

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА И СВЕТА**

E. B. Заболотская, A. P. Гантмахер,]

C. C. Медведев

При исследовании совместной полимеризации мономеров наблюдалась случаи одновременного протекания процессов катионной и анионной [1], а также радикальной и катионной полимеризации [2], однако данных, характеризующих взаимное влияние этих процессов, в настоящее время нет. Раздельно катионная полимеризация стирола в присутствии четыреххлористого олова, а также фотополимеризация стирола в четыреххлористом углероде изучались рядом авторов [3—6]. Данная работа посвящена исследованию кинетики полимеризации стирола в четыреххлористом углероде при одновременном воздействии четыреххлористого олова и света с целью выяснения взаимного влияния процессов ионного и радикального типа. Несколько опытов было проведено в бензоле.

Исходные вещества и метод исследования

Стирол после предварительной перегонки в вакууме, очистки раствором щелочи, сушки хлористым кальцием и металлическим натрием, перегоняли в вакууме и хранили при -80° в запаянных ампулах в атмосфере азота.

Четыреххлористый углерод очищали многократным взбалтыванием со ртутью, кипячением со щелочным раствором перманганата, взбалтыванием с серной кислотой и разгонкой на колонке.

Бензол криоскопический взбалтывали с серной кислотой, с ртутью, перегоняли, вымораживали при $5,5^{\circ}$, очищали литий-этилом, переконденсировали и хранили над металлическим натрием.

Четыреххлористое олово очищали двукратной разгонкой в вакууме с отбором средней фракции и дозировали в тонкостенные шарики [7].

Полимеризацию проводили в кварцевом круглом дилатометре, диаметром 2—3 см, с капилляром из молибденового стекла, присоединенным к дилатометру при помощи длинного, тонко притертого шлифа. Верхнюю наружную часть шлифа заливали пиценом. Схема установки для заполнения дилатометра изображена на рис. 1. Перед опытом дилатометр и аппаратуру для дозировки исходных веществ длительно высушивали в вакууме. Все операции по дозировке исходных веществ проводили в токе сухого азота и в вакууме.

Стирол и четыреххлористый углерод обезгаживали в ампуле 1, переливали в сосуд 4, где они смешивались с катализатором; тонкостенный шарик с катализатором, помещенный в специальное гнездо на дне сосуда, разбивали путем поворота шлифа с заостренными зубьями на конце. Раствор после перемешивания переливали в дилатометр 5. Последний в токе азота отъединяли от установки, закрывали пришлифованной пробкой и помещали в термостат. Полимеризацию проводили при 25° , сначала только под действием катализатора, затем под действием катализатора и освещения.

Периодически лампу заслоняли экраном и измеряли скорость темновой реакции. Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2. Опыты по фотополимеризации в присутствии катализатора проводили в области 290—366 м μ (фильтр — 0,7%-ный раствор CuSO₄·5H₂O в кювете с расстоянием между двумя плоскими кварцевыми стенками 1,5 см).

Полученные результаты

Результаты фотополимеризации стирола в четыреххлористом углероде представлены на рис. 2. В реакциях, проведенных при 40 и 80%-ном молярном начальном содержании стирола, наблюдаются индукционные периоды. По прекращении облучения темновая реакция не идет. После вторичного облучения также заметен незначительный индукционный период (рис. 3). Скорость вычисляется по наклону линейных участков кривых; точность оценки скорости составляет 4%. Соотношение между скоростями при двух исследованных молярных концентрациях стирола при 25° близко к соотношению, наблюдавшемуся Багдасарьяном [5] при этих же концентрациях при 50°.

Ход процесса полимеризации под действием четыреххлористого олова представлен первой частью кривой на рис. 4 (начало освещения изображено стрелками, направленными вниз, причем двойная стрелка относится к кривой 2). Как следует из полученных данных, скорость катионной полимеризации хорошо воспроизводится. После начала освещения не-

которое время реакция идет с неизменяющейся скоростью, затем скорость возрастает. Части кривых после точек перегиба соответствуют кинетике полимеризации стирола под влиянием катализатора (0,125 мол/л) и фотоиницирования.

На рис. 5 и 6 показана кинетика полимеризации стирола под действием катализатора (0,1—0,007 мол/л) и фотоиницирования при периодическом освещении и затемнении дилатометра. Кривая на рис. 5 соответствует 40%-ному, а на рис. 6 — 80%-ному начальному содержанию

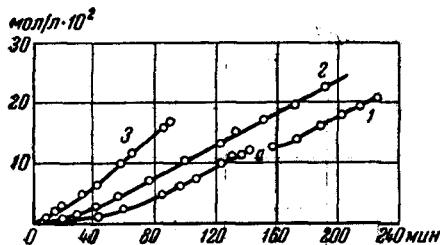


Рис. 2. Фотополимеризация стирола в четыреххлористом углероде, $\lambda = 290-366 \text{ м}\mu$

1 и 2 — концентрация стирола 40 моль/л;
3 — концентрация стирола 80 моль/л;
— перерыв в освещении 16 часов

стирола в четыреххлористом углероде. Начало всех этих кривых отвечает полимеризации под действием четыреххлористого олова. Влияние света на катионную полимеризацию (стрелки вниз) сказывается не сразу: после прекращения освещения (стрелки вверх) в течение некоторого времени наблюдается темновая реакция.

Кинетика полимеризации стирола в бензole, при одновременном протекании фото- и катионной реакций, изображена на рис. 7. Как видно, при катионной полимеризации наблюдается возрастание скорости, характерное для кинетики полимеризации стирола в малополярных средах [4, 8, 9]. Интересно отметить, что при совместном протекании ионной и радикальной реакций как в четыреххлористом углероде, так и в бензole

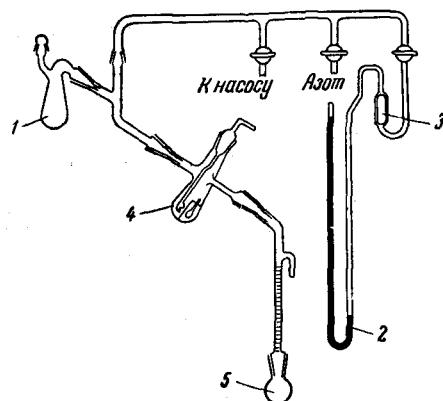


Рис. 1. Установка для заполнения дилатометра

1 — ампула; 2 — манометр; 3 — фильтр с золотой фольгой; 4 — сосуд для разбивания шарика с катализатором; 5 — дилатометр

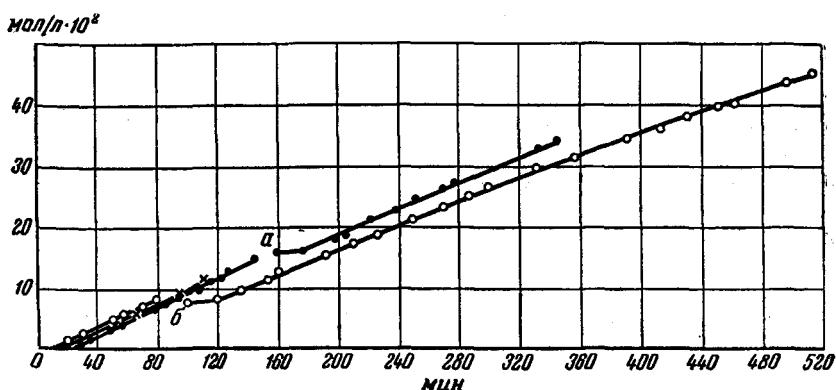


Рис. 3. Фотополимеризация стирола (40 мол.-%) в четыреххлористом углероде $\lambda = 303\text{--}313 \mu\text{м}$ (три параллельных опыта)

a — перерыв в освещении 18 часов; *b* — то же 16 часов

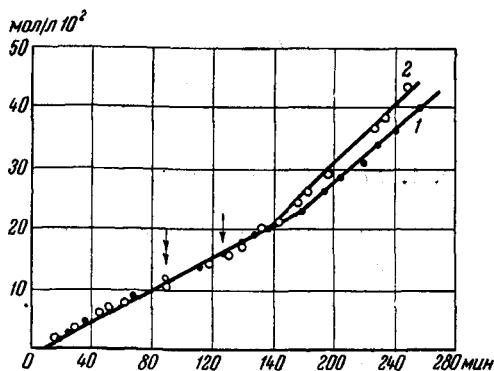


Рис. 4

Рис. 4. Полимеризация стирола (40 мол.-%) в четыреххлористом углероде под действием SnCl_4 (0,125 мол/л) и фотоинициирования

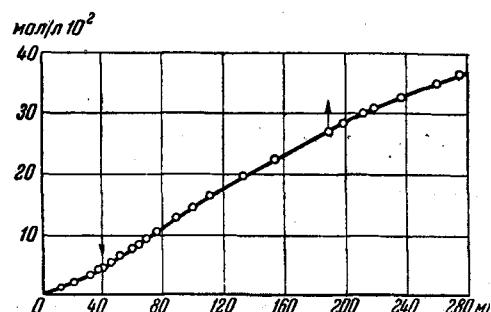


Рис. 5

Рис. 5. Полимеризация стирола (40 мол.-%) в четыреххлористом углероде под действием SnCl_4 (0,094 мол/л) и фотоинициирования

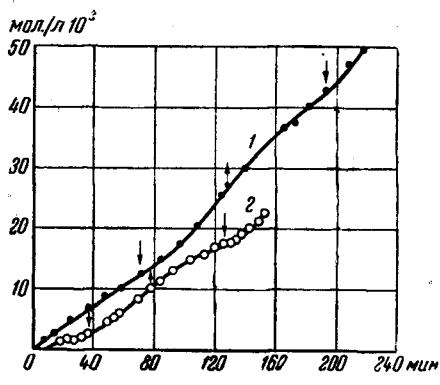


Рис. 6

Рис. 6. Полимеризация стирола (80 мол.-%) в четыреххлористом углероде под действием SnCl_4 (при различных концентрациях) и фотоинициирования

Рис. 7. Полимеризация стирола (80 мол.-%) в бензоле

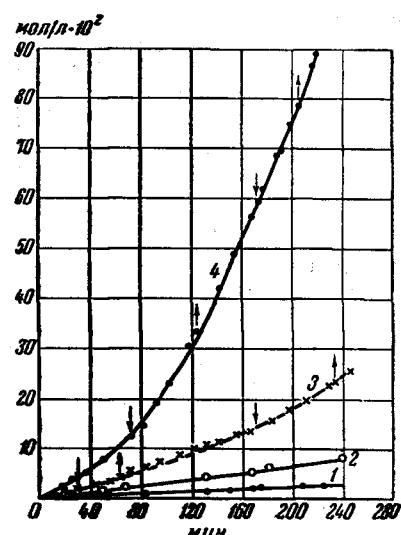


Рис. 7

1 — фотополимеризация; 2 — полимеризация под действием SnCl_4 (0,011 мол/л); 3 — полимеризация под действием SnCl_4 (0,023 мол/л) и света; 4 — полимеризация под действием SnCl_4 и света

наблюдается выпадение белого осадка. Исследование осадка, полученного в значительном количестве специально поставленными опытами при длительном освещении, показало, что этот осадок состоит из двуххлористого олова. В отсутствие стирола при освещении растворителя с катализатором осадок не выпадает. Выпадение осадка не наблюдается и при воздействии γ -радиации на четыреххлористое олово, растворенное в бензоле, четыреххлористом углероде и в смеси гептана с четыреххлористым углеродом. (Облучение проводилось при дифференциальных дозах 25, а затем 50 рентген/сек; интегральная доза составляла, соответственно, 700 000 и 4 000 000 рентген.)

Кинетические данные, полученные при раздельной катионной полимеризации стирола в четыреххлористом углероде, фотополимеризации и при их совместном протекании, приведены в таблице.

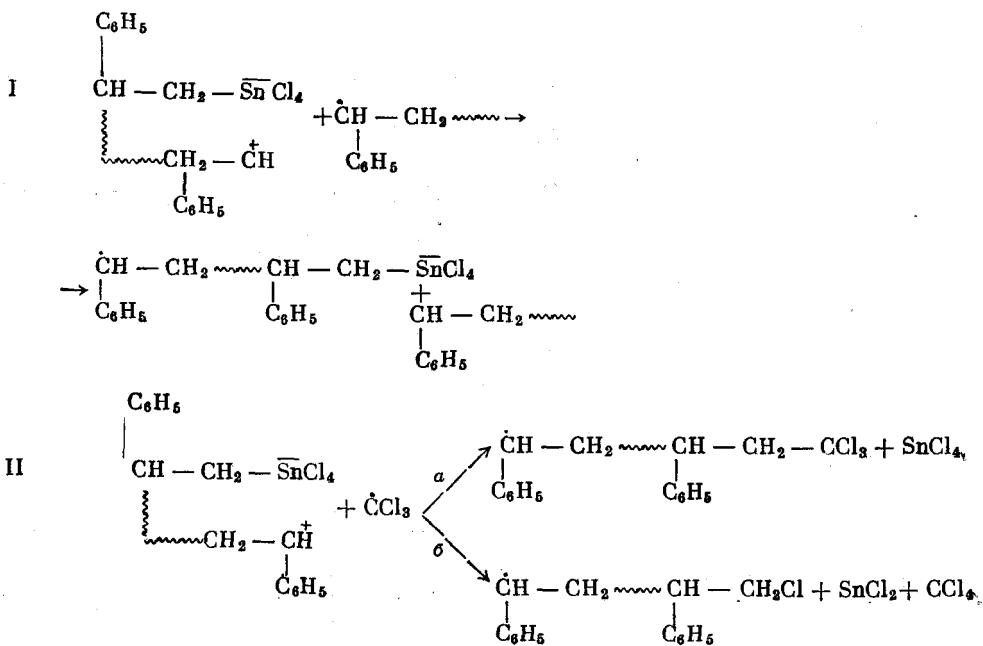
Таблица

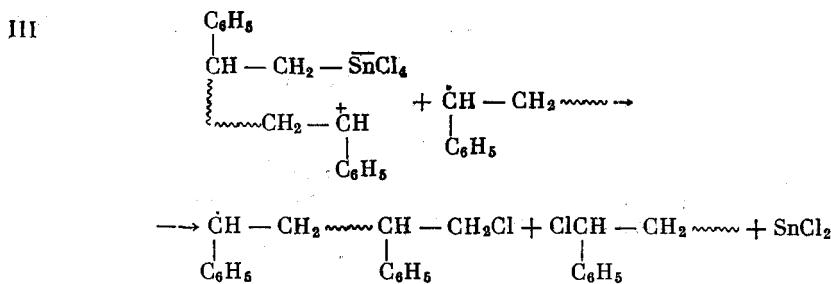
Полимеризация стирола

№ рисунков и кривых	Концентрация		Скорость в моль/л. мин. $\cdot 10^4$					
	стирол, мол. %	SnCl ₄ , моль/л	при фотополимеризации 290—366 м μ V ₁	катионной полимеризации V ₂	суммарная отдельных реакций V ₁ +V ₂	при совместном действии света и катализатора V ₃	темновой реакции	$\frac{V_3}{V_1+V_2}$
4 (1)	40,4	0,125	0,130	0,132	0,262	0,219	—	0,84
4 (2)	40,7	0,125	»	0,132	0,262	0,248	—	0,95
5	40,5	0,094	»	0,106	0,236	0,156	0,101	0,67
6 (1)	79,8	—	0,218	0,175	0,393	0,290	0,221	0,74
6 (2)	79,9	0,007	»	0,076	0,294	0,206	0,107	0,70

Из приведенных результатов следует, что скорость полимеризации стирола при одновременном протекании катионной и фотополимеризации в четыреххлористом углероде меньше суммы скоростей раздельной полимеризации стирола под влиянием света и четыреххлористого олова.

Можно предположить, что в исследуемой системе наиболее вероятны следующие взаимодействия карбониевого иона с радикалами:





Реакция I не должна приводить к изменению скорости отдельных реакций и, следовательно, при переходе от раздельных реакций к совместному протеканию этих процессов должна иметь место аддитивность скоростей. При таком взаимодействии можно ожидать изменения кривой распределения молекулярных весов полимеров по сравнению с кривой распределения молекулярных весов смеси полимеров, полученных раздельно.

Как указывалось выше, при действии света на стирол, содержащий четыреххлористое олово, в обоих исследованных растворителях наблюдалось выпадение двуххлористого олова. Образование двухвалентного олова, по-видимому, может быть выражено реакциями II б и III в четыреххлористом углероде и III в бензole. Эти реакции должны приводить к снижению скорости катионной полимеризации и, следовательно, к снижению суммарной скорости процесса.

Как известно, радикальные реакции ингибируются добавками хлорного железа вследствие отрыва атома хлора радикалом с восстановлением хлорного железа до хлористого. При этом было показано, что стирольный радикал является активным восстановителем хлорного железа [10]. Однако при проведении опытов по взаимодействию радикалов, образующихся при радиолизе четыреххлористого углерода с четыреххлористым оловом восстановления четырехвалентного олова до двухвалентного не наблюдалось. Это, вероятно, обусловлено тем, что для протекания этой реакции необходимо одновременное столкновение двух радикалов с молекулой четыреххлористого олова. В данной же системе образование двухвалентного олова может осуществляться при взаимодействии радикала с ионной парой.

Выводы

1. Установлено, что скорость полимеризации стирола в четыреххлористом углероде при одновременном протекании катионной и фотополимеризации меньше суммы скоростей раздельной полимеризации под влиянием четыреххлористого олова и света.

2. Обнаружено, что при одновременном воздействии SnCl_4 и света в процессе полимеризации стирола наблюдается восстановление SnCl_4 до SnCl_2 .

3. Предложен наиболее вероятный механизм взаимодействия ионной пары с радикалами, приводящей к образованию SnCl_2 и снижению скорости катионной полимеризации (реакции II и III).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilberst, J. Am. Chem. Soc., 78, 1669, 1956.
2. С. П. Миценгендлер, Н. В. Красулина, Л. Б. Трухманова, Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, стр. 36, 1957.

3. G. Williams, J. Chem. Soc., 1940, 775.
 4. Seizo Okamura, Toshinobu Higashimura, J. Polymer Sci., 21, 289, 1956.
 5. X. С. Багдасарьян, Докторская диссертация, Ин-т им. Карпова, М., 1950.
 6. X. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, ЖФХ, 28, 3, 1954.
 7. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, 23, 516, 1949.
 8. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, 25, 1328, 1951.
 9. R. O. Colceough, F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc., 54, 894, 1958.
 10. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Nature, 177, 992, 1956; Proc. Roy. Soc., A 239, 214, 1217, 1957.
-

POLYMERIZATION OF STYRENE BY THE SIMULTANEOUS ACTION OF CATALYST AND LIGHT

E. V. Zabolotskaya, A. P. Gantmakher, S. S. Medvedev

Summary

In the polymerization of styrene by the simultaneous action of tin tetrachloride and light the tetrachloride has been found to be reduced to the dichloride. It has been shown that reduction of the tin is not caused by the presence of radicals in the system «tin tetrachloride—solvent». In order for the reaction to proceed in the presence of radicals two of them must collide simultaneously with a molecule of tin tetrachloride. This may be brought about by the interaction of a radical with an ion pair. The formation of bivalent tin is connected with a decrease in concentration of active centers in the system, lowering the over-all polymerization rate and correspondingly causing deviation from additivity.