

О КОНСТАНТАХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Н. М. БЕИЛЕРЯН, С. Л. МХИТАРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 IV 1971

Определена скорость инициирования полимеризации винилацетата в массе методом ингибирования с помощью стабильного свободного радикала 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксид. Полимеризация инициировалась перекисью бензоила с постоянной концентрацией $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В результате исследования радикальной полимеризации винилацетата установлена большая ингибирующая эффективность упомянутого стабильного радикала. Рассчитано отношение $k_p/\sqrt{k_{об}}$ при различных температурах.

$$k_p/\sqrt{k_{об}} = (5,68 \pm 0,07) \cdot 10^4 \exp(-8000 \pm 1000)/RT \text{ } M^{-1/2} \text{ сек}^{-1/2}.$$

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 2.

Для выяснения механизма действия какого-либо вещества на кинетику цепных процессов вообще и полимеризации в частности необходимо количественное выявление влияния исследуемого вещества на скорость каждого элементарного акта. Решение такого вопроса возможно только при наличии точных значений констант указанных элементарных актов. Однако не всегда литературные данные сходятся.

Так, в [1] приведены следующие значения $k_p/\sqrt{k_{об}}$ для винилацетата, полученные различными методами:

$t, ^\circ\text{C}$	$k_p/\sqrt{k_{об}}$	Метод определения	$t, ^\circ\text{C}$	$k_p/\sqrt{k_{об}}$	Метод определения
0	0,19	вискозиметрический	20	0,079	скорость фотораспада 1,1-азо-бис-циклогексан карбонитрила ($f=1$)
0	0,13	измерение P	25	0,13	скорость распада A_2O ($f=1$)
15	0,12	скорость фотораспада 1,1-азо-бис-циклогексан карбонитрила ($f=0,5$)	25	0,125	ингибирование дурохиноном
50	0,24	ингибирование бензохиноном	25	0,21	измерение P
50	0,275	отношение F/B	25	0,62	то же
60	$0,3 \pm 0,33$	то же			

На основании анализа литературных данных Синицыной и Багдасарьяном [1] предложено следующее выражение для зависимости отношения $k_p/\sqrt{k_{обр}}$ от температуры:

$$k_p/\sqrt{k_{обр}} = 182 \exp(-4200/RT), \quad (1)$$

а также приведено полученное Бережных-Фельдешом и Тюдешом [1] выражение

$$k_p/\sqrt{k_{обр}} = 9,6 \cdot 10^4 \exp(-8200/RT). \quad (2)$$

Эти авторы исследовали кинетику полимеризации винилацетата, инициированной динитрилом азонотмасляной кислоты. Скорость инициирования определялась при помощи свободного радикала Банфильда, для которого стехиометрический коэффициент (f) равен единице.

В настоящей работе изучалась возможность применения эффективного ингибитора радикально-цепных процессов 2,2',6,6'-тетраметилптеридин-1-оксида ($RNO\cdot$)* для расчета отношения $k_p/\sqrt{k_{обр}}$.

Экспериментальная часть

Винилацетат (ВА) очищался методом, описанным в [2], перекисью бензоила (ПБ) — двукратным осаждением метанолом из хлороформного раствора. Скорость полимеризации определялась dilatометрически (объем dilatометра 7,2 см³ при 50°, диаметр капилляра 0,12 мм). Скорость полимеризации ($W_{полн}$) рассчитывалась по формулам:

$$W_{полн} = x/t \text{ \%}/\text{время}, \quad (3)$$

$$W_{полн} = 10 \cdot x \cdot d_M / M \cdot t \text{ моль/л} \cdot \text{время}, \quad (4)$$

где x — процент конверсии мономера; d_M — плотность ВА при данной температуре; M — молекулярный вес ВА; t — время.

Для определения скорости инициирования ($W_{ин}$) пользовались известным соотношением:

$$W_{ин} = f \cdot \frac{[J_nH]_0}{\tau}. \quad (5)$$

где $[J_nH]_0$ — начальная концентрация ингибитора (RNO) в моль/л; τ — индукционный период в минутах; f оказался равным единице для нашего случая.

На рис. 1 показана зависимость процента конверсии мономера (x) от времени в присутствии различных количеств $RNO\cdot$ при 50°. Аналогичная зависимость получена и при других температурах.

Из рис. 1 следует, что $RNO\cdot$ является удобным ингибитором для изучения кинетики радикальной полимеризации ВА. После полного его расходования замедления полимеризации не наблюдается.

Рис. 2 показывает линейную зависимость периода индукции от начальной концентрации $RNO\cdot$ при 50°.

* $RNO\cdot$ любезно предоставлен доктором хим. наук Э. Г. Розанцевым.

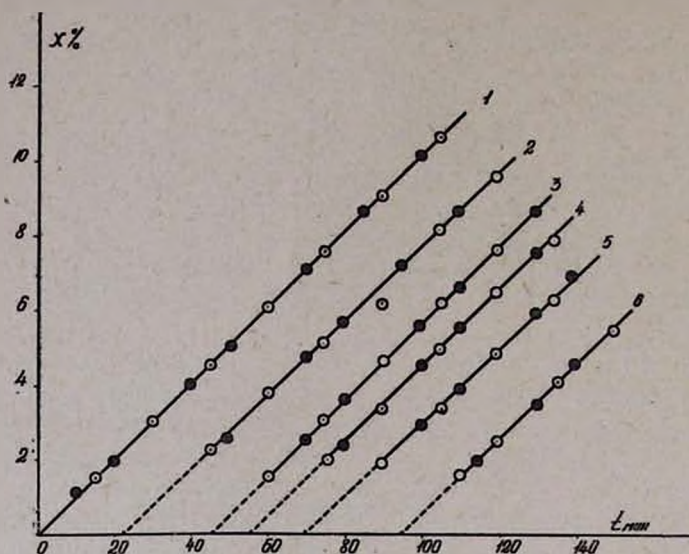


Рис. 1. Зависимость процента конверсии ВА от времени в мин. в присутствии различных количеств $\text{RNO}\cdot$ при 50° :
 1 — $(\text{RNO}\cdot) = 0$; 2 — $1,32 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2,65 \cdot 10^{-5}$; 4 — $3,26 \cdot 10^{-5}$;
 5 — $4,0 \cdot 10^{-5}$; 6 — $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

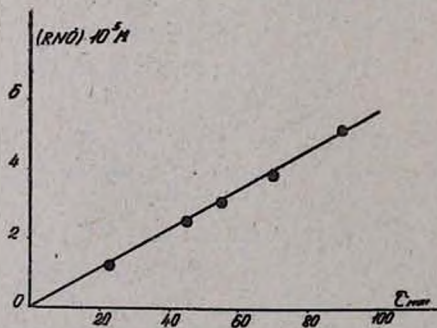


Рис. 2. Зависимость периода индукции (в мин.) от концентрации аминоксильного радикала, моль/л.

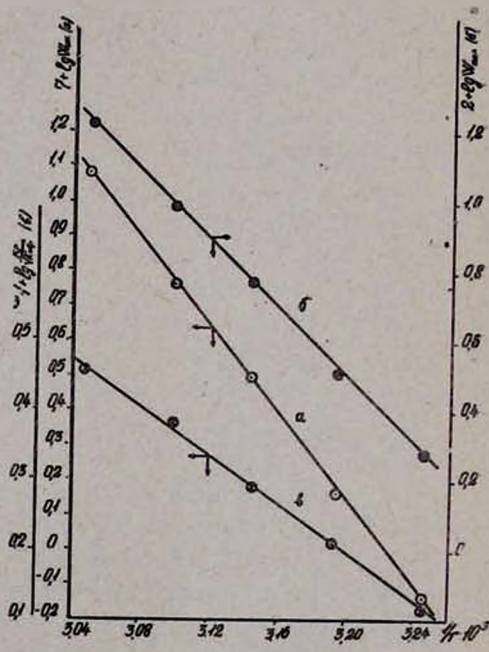


Рис. 3. Зависимость некоторых кинетических параметров от температуры в аррениусовских координатах.

На рис. 3 изображена зависимость скорости инициирования и полимеризации ВА от температуры (кр. а и б). Энергия активации акта инициирования оказалась равной $29,8 \pm 2$ ккал/моль, что совпадает с энергией активации гомотиза ПБ [1]. Эффективная энергия активации иницированной ПБ полимеризации ВА в массе равна $22,9 \pm 0,9$ ккал/моль. Эти данные позволяют рассчитать разность $E_p - 1/2 E_{обp}$:

$$E_p - 1/2 E_{обp} = E_{полн} - 1/2 E_{ин} = 22,9 - 1/2 : 29,8 = 8,0 \text{ ккал/моль}$$

На основании полученных кинетических данных нами рассчитаны значения $k_p/\sqrt{k_{обp}}$ при различных температурах по формуле:

$$k_p/\sqrt{k_{обp}} = \sqrt{\frac{2}{W_{ин}}} \cdot W_{полн}/[M] \quad (6)$$

Рассчитанные данные приведены в нижеследующей таблице:

$T, ^\circ K$	308	313	318	323	328
$k_p/\sqrt{k_{обp}}$	0,130	0,163	0,194	0,234	0,288

На рис. 3 изображена также зависимость отношения $k_p/\sqrt{k_{обp}}$ от температуры в аррениусовских координатах (кр. в).

Пользуясь данными таблицы, получили

$$k_p/\sqrt{k_{обp}} = (5,68 \pm 0,07) \cdot 10^4 \exp(-8000 \pm 1000/RT) \text{ М}^{1/2} \text{ сек}^{-1/2}. \quad (7)$$

Уравнение (7) указывает на близость наших данных к данным Бережных—Фёльдеша и Тюдеша, полученным с различными инициатором и ингибитором. Из этого следует, что для $RNO \cdot f=1$.

Из изложенного следует, что применяемый нами иминоксильный стабильный радикал является эффективным ингибитором для изучения кинетики радикальной полимеризации ВА, и что приведенные Бережных—Фёльдешом и Тюдешом данные являются более достоверными.

ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԵԻՔԱՐՅԱՆ և **Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ**

Ա. մ փ ո փ ո լ մ

Ինհիբիտորային եղանակով որոշված է բենզոնիլի գերօքսիդի ներկայությամբ զանգվածում վինիլացետատի պոլիմերացումը հարուցելու արագությունը: Որպես ինհիբիտոր վերցված է 2, 2, 6, 6-տետրամեթիլպիպերիդին-1-օքսիդը: Ստացված տվյալների հիման վրա հաշված է տարբեր ջերմաստիճաններում

րում զարգացման ակտի արագության հաստատունի և հատման ակտի արագության հաստատունի բառակուսի արմատի հարաբերությունը.

$$k_p/k_{0p}^{1/2} = (5,68 \pm 0,07) \cdot 10^4 \exp(-8000 \pm 1000)/RT \text{ } M^{-1/2} \text{ } \text{վրկ}^{-1/2}$$

Ստացված տվյալները համընկնում են Բերեժնիի-Ֆյուլդեշի և Տյուդոշի արդյունքների հետ, որոնք նույն հարցը լուծել են որպես հարուցիչ օգտագործելով ազոիզոկարապթիլի դինիտրիլը և որպես արգելակիչ՝ Բանֆիլդի կայուն ազատ ռադիկալը:

THE RATE CONSTANTS OF THE ELEMENTARY ACTS OF VINYL ACETATE RADICAL POLYMERIZATION

N. M. BEYLERIAN, S. L. MKHITARIAN and H. H. CHALTIKIAN

The bulk polymerization of vinylacetate initiated by benzoyl peroxide has been studied using the stable free radical 2,2,6,6 — tetramethylpiperidine-1-oxyl as an inhibitor. It has been found that

$$k_p/\sqrt{k_t} = (5,68 - 0,07) \cdot 10^4 \exp(-8000 \pm 1000/RT) \text{ } M^{-1/2} \text{ } \text{sec}^{-1/2}$$

which closely agrees with the results obtained by Berejnich — Foldish and Tudos who used Banfil'd's stable radical as inhibitor for the bulk polymerization of vinylacetate initiated by dinitrile azo iso bytric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 122.
2. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 25 (1970).