

УДК 541(64+127):542.952

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
КВАДРАТИЧНОГО ОБРЫВА ЦЕПИ ИНГИБИТОРНЫМ МЕТОДОМ**

М. П. Березин, Л. И. Махонина, Г. В. Королев

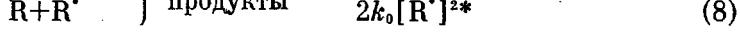
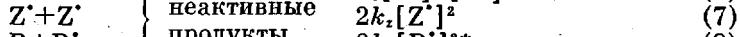
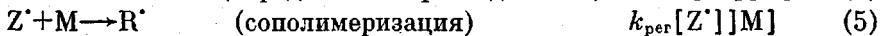
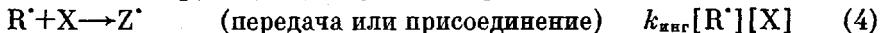
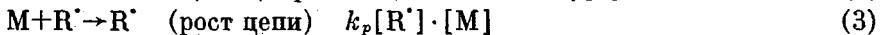
Термометрическим методом изучена кинетика ингибиции тринитротолуолом полимеризации метилметакрилата (ММА) при постоянной скорости иницирования w_i и варьированной концентрации ингибитора [X] при 60°. Определена константа скорости ингибиции $k_{инг}$ по уравнению Кайса двумя способами: изменяя параметр Φ , характеризующий отношение приведенных скоростей ингибиции и неингибиции полимеризации за счет изменения [X] (при нулевой глубине полимеризации), и используя предложенное нами изменение Φ с глубиной полимеризации за счет изменения константы скорости квадратичного обрыва цепи k_0 с глубиной при постоянных [X] и w_i (35,5 и 33,9 л/моль·сек соответственно). Полученные нами значения $k_{инг}$ для тринитротолуола удовлетворительно согласуются как между собой, так и с литературными данными ($k_{инг}=23$ л/моль·сек при 44,5°). Предложен способ определения изменения k_0 с глубиной полимеризации за счет изменения параметра Φ по ходу превращения. Впервые определено изменение k_0 с глубиной полимеризации MMA (2,5·10⁻⁷ при нулевой глубине превращения до 2,2·10⁻⁵ л/моль·сек при 50% превращения).

Существующие в настоящее время методы определения изменения константы скорости квадратичного обрыва цепи k_0 по ходу полимеризации весьма трудоемки [1, 2]. По-видимому, можно определять изменение k_0 с глубиной полимеризации ингибиторным методом, положив в основу уравнение Кайса [3], которое самим автором было предложено для определения константы скорости ингибиции $k_{инг}$ на нулевых глубинах превращения. Такой метод определения k_0 с глубиной, на наш взгляд, представляет дополнительный интерес, поскольку изучение изменения k_0 с глубиной в ингибиции полимеризации вообще не проводилось.

Для определения $k_{инг}$ Кайс предлагает следующее уравнение:

$$\frac{\Phi^2 [X]}{1 - \Phi^2} = \frac{k_0}{2k_p k_{инг}} \frac{w_{инг}}{[M]} + \frac{k_{пер}}{k_c} \cdot \frac{k_0 [M]}{k_{инг}}, \quad (1)$$

которое им получено из расчета в стационарном приближении следующей кинетической схемы:



В уравнении (1) X — ингибитор, а Φ — параметр, характеризующий отношение приведенных скоростей ингибиции полимеризации к неин-

* $2k_0' = k_0$.

гибирированной $w_{инг}/w$ (расшифровку констант см. из кинетической схемы, приведенной выше). Изменяя параметр Φ (либо изменением концентрации ингибитора при постоянной скорости инициирования, либо оставляя постоянным концентрацию ингибитора $[X]$, изменения w_i , либо изменением того и другого одновременно) и проводя графическое решение уравнения (1) в координатах $\Phi^2[X]/(1-\Phi^2)-w_{инг}/[M]$ из тангенса угла наклона, равного $k_0/k_p k_{инг}$ при известных k_0 и k_p , можно определить $k_{инг}$.

Нами предлагается использовать уравнение (1) для определения k_0 , приняв во внимание следующее. Ранее [4] на примере ингибирированной полимеризации олигоэфиракрилатов было показано, что параметр Φ изменяется по ходу полимеризации за счет изменения константы скорости квадратичного обрыва цепи с глубиной превращения. Следовательно, экспериментально определив при текущей глубине превращения параметр $\Phi(\Phi_r)$ и используя уравнение (1), можно при соответствующих глубинах определить и k_0 . Но определять изменение k_0 с глубиной полимеризации по уравнению (1), по-видимому, можно до глубин, при которых константа роста k_p остается практически постоянной величиной. Чтобы расходом $[X]$ с глубиной полимеризации по сравнению с расходом мономера можно было пренебречь, нужно выбирать ингибитор с малой $k_{инг}$ (по сравнению с k_p) и константой регенерации $k_{рег}$, близкой к нулю.

При использовании уравнения (1) для определения изменения k_0 с глубиной полимеризации, вторым слагаемым можно пренебречь, поскольку оно значительно меньше первого [3] *. Целесообразно из уравнения (1) исключить k_p подстановкой вместо скорости ингибирированной полимеризации $w_{инг}/[M]$ ее значения, равного

$$\frac{\Phi \cdot w}{[M]} = \frac{\Phi k_p w_i^{1/2}}{k_0^{1/2}} \quad (9)$$

Тогда уравнение (1) для определения k_0 с глубиной полимеризации в окончательном виде, которым мы в дальнейшем будем пользоваться, можно записать

$$k_0 = \frac{4\Phi_r^2 k_{инг}^2 [X]^2}{(1 - \Phi_r^2)^2 w_i}, \quad (10)$$

где $k_{инг}^2 [X]^2/w_i$, с учетом сказанного выше, постоянная величина.

Изменением параметра Φ с глубиной полимеризации целесообразно воспользоваться и для определения $k_{инг}$, использовав следующее преобразованное уравнение (1):

$$\frac{\Phi_r^2}{(1 - \Phi_r^2)[M]} = \frac{w_i k_p \Phi_r}{2 k_{инг} [X] w} + \frac{k_{рег}}{k_c} \cdot \frac{k_0}{k_{инг} [X]} \quad (11)$$

Если графическое решение этого уравнения в координатах $\frac{\Phi_r^2}{(1 - \Phi_r^2)[M]}$ от $\frac{\Phi_r}{w}$ будет представлять собой прямую линию, то это будет, с одной стороны, доказательством применимости уравнения Кайса, когда параметр Φ при постоянных $[X]$ и w_i изменяется с глубиной за счет изменения k_0 , а с другой стороны, подтверждением того, что $k [X]^2/w_i$ в уравнении (10) — постоянная величина и что k_p тоже практически не меняется с глубиной полимеризации. Из тангенса угла наклона прямой при известных k_p , w_i и $[X]$ определяем $k_{инг}$.

Полимеризацию метилметакрилата (ММА) проводили в блоке при 60° , при постоянной скорости инициирования и варьировавшейся концентрации ингибитора на дифференциальном калориметре МК-2 [5, 6] с чувствительностью термобатарей

* Нами было выведено и полное уравнение для определения изменения k_0 с глубиной превращения. Вклад второго члена оказался пренебрежимо мал и составляет всего 0,025%.

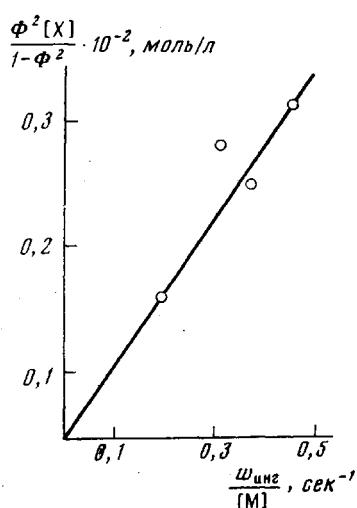


Рис. 1

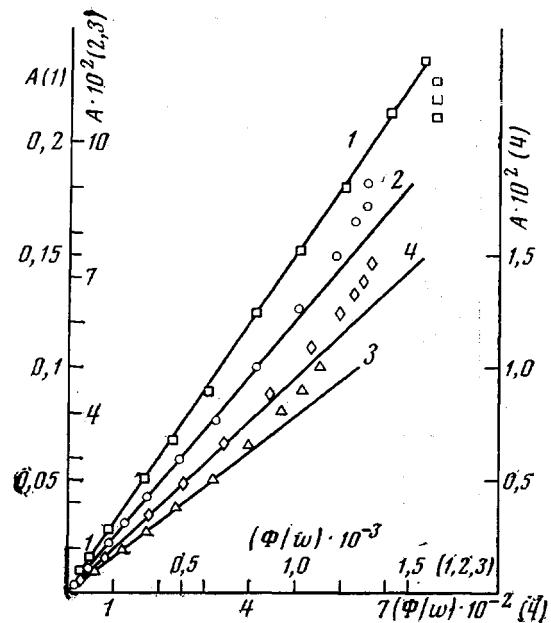


Рис. 2

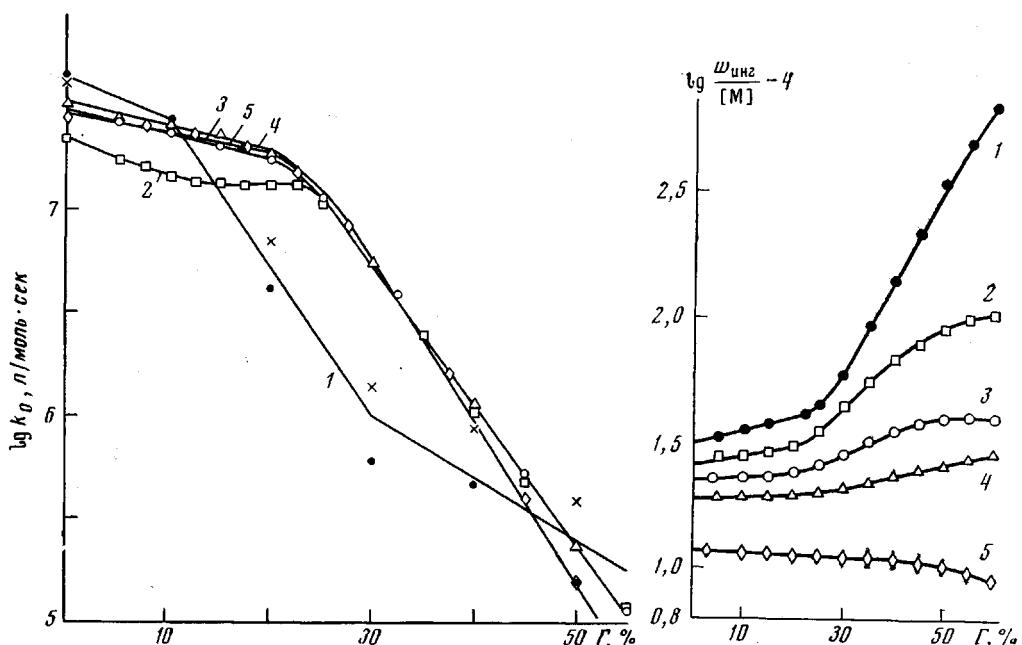


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 1. Зависимость $\Phi^2[X]/1-\Phi^2$ от $w_{\text{нит}}/[M]$ в случае тринитротолуола

Рис. 2. Зависимость $\Phi^2/(1-\Phi^2)$ [M] (A , л.моль) от Φ/w (л.сек/моль)

Концентрация тринитротолуола, моль/л: 1 — $1 \cdot 10^{-2}$, 2 — $2,5 \cdot 10^{-2}$, 3 — $5 \cdot 10^{-2}$, 4 — $10 \cdot 10^{-2}$.
На осях указано, к каким кривым они относятся

Рис. 3. Зависимость $\lg k_0$ от Γ , %.

Концентрация тринитротолуола, моль/л: 1 — 0 (построено по данным работы [2]), 2 — $1 \cdot 10^{-2}$,
3 — $2,5 \cdot 10^{-2}$, 4 — $5 \cdot 10^{-2}$, 5 — $10 \cdot 10^{-2}$

Рис. 4. Зависимость $\lg w_{\text{нит}}/[M]$ от Γ , %.

Концентрация тринитротолуола, моль/л: 1 — 0, 2 — $1 \cdot 10^{-2}$, 3 — $2,5 \cdot 10^{-2}$, 4 — $5 \cdot 10^{-2}$, 5 — $10 \cdot 10^{-2}$

Изменение параметра Φ с глубиной полимеризации и с концентрацией ингибитора

Г, вес. %	[M], моль/л	$w_{\text{ИНГ}} \cdot 10^4$, [M] сек ⁻¹	$\Phi \cdot 10^2$	$w_{\text{ИНГ}} \cdot 10^4$, [M] сек ⁻¹	$\Phi \cdot 10^2$	$w_{\text{ИНГ}} \cdot 10^4$, [M] сек ⁻¹	$\Phi \cdot 10^2$	$w_{\text{ИНГ}} \cdot 10^4$, [M] сек ⁻¹	$\Phi \cdot 10^2$
		Концентрация тринитротолуола, моль/л							
		1 · 10 ⁻²	2,5 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻²	10 · 10 ⁻²				
0	9,36	4,59	87,1	3,73	70,78	3,16	59,96	1,95	37,00
5	9,00	4,70	81,75	3,80	66,86	3,23	56,64	1,94	33,96
10	8,64	4,70	80,00	3,80	65,25	3,23	55,03	1,92	32,64
12,5	8,45	4,75	79,61	3,85	64,52	3,24	54,33	1,92	32,12
15,0	8,27	4,80	79,45	3,87	61,70	3,25	53,42	1,92	31,51
17,5	8,07	5,00	79,25	3,90	62,77	3,26	51,99	1,91	30,45
20	7,88	5,20	79,28	4,00	61,76	3,27	50,26	1,90	29,15
22,5	7,69	5,50	79,43	4,13	59,33	3,32	47,61	1,88	27,03
25	7,49	6,00	77,42	4,30	55,38	3,37	43,44	1,87	24,19
27,5	7,29	6,60	74,16	4,50	50,37	3,42	38,34	1,86	20,80
30	7,08	7,40	70,67	4,75	45,06	3,42	33,20	1,85	17,55
32,5	6,88	8,50	66,34	5,06	39,67	3,60	28,30	1,84	14,44
35	6,67	9,40	59,37	5,35	33,79	3,72	23,47	1,83	11,58
37,5	6,45	10,42	53,19	5,60	28,64	3,82	19,53	1,83	9,36
40	6,24	11,4	47,03	5,86	24,24	3,93	16,28	1,82	7,55
45	5,80	13,4	35,31	6,30	16,64	4,13	10,89	1,77	4,68
50	5,35	15,2	26,52	6,60	11,48	4,33	7,54	1,62	2,97

5 · 10² мег. Обсчет экспериментальных данных проводили по известной методике [5]. Точность определения скоростей составляла ±20%.

MMA подвергали очистке с дальнейшей форполимеризацией [7]. Для проведения эксперимента чистый мономер перемораживали на вакуумную установку из ампулы с «сиропом» (раствор полимера, образовавшегося в процессе форполимеризации в мономере) в рабочую ампулу, куда вводили инициатор, ингибитор. Раствор вакуумировали и ампула отпаявалась. Степень очистки контролировали кинетически. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из этанола, бензола, ацетоната; т. пл. 103°, тринитротолуол — перекристаллизацией из этанола, т. пл. 80,5—81°.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице * и на рис. 1—4. Константы скорости квадратичного обрыва цепи по ходу полимеризации определяли по уравнению (10), пользуясь экспериментальными данными, помещенными в таблице. Но для определения k_0 с глубиной полимеризации, как следует из уравнения (10), необходимо знать величину постоянного члена $k_{\text{ИНГ}}^2 [X]^2 / w_k$. Всегда желательно входящие в уравнение величины определять (если это возможно) в условиях проводимого эксперимента. Ниже приводится определение $k_{\text{ИНГ}}$ полимеризации MMA, ингибированной тринитротолуолом ($k_{\text{ИНГ}}$ для этого случая при 44,5° равна 23 л/моль·сек [3]).

Константу скорости ингибирования инициированной полимеризации MMA тринитротолуолом определяли по уравнению (1), изменения параметр Φ (при нулевой глубине полимеризации) за счет изменения концентрации тринитротолуола от 1 · 10⁻² до 10 · 10⁻² моль/л при постоянной скорости инициирования, и по уравнению (11), используя изменение Φ с глубиной превращения за счет изменения константы скорости квадратичного обрыва цепи по ходу полимеризации [2, 4] при постоянных $[X]$ и w_k . Например, при $[X]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л параметр Φ при нулевой глубине превращения равен 0,87, а при Г=50% он падает до величины, равной 0,26 (таблица). Определенная из тангенса угла наклона прямой (рис. 1) величина

* Текущая концентрация мономера в таблице рассчитана с учетом контракции полимеризующейся смеси.

$k_{\text{инг}}$ при нулевой глубине превращения равна $35,5 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ (k_0 и k_p равны $2,4 \cdot 10^7$ и $573 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ соответственно [8]). Отсечение в условиях нашего эксперимента, как следует из рис. 1, составило $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$, что удовлетворительно согласуется с данными работы [3].

Графически решая уравнения (11) в координатах $\Phi/\Gamma^2/(1-\Phi^2)[M]$ от Φ/w , получили серию прямых, выходящих из начала координат (для каждой концентрации $[X]$ свой тангенс угла наклона) (рис. 2). Определенные из тангенса угла наклона прямых (рис. 2) значения $k_{\text{инг}}$ при концентрациях тринитротолуола $1 \cdot 10^{-2}$, $2,5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ и $10 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$ равны $38,4$, $38,0$, 29 , $30 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. Можно считать, что в области исследованных концентраций $[X]$ это удовлетворительное совпадение значений $k_{\text{инг}}$ между собой и средняя величина $k_{\text{инг}} 33,9 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ хорошо согласуется со значением $k_{\text{инг}} 35,5 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, определенным по уравнению (1), при нулевой глубине превращения.

Скорость инициирования полимеризации MMA динитрилом азоизомасляной кислоты, определенная ингибиторным методом (в качестве ингибитора для этой цели использовали иминоксильный свободный радикал) равна $2 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/\text{л}\cdot\text{сек}$.

Определение изменения k_0 с глубиной полимеризации. Имея определенные из эксперимента данные по изменению параметра Φ с глубиной превращения и подставляя их вместе с определенными в условиях нашего эксперимента значениями $k_{\text{инг}}$ и w_a в уравнение (10), для каждого Φ (а следовательно, и каждой глубины превращения) находим соответствующее значение k_0 (рис. 3). Как следует из рис. 3, величины k_0 по ходу полимеризации практически одинаковы в исследованной области концентраций тринитротолуола и изменяются от $2,5 \cdot 10^7$ (при нулевой глубине полимеризации) до $2,2 \cdot 10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ (при глубине полимеризации 50%). Наблюдается два участка на кривых: до глубин превращения $\Gamma \sim 23\%$ (глубина в нашем случае соответствует началу автоускорения) уменьшение значения k_0 с глубиной плавное, а после $\Gamma \sim 23\%$ — более резкое. На этом же рисунке (кривая 1) дано изменение k_0 для неингибиционной полимеризации MMA (построено по данным работы [2]). Как следует из сравнения кривой 1 (для неингибиционной полимеризации MMA) с кривыми 2–5 (для ингибиционной полимеризации), характер падения, да и сами величины k_0 при одинаковых глубинах в обоих случаях практически одни и те же. То, что величины k_0 независимо от концентрации ингибитора при одинаковых глубинах превращения одни и те же, на первый взгляд, может показаться странным, так как в литературе есть указания на то, что константа скорости квадратичного обрыва цепи зависит от молекулярного веса [2]. А чем большую концентрацию ингибитора мы возьмем, тем с меньшим молекулярным весом должен образовываться полимер по сравнению, например, с полимером при той же глубине в неингибиционной полимеризации. Но обратимся к рис. 4, где в логарифмических координатах построена зависимость приведенной скорости от глубины полимеризации. Как показано авторами работы [9], излом на кривой в таких координатах свидетельствует о том, что при этой глубине начинается гель-эффект. Этот излом назван гель-точкой. Как следует из рассмотрения кривых рис. 4, гель-точка во всех случаях независимо от концентрации ингибитора наступает практически при одной и той же глубине превращения $\sim 23\%$, что можно объяснить следующим образом. Накопленные к настоящему времени факты позволяют полагать, что в процессах, лимитируемых поступательной диффузией макромолекул, может проявляться не истинный молекулярный вес полимерных цепей, а молекулярный вес агрегатов, если силы агрегации достаточно велики (если имеет место как бы спивка за счет сильно локализованных межмолекулярных взаимодействий, например, за счет сильных полярных взаимодействий фрагментов ингибитора тринитротолуола, встроенных в полимерные цепи). Тогда уменьшение истинного молекулярного веса при увеличении концентрации ингибитора будет скомпенсировано уве-

личением числа «спивок» (поскольку число встроенных фрагментов три-нитротолуола на цепь возрастает с ростом концентрации из-за имеющей место регенерации цепи), так что «эффективный молекулярный вес» будет оставаться приблизительно постоянным.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
7 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1973, стр. 161.
 2. *P. Hayden, H. W. Melville, J. Polymer Sci., 43, 201, 1960.*
 3. *J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2674, 1954.*
 4. *Г. В. Королев, Л. И. Махонина, Высокомолек. соед., A 10, 1245, 1968.*
 5. *Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.*
 6. *О. С. Галюк, Ю. И. Рубцов, Г. Ф. Малиновская, Г. В. Манелис, Ж. физ. химии, 39, 2349, 1965.*
 7. *C. H. Bamford, P. R. Morris, Makromolek. Chem., 7, 73, 1965.*
 8. *Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1967, стр. 119.*
 9. *О. А. Эдельштейн, Б. Р. Смирнов, В. П. Грачев, Г. В. Королев, Сб. Химия ароматических и непредельных соединений, Изд-во Иркутского ун-та, 1971.*
-