

УДК 541.64:542.952

О ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ СЛАБЫХ ИНГИБИТОРОВ*В. А. Попов, Г. П. Гладышев*

В работах [1, 2] было показано, что при полимеризации метилметакрилата в массе на глубоких степенях превращения можно количественно оценить активность слабых ингибиторов (константа ингибирования $k_{ин} \leqslant 10^{-1}$ л/моль·сек).

Поскольку обрыв цепей при глубоких конверсиях протекает в результате взаимодействия макрорадикалов с молекулами слабого ингибитора, то обычно пост-полимеризация описывается следующим уравнением:

$$\ln(v_1/v_t) = k_{ин}[ИН](t - t_1), \quad (1)$$

где v_1 — скорость пост-полимеризации, соответствующая времени t_1 , к моменту которого уравнение становится выполнимым; v_t — скорость пост-полимеризации в текущий момент времени t ; [ИН] — концентрация слабого ингибитора. Построив зависимость $\ln(v_1/v_t)$ от $(t - t_1)$, легко получить величину $k_{ин}[ИН]$ и отсюда $k_{ин}$.

Можно было полагать, что данный метод количественной оценки эффективности слабых ингибиторов также применим для изучения систем, полимеризация в которых сопровождается выделением новой фазы. Гетерофазная полимеризация характеризуется некоторыми особенностями — ярко выраженным автоускорением реакции, аномальными величинами молекулярных весов, синтезируемых полимеров, значительным пост-эффектом и т. д. [3, 4]. Эти особенности связаны с диффузионным механизмом обрыва и окклюдированием макрорадикалов. В случае гетерофазной полимеризации роль реакции обрыва растущих цепей на молекулах слабого ингибитора должна быть велика даже на начальных степенях превращения, что позволяет сравнительно легко получить надежные данные о реакционной способности слабых ингибиторов и макрорадикалов в таких системах*.

Данная работа посвящена исследованию возможности применения метода количественного определения активности слабых ингибиторов при гетерофазной полимеризации и изучению некоторых кинетических особенностей полимеризации акрилонитрила (АН) в массе в присутствии дифениламина (ДФА).

Экспериментальная часть

Стабилизированный АН трижды обрабатывали 5%-ным водным раствором NaOH, промывали дистilledированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушили CaCl_2 и перегоняли под вакуумом (т. кип. $30^\circ/260$ мм, $n_D^{20} 1,3912$).

Динитрил азодизомасляной кислоты (ДАК) трижды перекристаллизовывали из изопропилового спирта и сушили на воздухе.

ДФА перекристаллизовывали из изопропилового спирта и сушили на воздухе. Содержание азота по Кельдалю 8,24% (теоретич.— 8,28%).

* Следует заметить, что при гомогенной полимеризации необходимо предварительно определить конверсию, при которой уравнение (1) становится выполнимым. Для некоторых мономеров со слабо выраженным гель-эффектом (стирол, винилацетат) это вызывает известные затруднения.

Диметилформамид (ДМФА) марки ч, высушенный над P_2O_5 , дважды перегоняли при атмосферном давлении (т. кип. $153^\circ/760\text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4270$).

Метанол кипятили с прокаленной окисью кальция и перегоняли (т. кип. $64,5^\circ/760\text{ мм}$, $n_D^{20} 1,3284$).

Кинетику гетерофазной полимеризации изучали дилатометрическим способом. Удобным оказался дилатометр (рис. 1), состоящий из ячейки 1 объемом $\sim 10\text{ мл}$,

расширения 2, двух калиброванных капилляров 3 и 5 и трубы 4. Расширение 2 служит для предотвращения зашивания капилляра 3 образующимся полимером. Калиброванный капилляр 5 диаметром $1,30\text{ мм}$ (падение мениска жидкости на 1 мм соответствует $0,037\%$ -ной конверсии АН при объеме ячейки 10 мл и факторе контракции 0,36 при 60° [1]) служит для снятия кинетики полимеризации при 60° . Калиброванный капилляр 3 диаметром $0,77\text{ мм}$ (падение мениска жидкости на 1 мм соответствует $0,0145\%$ -ной конверсии при объеме ячейки 10 мл и факторе контракции 0,32 при 17° [1]) служит для снятия кинетики пост-полимеризации при 17° . Калиброванная трубка 4 служит для компенсации сжатия реакционной смеси при охлаждении системы с 60 до 17° .

Мономер, содержащий инициатор и ингибитор, заливали в дилатометр. В заполненном дилатометре объем реакционной смеси в трубке 4 при 17° составлял $0,11$ — $0,15\text{ мл}$, что соответствовало конверсии АН при 60° на $3,06$ — $4,17\%$. После шести-, семикратного замораживания реакционной смеси и вакуумирования системы до остаточного давления порядка 10^{-3} мм дилатометр отапливали и переносили в термостат ($60 \pm 0,01^\circ$). Уровень жидкости устанавливали через 3—4 мин. в верхнем конце капилляра 5. Начало полимеризации отсчитывали после выравнивания температур в термостате и дилатометре, что соответствовало появлению опалесценции в ячейке 1. Полимеризацию проводили на 3 — $4,5\%$ (в зависимости от объема смеси в трубке 4 при заполнении дилатометра), и дилатометр переносили в другой термостат ($17 \pm 0,003^\circ$). Уровень жидкости устанавливали в верхней части капилляра 3.

Для установления в реакционной ячейке температуры второго термостата и стекания жидкости со стенок капилляра 5 и трубы 4 требуется определенное время. Поэтому пост-эффект снимали через некоторый, установленный экспериментально, промежуток времени, отсчитанный с момента перенесения дилатометра в термостат с температурой 17° .

Скорость иницирования при охлаждении системы от 60 до 17° уменьшается в $\sim 10^3$ раз [5], т. е. при 17° она становится пренебрежимо малой.

После проведения опыта реакционную ячейку отрезали и заменили новой.

Для исследования кинетики гомогенной полимеризации в диметилформамиде применяли обычный дилатометр [1] с объемом ячейки $\sim 13\text{ мл}$ и диаметром капилляра $1,07\text{ мм}$. Для проведения полимеризации АН в массе до глубоких степеней превращения использовали ртутный дилатометр [1].

Полимеризацию прерывали после $\sim 10\%$ -ной конверсии быстрым охлаждением реакционной массы, полимер промывали метанолом, пересаждали в метаноле из раствора в ДМФА, вновь промывали метанолом и сушили при 50° . Навески полимера растворяли в ДМФА и определяли вязкость растворов в вискозиметре типа Бинштейна при 35° [6]. Молекулярный вес M полимеров вычисляли по формуле $[\eta] = 2,78 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.76}$ [7].

Результаты и их обсуждение

Исследование гомогенной полимеризации АН в растворе диметилформамида в присутствии ДФА показало, что ДФА является слабым ингибитором, активность которого не может быть оценена обычными методами. Так, скорость полимеризации при концентрации АН $3,5\text{ моль/л}$ постоянна на начальных степенях превращения и практически не изменяется при добавлении ДФА в количестве $0,48 \cdot 10^{-2}$ и $1,21 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$. Последнее указывает на очень низкую ингибирующую активность ДФА.

Полимеризация АН в массе характеризуется резким ускорением (рис. 2, кривая 1), и скорость реакции при конверсии 3 — $3,5\%$ почти на два порядка выше, чем в растворе. В противоположность гомогенной реакции скорость гетерофазной полимеризации при добавлении небольших

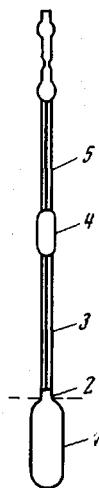


Рис. 1. Дилатометр для снятия кинетики химически инициированной полимеризации и пост-полимеризации при понижененных температурах. Штриховая линия — уровень воды в термостате

экспериментально, промежуток времени, отсчитанный с момента перенесения дилатометра в термостат с температурой 17° .

Скорость иницирования при охлаждении системы от 60 до 17° уменьшается в $\sim 10^3$ раз [5], т. е. при 17° она становится пренебрежимо малой.

Для исследования кинетики гомогенной полимеризации в диметилформамиде применяли обычный дилатометр [1] с объемом ячейки $\sim 13\text{ мл}$ и диаметром капилляра $1,07\text{ мм}$. Для проведения полимеризации АН в массе до глубоких степеней превращения использовали ртутный дилатометр [1].

Полимеризацию прерывали после $\sim 10\%$ -ной конверсии быстрым охлаждением реакционной массы, полимер промывали метанолом, пересаждали в метаноле из раствора в ДМФА, вновь промывали метанолом и сушили при 50° . Навески полимера растворяли в ДМФА и определяли вязкость растворов в вискозиметре типа Бинштейна при 35° [6]. Молекулярный вес M полимеров вычисляли по формуле $[\eta] = 2,78 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.76}$ [7].

Результаты и их обсуждение

Исследование гомогенной полимеризации АН в растворе диметилформамида в присутствии ДФА показало, что ДФА является слабым ингибитором, активность которого не может быть оценена обычными методами. Так, скорость полимеризации при концентрации АН $3,5\text{ моль/л}$ постоянна на начальных степенях превращения и практически не изменяется при добавлении ДФА в количестве $0,48 \cdot 10^{-2}$ и $1,21 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$. Последнее указывает на очень низкую ингибирующую активность ДФА.

Полимеризация АН в массе характеризуется резким ускорением (рис. 2, кривая 1), и скорость реакции при конверсии 3 — $3,5\%$ почти на два порядка выше, чем в растворе. В противоположность гомогенной реакции скорость гетерофазной полимеризации при добавлении небольших

количество ДФА заметно понижается (рис. 2). При концентрациях ДФА, больших $0,48 \cdot 10^{-2}$ моль/л, полимеризация протекает с постоянной скоростью после некоторого периода ускорения. Специальными опытами было установлено, что постоянная скорость полимеризации наблюдается до 50–60%-ной конверсии. При меньших концентрациях ингибитора стаци-

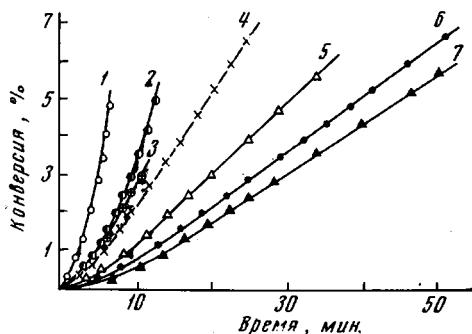


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации АН в массе в присутствии ДФА. Концентрация ДАК — $0,245 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 60° . Концентрация ДФА, моль/л: 0 (1); $0,12 \cdot 10^{-2}$ (2); $0,24 \cdot 10^{-2}$ (3); $0,48 \cdot 10^{-2}$ (4); $1,21 \cdot 10^{-2}$ (5); $2,42 \cdot 10^{-2}$ (6) и $3,64 \cdot 10^{-2}$ (7)

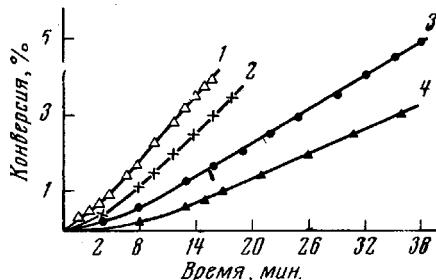


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации АН в массе в присутствии $2,42 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДФА, 60° . Концентрация ДАК, моль/л: $0,49 \cdot 10^{-2}$ (1); $0,37 \cdot 10^{-2}$ (2); $0,245 \cdot 10^{-2}$ (3); $0,1835 \cdot 10^{-2}$ (4)

онарного состояния не наблюдается, по крайней мере, на начальных стадиях реакции. С повышением концентрации ДФА скорость реакции падает, увеличивается продолжительность нестационарного периода и понижается степень конверсии, при которой наблюдается переход к стационарному состоянию.

На рис. 3 представлены аналогичные кинетические кривые полимеризации АН при различных концентрациях инициатора, но постоянной концентрации ДФА.

Появление нестационарного участка на кинетических кривых объясняется тем, что в начальный период подвижность и доступность активных концов макрорадикалов является достаточно высокой, чтобы обрыв цепей протекал частично при взаимодействии макрорадикалов. По мере выделения нерастворимой полимерной фазы роль бимолекулярной реакции взаимодействия макрорадикалов уменьшается вследствие диффузионных затруднений. В то же время проницаемость полимерных агрегатов для молекул ингибитора сохраняется достаточно высокой для протекания реакции обрыва на ингибиторе в кинетической области. Коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в твердых полимерных телах обычно имеют порядок $10^{-9} - 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ [8–10] (например, коэффициент диффузии АН в капроновом волокне при 22° равен $1,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ [11]), откуда следует, что для диффузионного контроля реакции ингибирования значение $k_{\text{ин}}$ должно быть выше $10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ [12].

Если в стационарном состоянии взаимодействием макрорадикалов можно пренебречь, то должны быть выполнимы следующие уравнения [1]:

$$v = \frac{k_p[M]_0}{k_{\text{ин}}[I\text{H}]} \cdot 2k_{\text{расп}} \cdot f \cdot [I\text{H}]_0 \quad (2)$$

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]_0}{k_{\text{ин}}[I\text{H}]},$$

где v — скорость полимеризации; \bar{P} — средняя степень полимеризации; $[M]_0$ и $[I\text{H}]_0$ — начальные концентрации мономера и инициатора соответственно; k_p — константа скорости реакции роста цепи, $k_{\text{расп}}$ — константа скорости распада инициатора; f — эффективность инициирования.

По данным, приведенным на рис. 2 и 3, были вычислены скорости полимеризации в стационарном состоянии для различных концентраций ингибитора и инициатора и построены зависимости v от $[I]_0$ и $1/[I]_0$ (рис. 4 и 5). На рис. 5 представлена также зависимость молекулярного веса полимера с изменением концентрации ДФА. Из рис. 4 и 5 следует, что уравнения (2) и (3) выполняются, вычисленный порядок реакции по ингибитору равен ($-1,01$), а по инициатору — ($1,0$).

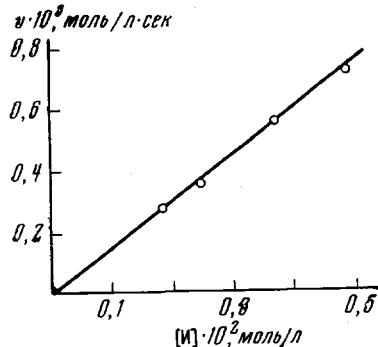


Рис. 4. Зависимость стационарной скорости полимеризации АН от концентрации инициатора при постоянной концентрации ДФА ($2,42 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

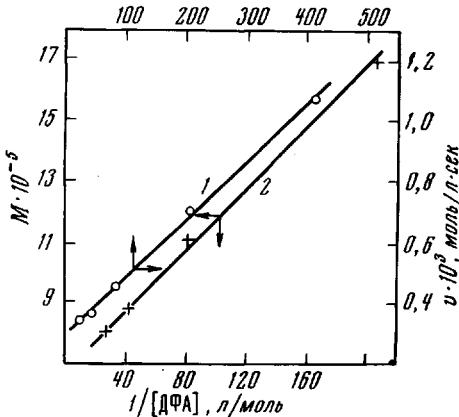


Рис. 5. Зависимость стационарной скорости полимеризации (1) и молекулярного веса поликарилонитрила (2) от величины обратной концентрации ДФА. Концентрация инициатора постоянна ($0,245 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Совокупность приведенных данных указывает на то, что при полимеризации АН в массе реакция обрыва цепи происходит практически только на молекулах ДФА и протекает в кинетической области.

Из данных рис. 5 по уравнению (3) вычислено отношение $k_p / k_{in} = 6,55$ при 60° . Если принять $k_{расп\ 60^\circ}$, равную $0,87 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ [5], и эффективность инициирования $f = 0,55$ [13], то из уравнения (2) следует $k_p / k_{in} = 5,9$, что хорошо согласуется с найденной величиной.

Обычно полимеризация, сопровождающаяся выделением слабонабухшего полимера, характеризуется более низкими величинами констант роста и обрыва цепи по сравнению с гомогенными условиями. Так, в одной из работ [14] показано, что при полимеризации АН в массе k_p понижается на ~ 3 порядка и равна при 60° $0,35 \text{ л/моль·сек}$. Если принять это значение, то вычисленная концентрация макрорадикалов $[R']$ имеет порядок 10^{-4} моль/л и находится в согласии с экспериментально найденными величинами ($[R'] = 10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л) при полимеризации АН в массе [3, 14].

Из сказанного выше можно заключить, что добавление небольших количеств слабых ингибиторов эффективно регулирует гетерофазную полимеризацию АН (скорость полимеризации, молекулярный вес полимера). По-видимому, этот вывод можно распространить и на другие системы, характеризующиеся выделением новой фазы при полимеризации.

Изучение пост-эффекта при полимеризации АН в массе позволило оценить ингибирующую активность ДФА. На рис. 6 показана пост-полимеризация АН при 17° в присутствии и без ДФА. В предположении о квадратичном обрыве макрорадикалов в отсутствие ингибитора пост-полимеризация должна описываться уравнением [14]

$$1/v_t = k_0 t / k_p [M]_0 + 1/v_a, \quad (4)$$

где v_n — скорость пост-полимеризации в момент времени $t = 0$; k_0 — константа обрыва. Как видно из рис. 7, кривая пост-эффекта спрямляется в координатах $\lg(v_1/v_T) - t$. Из уравнения (4) по данным рис. 7, вычислено отношение $k_p/k_0 = 0,46 \cdot 10^{-2}$ при 17° . С учетом имеющихся в литературе данных по температурной зависимости константы скорости роста цепи [15] величина k_p при 17° будет отличаться от $k_p = 0,35 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ не

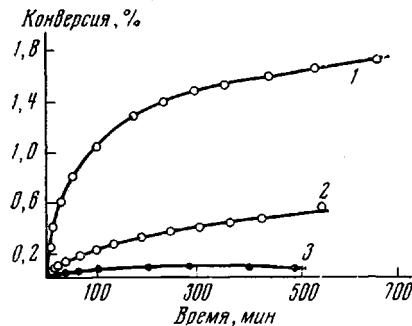


Рис. 6. Кинетические кривые пост-полимеризации АН в присутствии ДФА, 17° . Концентрация ДФА, моль/л: 0 (1); $0,48 \cdot 10^{-2}$ (2); $1,21 \cdot 10^{-2}$ (3).

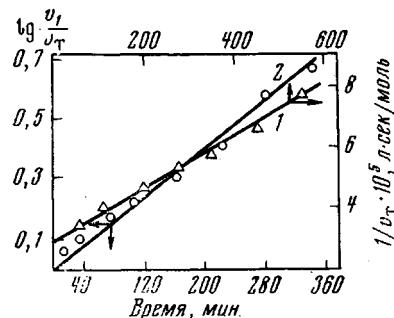


Рис. 7. Зависимость $1/v_t$ (1) и $\lg(v_1/v_T)$ (2) от времени для пост-полимеризации АН. Концентрация ДФА, моль/л: 0 (1); $0,48 \cdot 10^{-2}$ (2).

более чем на порядок. Это приводит к $k_0 \geq 8 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. Величину k_0 можно оценить также из критериального соотношения $v_n \cdot k_0 / (k_{ин} [\text{ИН}]^2) = 0,1$ (v_n — скорость инициирования), справедливого в случае протекания линейного и квадратичного обрывов цепи при условии, что преобладает линейный [16]. Подставляя для $17^\circ v_n = 2 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$, $k_{ин} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ (см. ниже) и $[\text{ИН}] = 0,48 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, получим $k_0 \leq 30 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, что согласуется с полученной ранее величиной. Однако, как было показано рядом авторов [14, 17, 18], отношение k_p/k_0 при гетерофазной полимеризации не является постоянной величиной и зависит от степени конверсии и свойств среды.

Как уже указывалось, в присутствии ингибитора для выполнения уравнения (1) необходимо, чтобы скорость гибели макрорадикалов по реакции $R^\cdot + R^\cdot$ была пренебрежимо малой по сравнению со скоростью обрыва цепей на молекулах ингибитора. Меняя концентрацию ингибитора, легко установить, когда пост-конверсия в присутствии ДФА значительно меньше пост-конверсии без ДФА. Тогда можно полагать, что гибель макрорадикалов практически протекает по реакции $R^\cdot + \text{ИН}$. Как видно из рис. 6, указанное условие легко выполняется при концентрациях ДФА, больших $0,48 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. По данным, приведенным на рис. 6, были построены зависимости $\lg(v_1/v_T)$ от t (рис. 7). Видно, что эксперимент согласуется с теорией. Значение $k_{ин}$, вычисленное из наклона прямой, равно $1,61 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ при 17° *. При k_p , равной $0,35 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ [14], величина $k_{ин} = 5,35 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ при 60° .

Известные методы Кайса — Багдасарьяна [15, 19, 20] не позволяют количественно определять эффективность подобных малореакционноспособных соединений в radicalных реакциях.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации акрилонитрила (АН) в массе и в диметилформамиде в присутствии слабого ингибитора дифениламина (ДФА). Показано, что обрыв растущих цепей при полимеризации АН в массе протекает на молекулах ДФА.

* Поскольку одна молекула ДФА дезактивирует два макрорадикала, то величина $k_{ин}$ включает в себя стехиометрический коэффициент 2.

2. Показана возможность регулирования гетерофазной полимеризации добавлением слабых ингибиторов.

3. Показана принципиальная возможность применения прямого метода количественной оценки реакционной способности слабых ингибиторов при гетерофазной полимеризации. Указанным методом определена константа ингибирования ДФА радикальной полимеризации АН в массе.

Поступила в редакцию

19 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, К. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, изд-во «Наука», 1968.
2. Т. М. Туреханов, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Вестник АН КазССР, 1967, 5.
3. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джейкинс, П. Оньюон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
4. W. M. Thomas, Fortsch. Hochpol. Forsch., 2, 401, 1961; Химия и технол. полимеров, 1962, № 5, 30.
5. V. Van-Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.
7. Н. Кобаяashi, J. Polymer Sci., 34, 369, 1959.
8. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., 6, 1763, 1964.
9. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1908, 1966.
10. G. Rehagl, Kunststoffe, 53, 605, 1963.
11. А. И. Куриленко, В. И. Гусев, Высокомолек. соед., 8, 573, 1966.
12. G. Schulz, Z. phys. Chem., 8, 284, 1956.
13. P. F. Onyon, J. Polymer Sci., 22, 19, 1956.
14. C. E. H. Bawn, T. P. Hobin, W. J. McGarry, J. Chem. Phys., 56, 791, 1959.
15. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
16. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
17. R. Bensasson, A. Bernas, J. Polymer Sci., 30, 163, 1958.
18. И. Е. Волохович, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., А11, 2544, 1969.
19. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
20. J. L. Kice, J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.

ON HETEROPHASE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF WEAK INHIBITORS

V. A. Popov, G. P. Gladyshev

Summary

The polymerization kinetics of acrylonitrile in bulk and in dimethylformamide solution in the presence of a weak inhibitor-diphenylamine have been studied. The rate of homogeneous polymerization does not depend on the concentration of the weak inhibitor. Under heterogeneous conditions, the rate and degree of polymerization decrease with increasing amount of diphenylamine. During separation of the polymer phase the chain termination reaction through interaction of macroradicals with diphenylamine molecules occurs in the kinetic region, which permits to assess quantitatively the efficiency of weak inhibitors. The inhibition constant in the system studied has been determined.