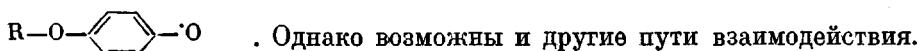


УДК 541. 64 : 678.746

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД
ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА,
ИНГИБИРОВАННОЙ *n*-БЕНЗОХИНОНОМ**

**В. М. Жумин, Р. И. Байкова, [М. Г. Гоникберг],
Г. П. Шаховский**

Известно, что в присутствии *n*-бензохинона радикальная полимеризация стирола протекает с хорошо выраженным индукционным периодом. Это объясняется тем, что радикалы, возникающие в системе, легко взаимодействуют с хиноном с образованием малоактивных радикалов, которые в основном исчезают путем реакции друг с другом или другими радикалами. Химизм реакции радикалов с хинонами в настоящее время еще полностью не выяснен. Одной из предполагаемых реакций является присоединение радикалов по двойной связи C=O хиона, при котором образуется радикал



При хорошо выраженному индукционному периоде можно определить из кинетических данных так называемый стехиометрический коэффициент μ по следующей простой формуле [1]

$$\mu = \frac{t_i \cdot w_{\text{ин}}}{Z_0}, \quad (1)$$

где t_i — индукционный период, $w_{\text{ин}}$ — скорость инициирования, Z_0 — начальная концентрация ингибитора. Коэффициент μ определяет число радикалов, дезактивированных одной молекулой хиона.

По данным Бевингтона с сотрудниками об ингибиции полимеризации стирола и метилметакрилата [2—3], а также по данным ряда других исследований можно предположить, что радикал $\text{R}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\cdot\text{O}$ реагирует с другим радикалом $\dot{\text{R}}$, давая соединение $\text{R}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{R}$. Таким образом, согласно этой схеме $\mu = 2$. Однако было найдено, что μ обычно меньше двух [4]. Это объясняется тем, что не все радикалы $\text{R}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\cdot\text{O}$ обрывают цепь: часть из них способна присоединяться по двойной связи мономера.

По литературным данным [5—7] реакции присоединения радикалов по двойной связи ускоряются давлением. В то же время исследования влияния давления на полимеризацию стирола показали, что скорость рекомбинации радикалов значительно понижается с повышением давления [5—7]. На этом основании можно было ожидать, что при высоком давлении величина μ будет меньше, чем при атмосферном давлении.

Экспериментальная часть

Для исследования полимеризации использовали дилатометрическую методику [8] с тем отличием, что не применяли «внутреннее» термостатирование. Метод заключается в регистрации уменьшения объема системы в ходе реакции, которое обычно

пропорционально глубине превращения. Стеклянный дилатометр с ртутным затвором снабжен тонкой платиновой проволокой, сопротивление которой возрастает по мере уменьшения объема вследствие понижения уровня ртути в капилляре.

Полимеризацию проводили в растворе в бензole при 50° и давлениях до 3000 кГ/см². Было найдено, что применявшаяся смесь бензола со стиролом замерзает при 3600 кГ/см² (50°).

Стирол, динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и бензол очищали, как описано в [9]. *n*-Бензохинон был несколько раз возгонялся.

После помещения дилатометра в реактор, находящийся в термостате при 50°, в реакторе создавали давление. Время создания максимального давления (3000 кГ/см²) составляло 10—12 мин.

После опыта полимер дважды осаждали метиловым спиртом из раствора в бензоле, затем растворяли в бензоле, раствор замораживали и отсасывали в вакууме до постоянного веса.

Характеристическую вязкость полимеров в растворе в бензоле определяли в вискозиметре с «подвешенным» уровнем. Молекулярный вес вычисляли по формуле $M_n = 178\ 000 [\eta]^{1.37}$ [10].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные кривые зависимости напряжения на платиновой проволоке от времени при полимеризации стирола в присутствии *n*-бензохинона. При создании начального давления выделяется теплота сжатия, которая при достаточно медленном повышении давления успе-

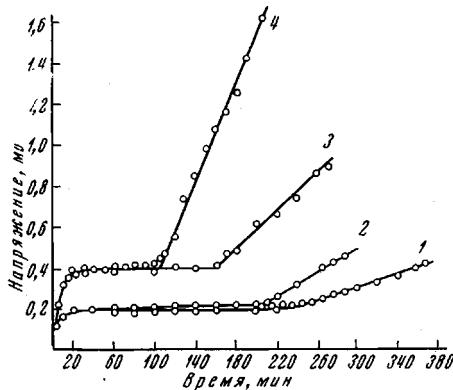


Рис. 1

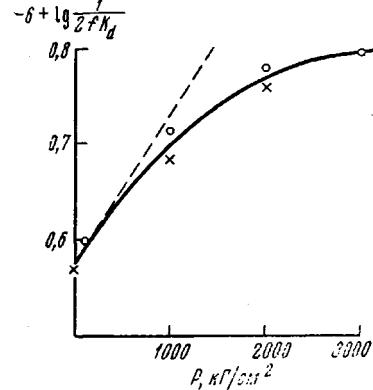


Рис. 2

Рис. 1. Радикальная полимеризация стирола (2,44 моль/л) в растворе в бензоле, ингибированная *n*-бензохиноном при 50°; [ДАК] = 0,02; [БХ] = 4,64 · 10⁻⁴ моль/л. Давление, кГ/см²: 1 — 100, 2 — 1000, 3 — 2000, 4 — 3000

Рис. 2. Зависимость логарифма величины обратной константе скорости реакции инициирования $2/k_d$, от давления

вает в значительной степени рассеяться и лишь немного (на 3—4°) повышает температуру системы; поэтому в начальный период происходит выравнивание температуры. После этого в системе не происходит заметных изменений объема, а затем начинается полимеризация.

Как видно из рис. 1, наблюдается достаточно резкий переход от индукционного периода к периоду полимеризации. Этот переход происходит при всех исследованных давлениях.

Из формулы (1) следует, что для определения μ необходимо кроме величины индукционного периода знать скорость инициирования при различных давлениях. С этой целью, как и в работе [9], были определены скорость и средняя степень неингибиционной полимеризации стирола, по которым была вычислена скорость инициирования $w_{ii} = 2w_n / \bar{P}_n$ *. Полученные результаты приведены в табл. 1. Скорость инициирования w_{ii} выражается следующим уравнением:

$$w_{ii} = 2fk_d[I],$$

* w_n — скорость полимеризации, \bar{P}_n — средняя степень полимеризации.

где k_d — константа скорости мономолекулярного распада инициатора на два радикала; f — эффективность инициирования, т. е. доля радикалов, начинаяющих цепь; $[I]$ — концентрация инициатора. В табл. 1 указаны величины константы скорости инициирования $2fk_d$.

Сравнение величин $2fk_d$ с соответствующими значениями их, приведенными в [9], показывает, что они одинаковы. В [11, 12] также по данным

Таблица 1

Полимеризация стирола в бензоле при 50°
(Стирол — 2,44 моль/л *)

$P, \text{ кГ/см}^2$	$w_{\Pi} \cdot 10^4, \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$		\bar{P}_n		$2fk_d \cdot 10^{14}, \text{ сек}^{-1}$		$(k_p^2/k_o) \cdot 10^{14}**$	
	[ДАК], моль/л							
	0,02	0,2	0,02	0,2	0,02	0,2	0,02	0,2
100	9,5	25,5	387	92	2,45	2,55	3,1	1,99
1000	21,3	63,7	1030	308	1,92	1,92	15,8	14,1
2000	40,5	115	2200	595	1,65	1,72	60,0	46,0
3000	91,4	230	4720	1350	1,69	1,50	278	200

* Концентрация стирола, как и концентрация ДАК, дана при атмосферном давлении. При высоких давлениях концентрации рассчитывали аналогично [7], т. е. с учетом небольших поправок на скимаемость органических жидкостей.

** Величины k_p^2/k_o вычислены по данным о скорости и средней степени полимеризации при различных давлениях по формуле $k_p^2/k_o = \frac{w_{\Pi} \cdot \bar{P}_n}{2[M]^2}$.

Таблица 2

Радикальная полимеризация стирола в бензоле при 50°, ингибированная *n*-бензохиноном

$P, \text{ кГ/см}^2$	$t_i, \text{ мин.}$		μ	
	[ДАК]/[БХ], моль/л			
	0,02/4,64·10 ⁻⁴	0,2/4,64·10 ⁻³	0,02/4,64·10 ⁻⁴	0,2/4,64·10 ⁻³
100	240	235	1,52	1,55
1000	202	203	1,09	1,09
2000	155	182	0,74	0,91
3000	103	155	0,52	0,68

о скорости и средней степени полимеризации стирола (в массе) с тем же инициатором дана величина $2,94 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$. Близкие результаты получены при использовании другого метода определения, а именно ингибирования полимеризации стабильными свободными радикалами [13].

Необходимо учесть, что величина $2fk_d$ немного уменьшается с понижением концентрации стирола. Для концентрации 2,44 моль/л по зависимости, данной в [4], получаем значение $2,7 \cdot 10^{-8}$, которое близко к соответствующей величине в табл. 1 (при 100 кГ/см²) и совпадает со значением $2fk_d$, вычисленным по данным работы [9] при атмосферном давлении.

На рис. 2 величина $\lg(1/2fk_d)$ отложена против давления с использованием данных настоящей работы и работы [9]. Через точки проведена общая кривая, по наклону касательной к которой в начале координат вычислено значение $\Delta V_{in} \neq$, равное $9,7 \text{ см}^3/\text{моль}$. Это значение $\Delta V_{in} \neq$ такое же, как полученное методом улавливания радикалов иодом в [14].

При ингибиранной полимеризации скорость реакции после индукционного периода, по нашим данным, близка к скорости полимеризации, наблюдавшейся в отсутствие ингибитора. Молекулярный вес выделенного полимера также не изменяется.

В табл. 2 указаны продолжительность индукционного периода при различных давлениях и величины стехиометрических коэффициентов, вычисленные по формуле (1) с учетом

Таблица 3
Сравнение скоростей присоединения
радикалов к стиролу

$P, \text{ кГ/см}^2$	$(w_p''/w_{\text{II}}) \cdot 10^3$	
	[ДАК] — 0,020 моль/л [БХ] — 4,64 · · 10 ⁻⁴ моль/л	[ДАК] — 0,200 моль/л, [БХ] — 4,64 · · 10 ⁻³ моль/л
100	1,6	5,8
1000	1,6	5,4
2000	1,3	4,8
3000	1,0	3,5

Рассмотрим следующую упрощенную схему ингибиранной полимеризации стирола: радикал присоединяется к молекуле *n*-бензохинона по связи С=О с образованием неактивного ароматического радикала; обрыв цепи происходит только путем рекомбинации активного и неактивного радикалов.

По данной схеме и из определения величины μ [4] получаем

$$\mu = 2 \frac{w_0}{w_0 + w_p''}, \quad (2)$$

где w_0 — скорость реакции обрыва путем взаимодействия радикала, содержащего на конце звено стирола, с неактивными радикалами, содержащими на конце звено бензохинона; w_p'' — скорость реакции присоединения последнего радикала к стиролу.

Простое преобразование уравнения (2) дает

$$\frac{2}{\mu} - 1 = \frac{w_p''}{w_0}, \quad (3)$$

а поскольку $w_{\text{ин}} = w_0$, то

$$w_p'' = \left(\frac{2}{\mu} - 1 \right) w_{\text{ин}} \quad (4)$$

По этой формуле и данным табл. 1 и 2 величина $w_p'' \cdot 10^3$ составляет: 1,5 (100 kG/cm^2), 3,4 (1000 kG/cm^2), 5,30 (2000 kG/cm^2) и 9,0 (3000 kG/cm^2). Как видно, скорость реакции присоединения радикалов, возникающих при реакции с бензохиноном, к стиролу на три порядка ниже скорости присоединения полистирольных радикалов к тому же стиролу (скорости полимеризации стирола) *. Однако давление ускоряет оба процесса почти одинаково, так как отношения скоростей этих реакций при давлениях до 2000 kG/cm^2 мало различаются (табл. 3).

Можно показать, что полученные результаты позволяют вычислить разность между объемным эффектом активации реакции присоединения радикала, содержащего на конце звено бензохинона, к стиролу и половиной объемного эффекта активации обрыва цепи, которая, как предполагается, происходит путем соединения двух различных радикалов.

* Скорость полимеризации стирола равна скорости присоединения полистирольных радикалов к стиролу.

данных табл. 1.

Для *n*-бензохинона при блочной полимеризации стирола при атмосферном давлении (50°, ДАК) в [4] дано значение $\mu = 1,26$. Однако из той же работы [4] следует, что по мере разбавления стирола «инертным» растворителем (в частности, бензолом) μ возрастает и стремится к теоретическому значению два.

Из данных табл. 2 видно, что с повышением давления как t_i , так и μ уменьшаются.

Перепишем уравнение (3) в виде

$$\frac{2}{\mu} - 1 = \frac{k_p''[\dot{B}][M]}{k_o[\dot{B}][X]} = \frac{k_p''[M]}{k_o[X]}, \quad (5)$$

где $[B]$ — концентрация радикалов, содержащих на конце звено бензохинона, $[X]$ — концентрация радикалов, содержащих на конце звено стирола и радикалов, образовавшихся при распаде инициатора.

Логарифмирование и последующее дифференцирование уравнения (5), дает

$$\left(\frac{\partial \ln \left(\frac{2}{\mu} - 1 \right)}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln k_p''}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln [M]}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_o}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln [X]}{\partial P} \right)_T \quad (6)$$

Определим величину $(\partial \ln [\dot{X}] / \partial P)_T$ следующим образом. В стационарном состоянии [1]

$$w_{\text{ин}} = 2(1-q)k_p'[X][B] \quad (7)$$

$$w_{\text{ин}} = k_o[X][B], \quad (8)$$

где $q = k_p''[B][M] / k_p'[X][B]$ — вероятность продолжения цепи радикалом, содержащим на конце звено бензохинона, $(1-q)$ — вероятность обрыва цепи путем соединения того же радикала с радикалом, содержащим на конце звено стирола, k_o — константа скорости обрыва, k_p' — константа скорости присоединения радикалов к бензохинону.

Из уравнений (7) и (8) находим

$$[\dot{X}]^2 = \left(\frac{w_{\text{ин}}}{2k_p''[B][M]} + 1 \right) \frac{k_p''}{k_p'} \frac{w_{\text{ин}}}{k_o} \frac{[M]}{[B]} \quad (9)$$

Логарифмирование и дифференцирование по давлению уравнения (9), дает, если принять, что k_p'' / k_p' мало изменяется с давлением (так как k_p'' и k_p' характеризуют однотипные реакции)

$$\left(\frac{\partial \ln [\dot{X}]}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln \left(\frac{w_{\text{ин}}}{2k_p''[B][M]} + 1 \right)}{\partial P} \right]_T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln w_{\text{ин}}}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln k_o}{\partial P} \right)_T \quad (10)$$

Обозначим $(\partial \ln [\dot{X}] / \partial P)_T \equiv -\Delta V_x^\neq / RT$ и

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{w_{\text{ин}}}{2k_p''[B][M]} + 1 \right)}{\partial P} \right] \equiv -\Delta V_i^\neq / RT, \text{ тогда}$$

$$-\Delta V_x^\neq = \frac{1}{2} (\Delta V_i^\neq - \Delta V_{\text{ин}}^\neq - \Delta V_t^\neq)$$

Величины $\Delta V_{\text{ин}}^\neq$ и ΔV_t^\neq определяются из полученных данных путем графического дифференцирования зависимости скорости инициирования и величины $(w_{\text{ин}} / 2k_p''[B][M] + 1)$ от давления; величина $k_p''[B][M] = w_p''$ определяется по уравнению (4); $\Delta V_{\text{ин}}^\neq$ и ΔV_t^\neq равны при атмосферном давлении соответственно 10 и 15 см³/моль. Отсюда $-\Delta V_x^\neq = 1/2 \Delta V_t^\neq - 12.5$.

Концентрация в жидкой среде мало изменяется с давлением; вклад ΔV_m^\neq этого изменения в общий объемный эффект активации можно принять равным ~ 1.5 см³/моль (усредненная величина по данным о сжи-

маемости жидкостей). Учитывая все это, напишем уравнение (6) в виде

$$-\frac{1}{RT} \left[\frac{\partial \ln \left(\frac{2}{\mu} - 1 \right)}{\partial P} \right]_T = \Delta V_p^{\neq} + \Delta V_m^{\neq} - \Delta V_o^{\neq} - \Delta V_x^{\neq} = \\ = \Delta V_p^{\neq} - \frac{1}{2} \Delta V_o^{\neq} - 14$$

На рис. 3, а величина $\lg (2/\mu - 1)$ отложена в зависимости от давления. Вычисленная по наклону касательной при $P = 1 \text{ кГ/см}^2$ величина $\Delta V_p^{\neq} - \frac{1}{2} \Delta V_o^{\neq} - 14$ составляет $-35 \text{ см}^3/\text{моль}$; следовательно, $\Delta V_p^{\neq} - \frac{1}{2} \Delta V_o^{\neq} = -21 \text{ см}^3/\text{моль}$.

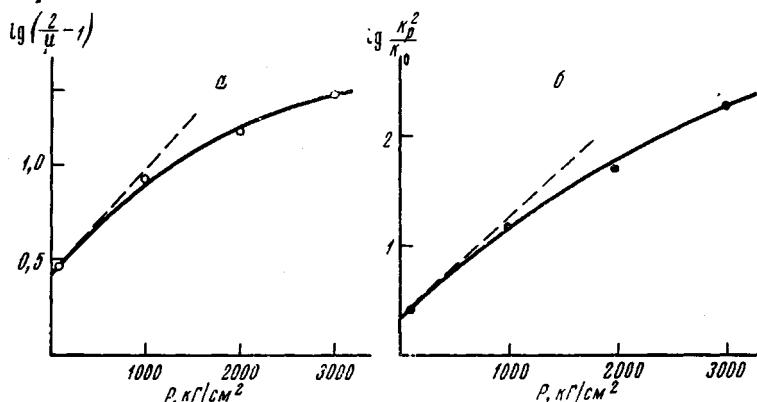


Рис. 3. Полимеризация стирола, ингибиранная *n*-бензохиноном (а) и неингибиранная (б)

Для неингибиированной радикальной полимеризации стирола по данным последнего столбца табл. 1 была определена величина $\Delta V_p^{\neq} - \frac{1}{2} \Delta V_o^{\neq}$, которая оказалась равной $-27 \text{ см}^3/\text{моль}$, т. е. заметно больше по абсолютному значению (рис. 3, б). Возможно, что это количественное различие обусловлено различием в объемных эффектах активации реакций обрыва цепи. Если объемный эффект активации в реакции роста цепи при полимеризации стирола близок к объемному эффекту присоединения радикала, содержащего на конце звено бензохинона, к стиролу, то обрыв цепи при ингибиранной полимеризации стирола также замедляется давлением. Так, при $\Delta V_p^{\neq} = -18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\Delta V_o^{\neq} = 6 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Выводы

1. При ингибиранной *n*-бензохиноном радикальной полимеризации стирола увеличение давления приводит к уменьшению индукционного периода t_i и стехиометрического коэффициента μ : при давлении 100 кГ/см^2 $t_i = 240 \text{ мин.}$, $\mu = 1,55$, а при 3000 кГ/см^2 $t_i = 129 \text{ мин.}$, $\mu = 0,6$. Этот результат является следствием того, что реакция присоединения радикала, содержащего на конце звено *n*-бензохинона, к стиролу ускоряется давлением, а реакция рекомбинации радикалов замедляется.

2. На основании полученных данных определена разность $\Delta V_p^{\neq} - \frac{1}{2} \Delta V_o^{\neq}$ между объемным эффектом активации реакции присоединения радикала, содержащего на конце звено бензохинона, к стиролу и половиной объемного эффекта активации реакции обрыва цепи; эта разность составляет $-21 \text{ см}^3/\text{моль}$. Соответствующая величина для неингибиранной полимеризации стирола равна $-27 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
24 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 152.
2. J. Bevington, N. Chanem, H. Melville, J. Chem. Soc., 1955, 2822.
3. J. Bevington, N. Chanem, H. Melville, Trans. Faraday Soc., 51, 946, 1955.
4. Ф. Тюдёш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, изд-во «Мир», 1966.
5. A. E. Nicholson, R. G. W. Norrish, Disc. Faraday Soc., 1956, No. 22, 104.
6. C. Walling, J. Pellow, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4776, 1957.
7. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. Н. Загорбанина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 997.
8. А. А. Жаров, Н. С. Ениколопян, Ж. физ. химии, 38, 2727, 1964.
9. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. Н. Загорбанина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 827.
10. F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1691, 1951.
11. J. P. Van Hook, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 33, 429, 1958.
12. A. V. Tobolsky, J. A. Offenbach, J. Polymer Sci., 16, 311, 1955.
13. F. Tüdös, T. Berezhnich-Färst, M. Azori, Acta chim. Hung., 24, 91, 1960.
14. A. H. Ewald, Disc. Faraday Soc., 1956, No. 22, 138.

THE INFLUENCE OF HIGH PRESSURE ON THE INDUCTION PERIOD DURING THE RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE INHIBITED BY *p*-BENZOQUINONE

V. M. Zhulin, R. I. Batkova, [M. G. Gonikberg],
G. P. Shakhevskoj

Summary

Radical polymerization of styrene in benzene in the presence of bisazobutyronitrile inhibited by *p*-benzoquinone at 50°C and pressures up to 3000 kg/cm² has been studied. It has been shown that the induction period (*t*) and the stoichiometric coefficient (μ) are decreased by pressure (at 100 kg/cm, *t* = 240 min., μ = 1.55, and at 3000 kg/cm², *t* = 129 min., μ = 0.6). This is because the rate of the reaction of the radical having a benzoquinone unit on its end with styrene is increased by an increase in pressure. The rate of radical recombination decreases with an increase in pressure.