

PRÍSPEVOK KU KINETIKE POLYMERIZÁCIE TRIFLUÓRCHLÓRETYLÉNU
V PENTACHLÓRETÁNE

M. LAZÁR, R. RADO

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Pri štúdiu kinetiky polymerizácie trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne za atmosferického tlaku určili sme [1] niektoré kinetické konštanty. Nestanovili sme však poriadok závislosti celkovej polymerizačnej reakcie od koncentrácie monoméru, pretože metóda merania nedovoľovala zmenu koncentrácie trifluórchlóretylénu.

V tejto práci sme určili exponent závislosti polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie trifluórchlóretylénu v roztoku pentachlórétánu za použitia benzoylperoxydu ako iniciátora. Stanovili sme pritom polymerizačné rýchlosti pri meniacich sa koncentráciách monoméru; za účelom potvrdenia, resp. overenia uvedenej závislosti sme stanovili rýchlostné konštanty iniciácie a spontánneho rozpadu benzoylperoxydu v pentachlórétáne pri rozličných teplotách.

Ak totiž vychádzame zo všeobecne platnej rovnice pre rýchlosť polymerizácie

$$v_p = k[i]^{0,5}[M]^n,$$

exponent n bude 1, ak $v_{\text{inic}} = k_1[i]$. V prípade, že $v_{\text{inic}} = k_1[i][M]$, n bude 1,5. Z toho potom vyplýva, že pri prvom poriadku závislosti polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie monoméru je rýchlosť iniciácie určovaná výlučne rýchlosťou monomolekulového rozpadu peroxydu [2]. V druhom prípade (ak $n = 1,5$) bude sa okrem peroxydu zúčastňovať iniciáciej reakcie aj monomér. Potom porovnaním konštant rýchlosti monomolekulového rozpadu peroxydu a iniciácie možno usudzovať na celkový poriadok polymerizačnej reakcie vzhľadom na koncentráciu monoméru.

Ďalej sme preverili závislosť polymerizačnej rýchlosti trifluórchlóretylénu od koncentrácie benzoylperoxydu v pentachlórétáne.

Experimentálna časť

Trifluórchlóretylén, ktorý sme v tejto práci použili, pripravili a čistili sme podobným spôsobom, ako sme už uviedli [3]. Ostatné použité chemikálie sú špecifikované na inom mieste [1].

Polymerizačné pokusy sme uskutočnili v sklenených ampulách zatavených pod dusíkovou atmosférou. Ampuly sme temperovali vo vodnom kúpeli s presnosťou $\pm 0,1$ °C. Polymerizačnú rýchlosť sme stanovovali vázkovou metódou.

Rýchlosť iniciácie sme určovali meraním ubúdajúceho trifluórchlóretylénu prístrojom a metódou už predtým opísanou [1].

Rozpad benzoylperoxydu v pentachlórétáne sme sledovali jodometrickým stanovením obsahu nerozloženého peroxydu [4].

Výsledky a diskusia

Z hodnôt závislosti polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne (tab. 1) pri meniackej sa koncentrácii monoméru vyplýva, že polymerizačná rýchlosť je priamo úmerná koncentrácii trifluórchlóretylénu v rozmedzí 0,3—2,5 mól.kg⁻¹ pri teplotách 70—90 °C. Prvý

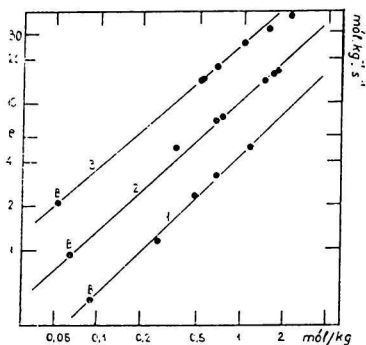
Tabuľka 1

Hodnoty polymerizačných rýchlostí pri meniackej sa koncentrácii trifluórchlóretylénu

Teplota °C	[M] mól.kg ⁻¹			[η] mól.kg ⁻¹	Reakčná doba 10 ⁻³ s	$v_p \cdot 10^5$ mól.kg ⁻¹ . s ⁻¹	$*v_p \cdot 10^5$ mól.kg ⁻¹ . s ⁻¹	$v_p/[M] \cdot 10^5$
	počiatočná	konečná	priemerná					
70,3	0,315	0,218	0,266	0,0222	7,20	1,34	1,29	4,85
	0,576	0,403	0,489	0,0216		2,41	2,36	4,82
	0,789	0,554	0,671	0,0210		3,26	3,24	4,82
	1,330	0,976	1,15	0,0194		4,92	5,10	4,43
80,1	0,432	0,264	0,348	0,0214	3,18	5,28	5,10	14,65
	0,774	0,526	0,650	0,0214		7,85	7,73	11,90
	0,875	0,618	0,745	0,0212		8,03	8,00	9,18
	1,68	1,24	1,40	0,0189		13,7	14,3	8,51
	1,91	1,44	1,67	0,0183		14,8	15,8	8,27
	2,02	1,53	1,77	0,0181		15,3	16,3	8,06
90,3	0,602	0,445	0,523	0,0209	1,08	14,5	14,5	27,7
	0,611	0,452	0,531	0,0209		14,7	14,7	27,7
	0,749	0,555	0,652	0,0206		18,0	18,0	27,7
	1,16	0,887	1,02	0,0195		25,7	26,4	25,8
	1,70	1,34	1,52	0,0182		31,7	33,0	21,8
	2,42	2,03	2,22	0,0161		36,1	41,0	18,5

* v_p — polymerizačná rýchlosť prepočítaná na koncentráciu iniciátora 0,0209 mól.kg⁻¹.

poriadok závislosti rýchlosti polymerizácie od koncentrácie monoméru tak isto vyplýva z logaritmickej závislosti polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie monoméru znázornenej na grafe 1.



Graf 1. Logaritmická závislosť polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie trifluórchlóretylénu v pentachlórétáne pri teplote 70,3 °C, 80,1 °C a 90,3 °C. Polymerizačné rýchlosti označené písmenom B sa zistili beztlakovou metódou [1].

V tab. 2 sú uvedené rýchlosti iniciácie, ktoré boli určené z inhibičných periód meraním úbytku plynného trifluórchlóretylénu v polymerizačnom systéme.

Tabuľka 2

Hodnoty inhibičných periód a rýchlostných konštánt iniciácie za rozličných teplôt, určené meraním úbytku plynného trifluórchlóretylénu pri koncentrácii benzoylperoxydu 0,035 mól.l⁻¹

Teplota °C	Inhibičná perióda 10 ⁻³ s	Koncentrácia <i>p</i> -benzochinónu 10 ³ mól.l ⁻¹	Rýchlosť iniciácie 10 ³ mól.l ⁻¹ .s ⁻¹	<i>k</i> ₁ . 10 ⁵ s
71,2	11,7	5,9	0,50	0,7
81,0	3,1	5,0	1,61	2,3
91,4	0,8	5,0	6,25	8,9
101,2	0,3	5,0	16,7	24,0

Hodnoty *k*₁ (tab. 3) sme získali nanášaním rýchlostných konštánt prvého poriadku rozpadu benzoylperoxydu v závislosti od východiskovej koncentrácie a extrapoláciou tejto funkcie na nulovú koncentráciu benzoylperoxydu [5].

Tabuľka 3

Rozpad benzoylperoxydu v pentachlórétáne

Teplota °C	[i] mól. l ⁻¹		Čas 10 ⁻³ s	Rýchlostná konštanta prvého poriadku 10 ⁵ .s ⁻¹	*k ₁ .10 ⁵ .s ⁻¹
	počiatočná	po čase t			
70,2	0,0439	0,037	21,6	0,79	0,67
	0,0890	0,075	18,0	0,94	
	0,1765	0,151	14,4	1,05	
	0,260	0,246	10,8	1,19	
	0,355	0,323	7,2	1,34	
80,1	0,0446	0,0353	10,8	2,21	2,2
	0,0869	0,0725	7,2	2,52	
	0,174	0,144	7,2	2,62	
	0,280	0,252	3,6	2,88	
	0,354	0,317	3,6	3,07	

*k₁ — rýchlostná konštanta spontánneho rozpadu peroxydu získaná extrapoláciou rýchlostných konštánt celkového rozpadu na nulovú koncentráciu peroxydu.

Z porovnania rýchlostných konštánt iniciácie s rýchlostnými konštantami spontánneho rozpadu benzoylperoxydu možno jednoznačne vyvodit', že rýchlosť iniciácie je nulového poriadku vzhľadom na koncentráciu monoméru. Z toho ďalej vyplýva, že rýchlosť polymerizácie je priamo úmerná koncentrácii trifluórchlóretylénu. Toto je vo veľmi dobrom súlade s výsledkami získanými určením exponentu závislosti v_p od $[M]$ priamou metódou (tab. 1, graf 1). Preto hypotézu, ktorá bola naznačená pri mechanizme iniciácie [1], považujeme za nesprávnu. Tu treba ešte poznamenať, že výsledky dosiahnuté pri beztlakovej polymerizácii [1] dobre zapadajú do závislosti v_p od $[M]$ pri všetkých troch teplotách (graf 1).

Stanovením závislosti polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie benzoylperoxydu vázkovou metódou v tlakovom systéme pri teplote 80,3 °C a koncentrácii trifluórchlóretylénu približne 1,5 mól.kg⁻¹ sme zistili (tab. 4, graf 2), že medzi koncentráciou iniciátora a príslušnou rýchlosťou polymerizácie platí odmocninový vzťah. Exponent 0,8, zistený pri nízkych koncentráciách benzoylperoxydu [1] treba pripísať buď princípu použitej metódy, alebo polymerizačným podmienkam, za ktorých bola možná retardácia.

V tejto súvislosti je zaujímavé poznamenať, že podobný nesúhlas pri nízkej koncentrácii benzoylperoxydu a nízkej koncentrácii monoméru sa pozoroval pri polymerizácii vinylchloridu v benzéne [6]. Rovnako pri polymerizácii

Tabuľka 4

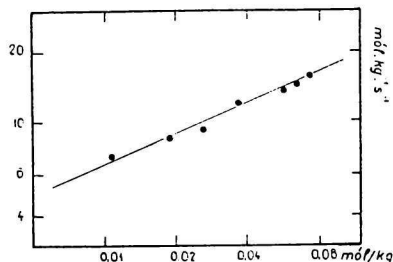
Závislosť polymerizačnej rýchlosti trifluórchlóretylénu od koncentrácie benzoylperoxydu pri teplote 80,3 °C a koncentrácii trifluórchlóretylénu približne 1,5 mól . kg⁻¹

[i] mól . kg ⁻¹	[M] mól . kg ⁻¹		Reakčný čas 10 ⁻³ s	v _p . 10 ⁵ mól . kg ⁻¹ . s ⁻¹	*v _p	v _p /[i] ^{0,5} · 10 ⁵
	počiatočná	konečná				
0,0127	1,58	1,31	2,40	11,4	7,2	63,7
0,0187	1,26	1,00	2,40	10,8	8,6	62,9
0,0262	1,37	1,06	2,40	12,7	9,3	57,5
0,0369	1,35	1,12	1,41	16,5	12,2	63,5
0,0575	1,65	1,34	1,41	22,4	13,6	56,8
0,0645	1,40	1,07	1,41	20,2	14,4	56,7
0,0720	1,35	1,05	1,41	21,2	15,7	58,6

*v_p — polymerizačná rýchlosť · 10⁵ mól . kg⁻¹ . s⁻¹ prepočítaná na koncentráciu monoméru 1 mól . kg⁻¹.

trifluórchlóretylénu v benzéne [7] zistený nezvyklý poriadok celkovej polymerizačnej rýchlosti (0,7) vzhľadom na koncentráciu iniciátora dal by sa vysvetliť retardačným vplyvom benzénu na roztokovú polymerizáciu.

I keď sa dosiahnuté výsledky zdajú úplne logické, predsa však prehľbujú nesúlad medzi výsledkami predpokladanými (prepočtom rýchlosti blokovej polymerizácie [7] na nižšie koncentrácie monoméru) a výsledkami skutočnými. Tento zdanlivý nesúlad možno vysvetliť rozdielnymi rýchlosťami iniciácie. Relatívne zvýšenie rýchlosti roztokovej polymerizácie v porovnaní s blokovou polymerizáciou je pravdepodobne zapríčinené účasťou rozpúšťadla (pentachlórétanu) na iniciácii. Podľa tohto vysvetlenia totiž primárne radikály vzniknuté rozpadom benzoylperoxydu reagujú s trifluórchlóretylénom podstatne pomalšie než radikály vzniknuté reakciou primárnych radikálov s pentachlórétanom. Mechanizmus iniciácie za účasti aktívneho rozpúšťadla, odvodený kinetickou analýzou z experimentálnych výsledkov, mienime spracovať a uviesť neskôr.



Graf 2. Logaritmická závislosť polymerizačnej rýchlosti trifluórchlóretylénu v pentachlórétane od koncentrácie benzoylperoxydu pri teplote 80,3 °C a koncentrácii monoméru 1 mól . kg⁻¹. (Polymerizačná rýchlosť je prepočítaná na konštantnú koncentráciu monoméru.)

Súhrn

Stanovením polymerizačných rýchlostí pri meniacich sa koncentráciách trifluórchlórétylénu v pentachlórétáne (0,3—2,5 mól.kg⁻¹) pri teplote 70,3 °C, 80,1 °C a 90,3 °C a porovnaním rýchlostných konštánt iniciácie, ako aj monomolekulového rozpadu benzoylperoxydu sa zistilo, že rýchlosť polymerizácie rastie priamo úmerne s koncentráciou monoméru. Rýchlosť iniciácie je určená výlučne spontánnym rozpadom iniciátora. Pri koncentrácii monoméru 1,5 mól.kg⁻¹ a teplote 80,3 °C bola nájdená odmocninová závislosť polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie benzoylperoxydu. Pri iniciačnej reakcii sa predpokladá účasť rozpúšťadla (pentachlórétánu).

ВКЛАД В КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА В ПЕНТАХЛОРЕТАНЕ

М. ЛАЗАР, Р. РАДО

Исследовательское учреждение кабелей и изолянтов в Братиславе

Выводы

Определением полимеризационных скоростей при изменяющихся концентрациях трифторхлорэтилена в пентахлорэтано (0,3—2,5 моль. кг⁻¹) при температуре 70,3 °C, 80,1 °C и 90,3 °C и сравнением скоростных постоянных инициации и мономолекулярного распада перекиси бензоила установлено, что скорость полимеризации растет прямопропорционально концентрации мономера. Скорость инициации определяется исключительно самопроизвольным распадом инициатора. Для концентрации мономера 1,5 моль. кг⁻¹ и температуры 80,3 °C установлена зависимость корня квадратного скорости полимеризации от концентрации перекиси бензоила. Предполагается участие растворителя (пентахлорэтана) при иницирующей реакции.

Поступило в редакцию 2. 1. 1957 г.

BEITRAG ZUR KINETIK DER POLYMERISATION VON TRIFLUORCHLORÄTHYLEN IN PENTACHLORÄTHAN

M. LAZÁR, R. RADO

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Durch Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei sich ändernden Konzentrationen von Trifluorchloräthylen in Pentachloräthan (0,3—2,5 Mole.kg⁻¹) bei einer Temperatur von 70,3 °C, 80,1 °C und 90,3 °C und durch Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Initiierung und des monomolekularen Zerfalls von Benzoylperoxyd wurde festgestellt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit direkt proportional mit der Konzentration des Monomeren anwächst. Die Geschwindigkeit der Initiierung wird ausschliesslich durch den spontanen Zerfall des Initiators bestimmt. Bei einer Konzentration des Monomeren von 1,5 Molen.kg⁻¹ und einer Temperatur von 80,3 °C wurde eine Wurzelabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Benzoylperoxyds gefunden. Es wird die Beteiligung des Lösungsmittels (Pentachloräthans) bei der Initiierungsreaktion angenommen.

In die Redaktion eingelangt den 2. 1. 1957

LITERATÚRA

1. Lazár M., Rado R., Chem. Zvesti 10, 120—129 (1956). — 2. Kűchler L., *Polymerisationskinetik*, Berlin 1951, 105. — 3. Lazár M., Rado R., Kliman N., Chem. Zvesti 10, 584—588 (1956). — 4. Kasterina T. N., Itkina M. A., *Sbornik rabot po sinteticheskim smolam i plastmassam*, Moskva 1947, 156. — 5. Tobolsky A. V., Mesrobian B., *Organic Peroxides*, New York 1954, 76. — 6. Tkačenko G. V., Chomikovskij P. M., Medvedev S. S., Ž. fiz. Chim. 25, 823—836 (1951). — 7. Thomas W. M., O'Shaughnessy M. T., J. Polymer. Sci. 11, 455—470 (1953).

Došlo do redakcie 2. 1. 1957