

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 12

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547(39+561)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ 2,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА

Туреханов Т. М., Ибрашева Ж. Х., Ирискина Л. Б.

Исследования последних лет показали, что кинетические методы, основанные на хорошо изученных модельных реакциях, позволяют определять эффективность органических соединений как стабилизаторов полимерных материалов [1]. Так, рассмотрена возможность применения полимеризации акрилонитрила (АН) в массе для тестирования потенциальных стабилизаторов. Были вычислены константы ингибиции k_z из кинетических данных при концентрациях ингибиторов 10^{-2} моль/л [2].

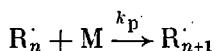
В настоящей работе изучена кинетика полимеризации АН в массе в присутствии 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионола). Концентрация ионола варьировалась в пределах $(0,5-15,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Известно, что в присутствии слабого ингибитора при условии практически полного подавления бимолекулярного обрыва цепей, радикальная полимеризация при химическом инициировании протекает по следующему механизму [3].

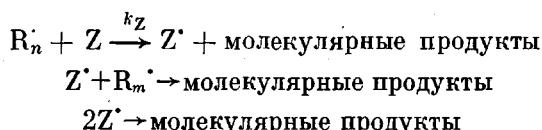
Инициирование



Рост цепи



Обрыв цепи



Здесь R^{\cdot} – свободные радикалы, M – мономер, Z – ингибитор, Z^{\cdot} – радикал ингибитора.

Приведенный механизм может иметь место при ингибировании полимеризации многими антиоксидантами и другими соединениями, отрыв одного из подвижных атомов которых приводит к образованию малоактивных Z^{\cdot} радикалов.

Если ингибитор отсутствует, то схема полимеризации будет отличаться только механизмом обрыва цепи. В простейшей модельной системе обрыв цепи сводится к следующей стадии: $R^{\cdot}_n + R^{\cdot}_m \xrightarrow{k_o} P_{n+m}$ или $P_n + P_m$.

Для полимеризации в присутствии ингибитора и без него часто справедливы следующие простейшие выражения для скоростей полимеризации:

$$v_z = \frac{k_p}{k_z} v_i \frac{[M]}{[Z]} \quad (1)$$

$$v = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} v_i^{1/2} [M], \quad (2)$$

где k_p , k_o — константы скоростей роста и обрыва цепи соответственно, v_i — скорость инициирования, v и v_z — скорости полимеризации в отсутствие и в присутствии ингибитора.

Деление v на v_z дает

$$\frac{v}{v_z} = \frac{k_z}{k_o^{1/2}} \cdot \frac{[Z]}{v_i^{1/2}} \quad (3)$$

Зная k_o , k_p , $[Z]$, v_i легко определить k_z из уравнений (1) или (3). Очевидно [4], что уравнения (1) и (3) должны выполняться при условии выполнения неравенства

$$k_o [R^*]^2 \ll k_z [R^*] [Z] \quad (4)$$

т. е.

$$\frac{k_z [Z]}{k_o^{1/2} v_i^{1/2}} = \alpha \gg 1 \quad (5)$$

Следовательно при расчете констант ингибирования необходимо учитывать неравенство (5), являющееся критерием для выполнения уравнений (1) и (3), когда обрыв цепи происходит на ингибиторе. Если имеет место смешанный механизм обрыва (наряду с обрывом на ингибиторе наблюдается бимолекулярный обрыв растущих радикалов), то вычисляемое по уравнениям (1) или (3) значение k_z будет зависеть от концентрации ингибитора.

Полимеризацию АН проводили в массе при $60 \pm 0,05^\circ$. Инициатором служил ДАК, перекристаллизованный из ацетона и бензола с т. пл. 102° . АН, предварительно промытый от ингибитора водным раствором NaOH , сушили над CaCl_2 и перегоняли при $75/919,9$ гПа, $n_D^{20} 1,3910$. Ионол очищали возгонкой в вакууме, т. пл. 69° . Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом [5]. Содержимое дилатометров многократно вакуумировали до полного отсутствия на кинетических кривых индукционного периода. Для определения ММ полимеры дважды переосаждали из растворов в ДМФ в метанол и сушили в вакууме при комнатной температуре. Характеристическую вязкость растворов полимеров измеряли при $20 \pm 0,05^\circ$, и ММ рассчитывали с использованием уравнения $[\eta] = 3,07 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,761}$ [6] в вискозиметре с висячим уровнем. Степень полимеризации определяли из вискозиметрических данных.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные по полимеризации АН в массе в присутствии ионола. Полученные результаты свидетельствуют о том, что, меняя концентрацию ингибитора, можно варьировать скорость полимеризации в широких пределах. Отношение констант скоростей роста и ингибирования k_p/k_z определяли из уравнения (1). Константу ингибирования вычисляли при условии, что $k_p = 0,35$ л/моль·с [7]. На рис. 2 представлена зависимость констант ингибирования от концентрации ионола. Видно, что при увеличении концентрации ингибитора до $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л кажущаяся величина k_z уменьшается в 5 раз. При дальнейшем увеличении содержания ингибитора k_z изменяется незначительно, а при $[Z] > 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л при данной точности измерения становится практически постоянной.

Такая зависимость кажущейся величины k_z от содержания ингибитора в полимеризующейся системе указывает на то, что при $[Z] < 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л начинает заметно реализовываться смешанный механизм обрыва цепи и v_o соизмерима с v_{oz} , т. е. $v_o \approx v_{oz}$, где v_o и v_{oz} — скорости бимолекулярного обрыва и обрыва на ингибиторе соответственно. При $[Z] > 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л преобладает обрыв цепи на ингибиторе, $v_{oz} \gg v_o$, механизм процесса соответствует схеме (I) и уравнение (1) выполняется.

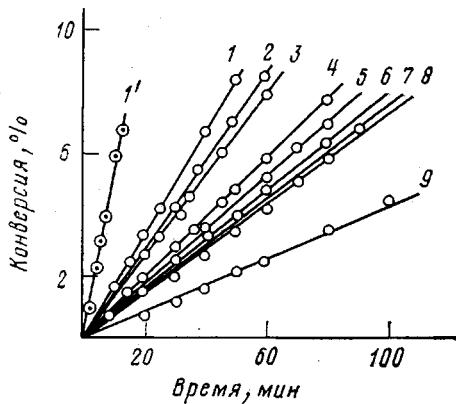


Рис. 1

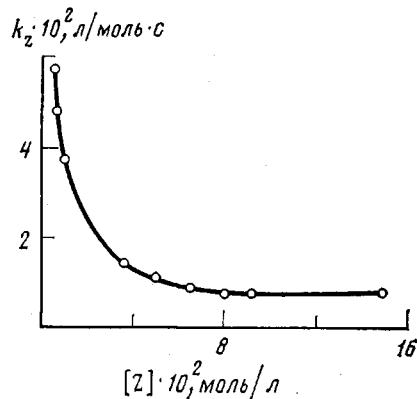


Рис. 2

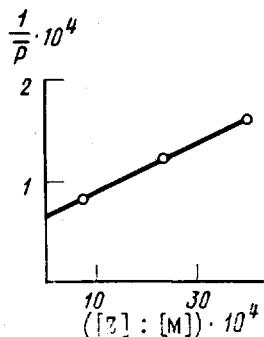


Рис. 3

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации АН в массе при 60° в присутствии ДАК и ионола. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. 1' — без добавок

Рис. 2. Зависимость константы ингибирования от концентрации ионола

Рис. 3. Зависимость $1/\bar{P}$ от $[Z]:[M]$ для полимеризации АН в массе, ингибированной ионолом

Поэтому k_z для ионола следует определять при $[Z] > 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Отношение k_p/k_z составляет 48 ± 1 , а рассчитанное значение $k_z = (0,7 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$ моль/л·с.

Порядок реакции по ингибитору в области концентраций $> 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л приближается к -1 , что подтверждает сделанные выводы.

Отношение констант скоростей роста и ингибирования для некоторых концентраций ингибитора определяли также из уравнения средней степени полимеризации \bar{P} [3]

$$\bar{P} = \frac{k_p}{k_z} \cdot \frac{[M]}{[Z]}$$

Это уравнение справедливо, когда обрыв цепи протекает при взаимодействии макрорадикала со слабым ингибитором.

В табл. 2 приведены значения характеристических вязкостей, ММ, средней степени полимеризации и отношений констант k_p/k_z . Если принять, что $k_p = 0,35$ л/моль·с [7] и не меняется при начальных степенях превращения, то из отношения k_p/k_z легко вычислить константу ингибирования. Из табл. 2 следует, что при концентрациях ингибитора

Таблица 1

Полимеризация АН в массе при 60° в присутствии $2,21 \cdot 10^{-3}$ моль/л
ДАК и ионола

Образец, №	$[Z] \cdot 10^2$, моль/л	$v_Z \cdot 10^4$, моль/л·с	$\alpha = v/v_Z$	Кажущиеся значения k_p/k_z
1	0,50	3,95	3,7	6,2
2	0,68	3,43	4,3	7,3
3	1,00	3,28	4,5	10,1
4	3,49	2,37	6,2	25,8
5	5,03	1,99	7,4	31,1
6 *	6,16	1,84	7,9	34,0
7	7,98	1,94	7,5	48,2
8 *	9,25	1,61	9,1	47,1
9 *	15,71	0,98	14,9	48,9

* При $[ДАК] = 2,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 2

Значения средней степени полимеризации, отношения k_p/k_z
и константы ингибирования, вычисленные из вискозиметрических
данных

$[Z] \cdot 10^2$, моль/л	$[\eta]$, дл/г	$M \cdot 10^{-3}$	$\bar{P} \cdot 10^{-3}$	Кажущиеся значения	
				k_p/k_z	$k_z \cdot 10^2$, л/моль·с
0	11,6	1035	19,5	—	—
0,50	10,9	954	18,0	5,9	5,9
1,00	8,0	635	12,0	7,9	4,4
3,49	6,1	440	8,3	19,3	1,8
6,16	4,9	334	6,3	25,5	1,4

$<7 \cdot 10^{-2}$ моль/л кажущиеся отношения k_p/k_z и k_z также зависят от концентрации вводимого ингибитора.

Отношение k_p/k_z для слабых ингибиторов можно найти графически, используя известное уравнение Майо

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + \frac{k_z [Z]}{k_p [M]}$$

На рис. 3 представлена зависимость обратной степени полимеризации от $[Z] : [M]$ для концентраций ионола $(1-6,2) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Найденная величина $k_p/k_z=45$ и близка к значению, вычисленному из кинетических данных.

Таким образом, полученные результаты подтверждают необходимость обязательного использования соответствующих критериев [4] при оценке констант слабого ингибирования k_z из кинетических данных. Значения k_p/k_z и k_z , рассчитанные из кинетических и вискозиметрических данных практически совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

- Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т., Цепалов В. Ф., Харитонов В. В., Пиогровский К. Б. Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1973, 27 с.
- Туреханов Т. М., Ирскана Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 480.
- Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 202.
- Туреханов Т. М., Кузьмина Т. А., Ирскана Л. Б. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 2, с. 370.

5. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: Наука, 1964, с. 173.
6. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 373.
7. Bawn C. E. H., Hobin T. P., McGarry W. J. J. Chem. phys. et phys. chim. biol., 1959, B. 56, № 8–9, S. 791.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14.IV.1983

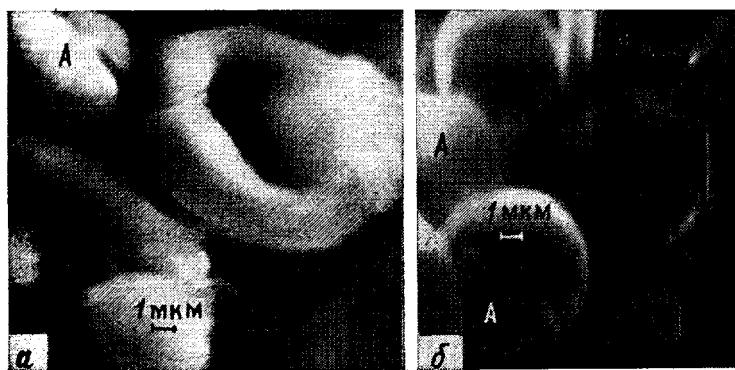
УДК 541.64 : 547.322

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ СУСПЕНЗИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА С ВИНИЛХЛОРИДОМ

Эмирова И. В., Савельянов В. П., Голиков М. В.

Известно, что в процессе сусpenзионной полимеризации продукт реакции формируется в виде гранул, форма которых близка к сферической [1]. Нами найдено, что в случае реакции сополимеризации мономеров, один из которых в ходе процесса находится в условиях, близких к точке его кипения, форма гранул в ряде случаев отлична от сферической (рисунок, а).

Исследовали образцы сополимера винилацетата (ВА) с винилхлоридом (ВХ) марок А-15 и ВА-15, полученные в промышленных условиях с использованием различных стабилизаторов — стиромалеата натрия и



Гранулы сополимера ВА-15, полученные при использовании в качестве стабилизатора стиромалеата натрия (а) и ПВС (б)

ПВС. Исследуемые сополимеры были синтезированы в условиях одновременного ввода обоих мономеров в реактор или при газофазном дозировании ВХ в ходе реакции.

На рисунке, а представлены микрочастицы, сформировавшиеся в ходе сополимеризации с участием стиромалеата натрия в качестве стабилизатора. Сверху образования выглядят тороидами с закрепленной на них полусферой, сбоку (рисунок, а, точка А) полусфера представляется полупрозрачным грибовидным облаком.