = (1,92 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Методом математической статистики проведено сравнение кинетических данных, полученных обоими методами.

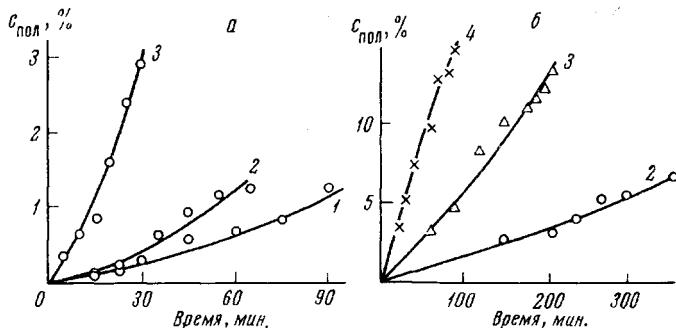


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ВП:

a — при малых степенях превращения мономера в полимер; *b* — в условиях средних степеней превращения мономера. Температура полимеризации, °С: 1 — 40; 2 — 45; 3 — 55; 4 — 65

Значение показателя достоверности $F_n = S_1^2 / S_2^2$, представляющего собой отношение выборочных дисперсий (при условии, что $S_1^2 > S_2^2$), при надежности $\alpha = 0,95$ равно $F_n = 1,63 \cdot 10^{-8} / 0,93 \cdot 10^{-8} = 1,75$, что меньше табличного значения $F = 3,9$ при $k_1 = 6$ и $k_2 = 7$ [12].

Таблица 1
Расчет констант скорости полимеризации ВП при 40° (малые степени превращения) по данным полярографического метода

Время, мин.	Содержание, %		$k_i \cdot 10^4$, мин^{-1}	$(\bar{k} - k_i) \cdot 10^4$	$(\bar{k} - k_i)^2 \cdot 10^{10}$
	полимера	мономера			
15	0,13	99,87	0,92	+0,22	4,84
30	0,28	99,72	0,92	+0,22	4,84
45	0,57	99,43	1,28	-0,14	1,96
60	0,65	99,35	1,11	+0,03	0,09
75	0,80	99,20	1,08	+0,06	0,36
90	1,22	98,78	1,35	-0,21	4,41
105	1,23	98,77	1,16	-0,02	0,04
120	1,35	98,65	1,13	+0,01	0,01
135	1,75	98,25	1,31	-0,17	2,89
$\bar{k} = 1,14 \cdot 10^{-4}$					

Примечания:

$S^2 = 2,41 \cdot 10^{-10}$; $S_{\bar{k}} = 5,15 \cdot 10^{-6}$; $t_{\alpha} S_{\bar{k}} = 1,16 \cdot 10^{-4}$; $\bar{k} \pm t_{\alpha} S_{\bar{k}} = (1,14 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$; S^2 — дисперсия измеряемой величины, определяемая по формуле $S^2 = \Sigma (k - k_i)^2 / n - 1$; $S_{\bar{k}}$ — средняя квадратичная ошибка среднего арифметического: $S_{\bar{k}} = \pm \sqrt{(k - k_i)^2 / n(n - 1)}$, n — число определений; t_{α} — множитель, зависящий от n и α , находимый из таблиц Стьюдента — Фишера; α — надежность метода, равная в данном случае 0,95.

Это свидетельствует о том, что расхождения между обоими методами несущественны, и полярографический метод по подавлению максимумов дает результаты, аналогичные гравиметрическому методу. Кинетические кривые полимеризации ВП в условиях степени превращения $\sim 20\%$ приведены на рис. 2, б. Соответствующие константы скорости полимеризации даны в табл. 2. По полученным значениям констант по уравнению Аренниуса [11] были рассчитаны энергии активации процесса (табл. 2).

Таблица 2

Значения констант скорости и энергии активации реакции полимеризации ВП, определенные с помощью полярографического метода по подавлению максимумов

Темпера- тура, °С	Малые степени превращения		Средние степени превращения	
	$k \cdot 10^4$, мин ⁻¹	E , ккал/моль	$k \cdot 10^4$, мин ⁻¹	E , ккал/моль
40	$1,14 \pm 0,12$			—
45	$1,78 \pm 0,22$		$1,81 \pm 0,15$	
55	$7,1 \pm 1,5$	$25,8 \pm 4,2$	$7,5 \pm 0,7$	$25,0 \pm 1,5$
65	—	—	$19,2 \pm 0,8$	—

Из табл. 2 видно, что кинетические характеристики реакции полимеризации ВП, полученные в различных условиях, хорошо совпадают. Следовательно, полярографический метод по подавлению максимумов может быть успешно применен для изучения реакционной способности мономеров и при малых степенях превращения.

Выводы

- Полярографический метод по подавлению максимумов применен для изучения реакционной способности 4-винилпиридина. Рассчитаны константы скорости и энергия активации полимеризации 4-винилпиридина.
- Показана возможность использования полярографического метода по подавлению максимумов для изучения кинетики полимеризации мономеров при малых степенях превращения.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов, спиритационных
материалов и особо чистых веществ

Поступила в редакцию
11 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева. Пром-сть химич. реагентов, Информ. бюлл. № 6, Изд-во ИРЕА, 1964, стр. 42.
- А. К. Шейнкман, Б. А. Розенберг, А. А. Артамонов, Химич. пром-сть, 1963, 181.
- Т. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 20, 1179, 1946.
- A. Badin and A. Boucherle, Bull. Soc. Chim., 1957, 1021.
- W. Wojciak, E. Dutkiewicz, PFPN, Prace Komisji Mat. Przyz., 10, 89, 1962.
- В. Д. Безуглый, Е. К. Саличук, Пласт. массы, 1964, № 8, 47.
- В. Д. Безуглый, Е. К. Саличук, Высокомолек. соед., 6, 605, 1964.
- В. Д. Безуглый, Е. К. Саличук, Т. А. Алексеева, Ю. П. Пономарев, Пром-сть химич. реагентов, Информ. бюлл. № 6, Изд-во ИРЕА, 1964, стр. 118.
- Я. Гейеровский, Я. Кута, Основы полярографии, изд-во «Мир», 1965, стр. 432.
- Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клейна, т. I, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Г. Н. Панченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, Изд-во МГУ, 1961, стр. 35.
- В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
- Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1960.

USING POLAROGRAPHIC MAXIMA FOR STUDYING KINETICS OF POLYMERIZATION AT LOW CONVERSIONS

V. D. Bezuglyi, E. K. Saltichuk, T. A. Alekseeva, A. I. Karamysheva

Summary

It has been proposed method of kinetic study of polymerization based on ability of polymer molecules to be absorbed on mercury drop surface thus decreasing the value of polarographic maxima. High sensitivity of polarographic maxima to surface active agents enables to study polymerization at conversions of monomer below 3%. The method has been used for study of 4-vinyl-pyridine reactivity. Rate constants and activation energies of polymerization at low and intermediate conversions have been calculated.