

4,4-oxaethylenetetrahydropyran; the oxidation, hydrochlorination, hydrolysis, and chloroacrylation reactions of the latter have been investigated, as well as some transformations of the products thus obtained have been realized.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Olsen, R. Bredoch, Chem. Ber., 91, 1589 (1958).
2. У. Г. Ибатуллин, Д. Я. Мухометова, С. А. Васильева, Р. Ф. Талипов, Л. В. Сюрица, М. Г. Сафаров, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, 9, 2114 (1982).
3. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, М. С. Саргсян, К. П. Петросян, С. А. Мкртумян, ХГС, 1983, 891.
4. Словарь орг. соедин., ИЛ, М., 1979, т. 1, стр. 557.

Армянский химический журнал, т. 38, № 2, стр. 137—143 (1985 г.)

УДК 541—124

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА И СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА В РАСТВОРЕ

Э. Р. САРУХАНЫАН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 I 1984

Изучена кинетика полимеризации винилацетата в бензоле и стирола в бензоле и четыреххлористом углероде, инициированной пероксидом бензоила. Показано, что с увеличением концентрации разбавителя и с уменьшением температуры порядок по мономеру увеличивается. Высказано предположение о том, что это обусловлено наличием равновесия между радикалами, сольватированными с ассоциатами мономера или растворителя.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылки 19.

Механизм полимеризации в растворах определяется природой использованного инициатора и растворителя. Растворитель влияет также на среднюю степень полимеризации, что зависит от константы передачи цепи на растворитель.

Пероксид бензоила (ПБ) является одним из классических инициаторов для полимеризации виниловых мономеров. Кинетика и механизм полимеризации этих мономеров изучались многими исследователями, при этом значения кинетических параметров неоднозначны [1—3]. Надо отметить также, что в этих исследованиях не брались концентрации винилацетата меньше 1,5 моль/л. Одной из причин расхождения кинетических параметров является степень чистоты мономера (М). Порядок полимеризации по инициатору как винилацетата (ВА), так и стирола в массе [4], в растворе бензола [5, 6] и толуола [5, 7, 8] половинный. Зависимость скорости от концентрации мономера более сложна.

По результатам Барнета и Мелвиля [7], порядок по М при полимеризации ВА в этилацетате при молярных концентрациях от 1,5 до 4,5 пер-

вый, Коникс и Смитс [9] для того же растворителя и мольных концентраций от 5 до 10 получили порядок 1,5. Лоуен и Барнет [10] показали, что при полимеризации ВА в бензоле с увеличением концентрации ВА скорость быстро падает.

Первый порядок по мономеру получен для полимеризации стирола в ряде разбавленных растворов [9], в том числе и бензоле [6]. Однако в некоторых случаях эта зависимость не соблюдается, например, в толуоле [5, 8]. Такие же сложные зависимости получены в четыреххлористом углероде (инициатор ДАК) [11], диметилформамиде, диметилацетамиде [12, 13]. Для объяснения предложены различные дополнительные акты к идеальной схеме радикальной полимеризации [5, 12—17], однако ни одна из предложенных схем не является удовлетворительной.

Следует отметить, что указанные закономерности нельзя объяснить, основываясь на акте инициирования, т. к. в работе [18] показано, что скорость инициирования (W_i) не зависит от состава бинарной смеси ВА-бензол, стирол-бензол и стирол- CCl_4 .

Целью настоящей работы явилось изучение влияния концентрации M на скорость полимеризации ВА и стирола в растворе в более широком интервале их начальных концентраций, включая концентрации меньше 1,5 моль/л.

Экспериментальная часть

Для выявления влияния характера мономера и растворителя на скорость полимеризации (W_p) ВА и стирола, иницированной ПБ, реакция изучалась в анаэробных средах методом ингибирования в узком интервале температур, не выше 70° , чтобы исключить возможность заметной термической полимеризации. За скоростью реакции следили dilatометрически. Методика очистки реагентов описана в [18].

Из полученных экспериментальных данных следует, что порядок W_p по инициатору в системе ВА-бензол половинный (рис. 1) и с изменением состава среды и температуры не меняется. Аналогичные данные получены для систем стирол-бензол и стирол- CCl_4 . Это дало возможность определить значения эффективной константы полимеризации по зависимости $W_p + \sqrt{[\text{ПБ}]}$.

Полученные данные указывают на отклонение кинетики процесса от закономерностей «идеальной полимеризации», для которой

$$W_p = \sqrt{w_i} \cdot k_{\text{рост}} / \sqrt{k_{\text{обр}}} \cdot [M] \quad (1)$$

Порядок по M во всех трех случаях зависит от температуры и не равен единице, кроме смеси стирол- CCl_4 при 333K (рис. 2, 3, табл. 1—3). Оцененные по зависимости $\lg W_p - \lg M$ значения порядка M изменяются в пределах $1 \leq n \leq 3$. Следовательно, M и растворитель (S) в принципе могут участвовать в актах роста, передачи и обрыва цепи. Постоянство порядка скорости полимеризации по инициатору говорит о том, что компоненты реакционной среды (бензол, CCl_4 , мономер), по-видимому, существенно, не влияют на механизм обрыва цепи.

Предположим, что M участвует только в акте роста цепи и порядок по M первый. В этом случае полимеризация M в растворе осуществляется двумя параллельными путями: в массе (W_p^0) и в растворе (W_p^s), а общая скорость полимеризации выражается уравнением

$$W_p = W_p^0 + W_p^s = \sqrt{w_i \cdot k_{\text{рост}} / \sqrt{k_{\text{обр}}}} \cdot [M] + \sqrt{w_i \cdot k_{\text{рост}} / \sqrt{k_{\text{обр}}}} \cdot [M] [S]^m \quad (2)$$

W_p^0 можно рассчитать исходя из значений $k_{\text{рост}}$, $k_{\text{обр}}$ и w_i [18, 19]. Преобразуя (2), получаем линейный анаморфоз разности

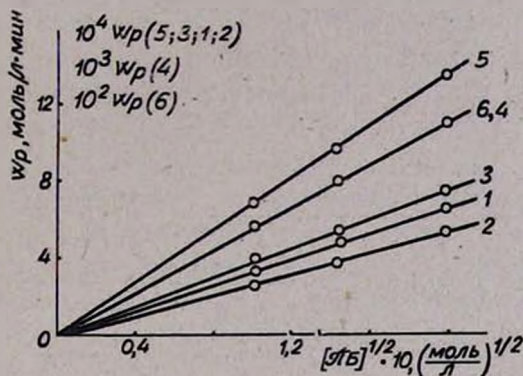


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора (моль/л) при: 55° 1 — [BA] = 0,99, 2 — [BA] = 4,9, 60°, 3 — [BA] = 0,99, 4 — [BA] = 4,9, 65°, 5 — [BA] = 0,99, 6 — [BA] = 9,9.

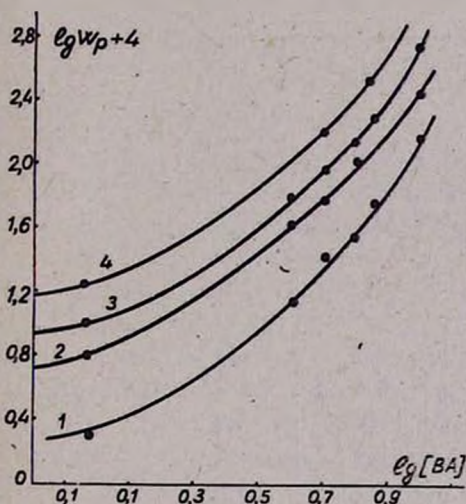


Рис. 2. Зависимость $\lg W_p$ от $\lg [BA]$: 1 — 55°; 2 — 60°; 3 — 65°; 4 — 70°.

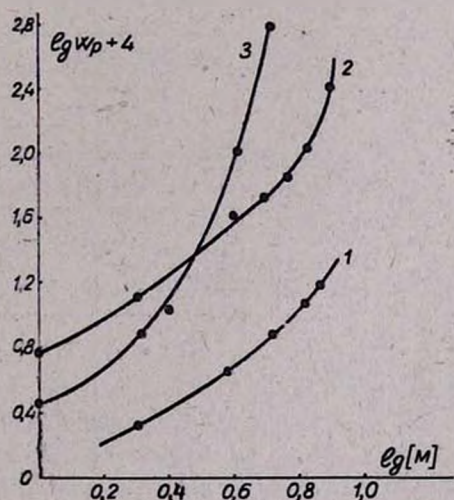


Рис. 3. Зависимость $\lg W_p$ от $\lg [M]$ при 333 K: 1 — стирол-бензол, 2 — стирол- CCl_4 , 3 — BA-бензол.

$[\lg (W_p - W_p^0) - \lg [M]]$ от $\lg [S]$; тангенс наклона прямой дает порядок по растворителю. Но из экспериментальных данных следует, что значения $W_p - W_p^0 = \Delta W_p$ отрицательные, т. е. (2) не выполняется.

Второе предположение:

$$W_p = \sqrt{w_i} \cdot k_{\text{рост}} / \sqrt{k_{\text{обр}}} \cdot [M] [S]^m \quad (3)$$

Однако зависимость $\lg W_p - \lg [M]$ от $\lg [S]$ также не прямолинейна, по всей вероятности, $m \neq \text{const}$ или $n \neq 1$ и

$$W_p = \sqrt{w_i} \cdot k_{\text{рост}} / \sqrt{k_{\text{обр}}} \cdot [M]^n \quad (4)$$

Необходимо учитывать тот факт, что растворитель уменьшает скорость полимеризации $W_p - W_p^0 < 0$ в результате либо разбавления мономера, либо взаимодействия со свободными радикалами. Это следует также из сравнения значений W_p^0 в отсутствие растворителя с W_p^0 при наивысшей концентрации M с растворителем, показывающего, что первая намного превышает вторую.

Таблица 1
Кинетические параметры полимеризации
стирола, инициированной ПБ в бензоле

[Стирол], моль/л	$(W_p \pm 0,05) \cdot 10^3$, моль/л · мин	
	328 К	333 К
3,7	0,2	0,4
5,1	0,3	0,7
6,7	0,5	1,1
7,2	0,7	1,5
$k_i \cdot 10^4$, мин ⁻¹	1,5 [18]	2,6 [18]

Таблица 2
Кинетические параметры полимеризации стирола,
инициированной ПБ в CCl₄

[Стирол], моль/л	$(W_p \pm 0,1) \cdot 10^3$, моль/л · мин		
	323 К	328 К	333 К
1,1	0,1	0,3	0,4
2,4	0,3	0,4	0,9
3,2	0,45	0,65	1,2
4,2	0,7	1,0	1,7
6,4	1,35	1,9	3,3
7,5	1,80	2,4	4,6
9,0	2,5	3,3	6,6
$k_i \cdot 10^4$, мин ⁻¹	2,0 [18]	4,1 [18]	7,8 [18]

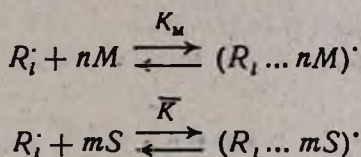
Из приведенных данных следует, что с увеличением концентрации M , т. е. с уменьшением концентрации разбавителя, и с уменьшением температуры порядок по M увеличивается.

Таблица 3

Кинетические параметры полимеризации ВА,
инициированной ПБ в бензоле

[ВА], моль/л	(W _p ± 0,05) · 10 ³ , моль/л · мин			
	328 К	333 К	338 К	343 К
1,0	0,4	0,7	1,0	1,6
3,9	1,3	3,5	6,0	11
4,9	2,5	5,5	9,0	16
5,9	3,2	8,0	13	20
6,9	5,5	10	18	35
9,9	14,0	27	56	—
k _t · 10 ⁴ , мин ⁻¹	1,25 [18]	2,3 [18]	4,0 [18]	5,0 [18]

Полученные данные позволяют высказать следующие предположения относительно разногласий, существующих в литературе. По нашему мнению, они обусловлены наличием равновесия между свободными радикалами, сольватированными ассоциатами мономера или растворителя (в отличие от гипотезы Оливье и Оливье [13], которые не рассматривают участия ассоциатов S или M в акте роста цепи). Эти сольватированные радикалы реакционноспособны:



(По Оливье и Оливье, $n = m = 1$).

Увеличение концентрации растворителя и температуры должно привести к уменьшению равновесной концентрации сольватированных мономеров радикалов, следовательно, к уменьшению порядка по мономеру.

Естественно, что в этом случае температура должна проявлять особое влияние.

Аррениусовские зависимости ($\lg W_p - 1/T$) в трех случаях непрямолинейны, что также подтверждает тот факт, что с изменением температуры и концентрации M или S непрерывно меняется порядок по M (или S), т. е. механизм реакций (акта роста цепи).

Учитывая большую склонность бензола к комплексообразованию (n-комплексы) по сравнению с CCl₄, можно ожидать, что влияние бензола должно быть более наглядным (табл. 1, 2 и значения ΔW_p). Скорость полимеризации в CCl₄ больше, чем в бензоле, CCl₄—более инертный растворитель для полимеризации стирола, чем бензол.

Основываясь на предварительных результатах для скорости полимеризации, можно написать:

$$W_p = [R \cdot] \sum_{i=1}^3 [M]^{n_i} \quad (5)$$

ԲԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՍՏԻՐՈՒԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԼՈՒՄԻՆՑԹՈՒՄ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ստիրոլի բենզոլիլպերօքսիդով հարուցված պոլիմե-
րացման ռեակցիան բենզոլում և տետրաքլորածխածնում և վինիլացետատինը՝
բենզոլում:

Ցույց է տրված, որ լուծիչի կոնցենտրացիայի մեծացման և ջերմաստի-
ճանի նվազեցմանը զուգընթաց փոքրանում է կարգը ըստ մոնոմերի, Նն-
թադրվում է, որ այդ երևույթը պայմանավորված է ռադիկալների և մոնոմերի
կամ լուծիչի ասոցիատներով սովորապես ռադիկալների միջև առկա հա-
վասարակշռությամբ:

THE KINETICS OF VINYLACETATE AND STYRENE
POLYMERIZATION INITIATED WITH BENZOYL PEROXIDE
IN SOLUTIONS

E. R. SAROUKHANIAN

The kinetics of the polymerization rates of styrene and vinylacetate
initiated with benzoyl peroxide have been studied in benzene and carbon
tetrachloride, in case of the former, and in benzen, in case of the latter.
It has been shown that the monomer order decreases with an increase in
the solvent concentration and a decrease in the temperature. It is sup-
posed that this phenomenon is conditioned with an equilibrium existing
between radicals and monomers or solvated radicals of solvent associates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. A. Barson, T. C. Bevington, D. E. Eaves, Trans. Faraday Soc., 54, 1678 (1958).
2. G. V. Schulz, D. J. Stein, Makromol. Chem., 52, 1 (1962).
3. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. Hart, J. Am. Chem. Soc., 71, 2610 (1949).
4. J. M. Kolthoff, F. A. Bovey, Chem. Rev., 42, 491 (1948).
5. C. M. Burnett, Trans. Faraday Soc., 51, 219 (1955).
6. F. R. Magp R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., 73, 1691 (1951).
7. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 12.
8. A. D. Jenkins, J. Polymer. Sci., 29, 245 (1958).
9. A. Conix, G. Smets, J. Polymer. Sci., 10, 525 (1953).
10. L. D. Loan, G. M. Burnett, Trans. Faraday Soc., 51, 214 (1955).
11. M. H. George, P. F. Onyon, Trans. Faraday Soc., 59, 1390 (1963).
12. M. H. George, J. Polymer. Sci., A2, 3169 (1964).
13. H. Olive, S. Olive, Z. phys. Chemic. (Leipzig), B39, 246 (1966).
14. R. M. Noeges, J. Am. Chem. Soc., 77, 2042 (1955); J. Phys. Chem., 65, 763 (1961).
15. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnson, Trans. Faraday Soc., 55, 1951 (1959).
16. K. E. Russell, A. V. Jobolsky, J. Am. Chem. Soc., 75, 5052 (1953).
17. F. Tudos, Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 43, 397 (1965).
18. Э. Р. Сарухян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 85 (1981).
19. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114, 122.