

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПАРА-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ (В ЯДРЕ) СТИРОЛОВ
ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

O. V. Каллистов

В настоящей работе изучалась кинетика полимеризации пара-замещенных галогенстиролов (фотостирол, хлорстирол, бромстирол, йодстирол) с целью определения их энергий активации. Для рассмотрения вопроса о характере влияния заместителей в бензольном ядре на способность к полимеризации, а также для оценки возможностей дилатометрического метода были получены кинетические характеристики незамещенного стирола. Мономеры, использованные в настоящей работе, были синтезированы в лаборатории М. М. Котона [1].

Методика измерений

Для изучения кинетики полимеризации нами был применен дилатометр с ртутным затвором-индикатором (рис. 1). Реакционный сосуд *C* объема $Q \sim 2 \text{ см}^3$ представлял собой цилиндрическую ампулу диаметром 0,8 см. Необходимый радиус измерительного капилляра *E* рассчитывали, исходя из объема реакционного сосуда *C* таким образом, чтобы при усадке мономера на 25% мениск ртути в измерительном колене опускался на 25—30 см и позволял производить отсчет изменения объема с погрешностью не выше 0,04%. Радиус капилляра отпайки *r* был 0,8—1 мм. При большой глубине полимеризации мы вводили поправку на изменение объема ртути, переходящей через границу температур *t* — *t*. Шкалу прибора *P* помещали в теплоизолирующую стеклянную рубашку *R*, заполненную прозрачной жидкостью, с большим показателем преломления.

Калибровку шкалы прибора по объему производили при помощи предварительно взвешенной ртутной капли на возможно больших участках шкалы. Перед заполнением прибор тщательно промывали концентрированной теплой серной кислотой, затем дистиллированной водой, продували паром и высушивали при 110°.

Очистку ртути производили 10%-ным раствором азотной кислоты дистиллированной водой и многократным фильтрованием. Как показали специально поставленные опыты, наличие очищенной таким образом ртути, находящейся в реакционном сосуде, не изменяло (в пределах погрешности) скорости полимеризации.

Зарядку прибора начинали заполнением его ртутью до уровня *n* — *n* (рис. 1). Предварительно очищенный мономер помещали в колбу *A*. Реакционный сосуд *C* погружали в охлаждающую прозрачную жидкость *B*. Концы прибора через краны *k*₂ и *k*₃ подключали при помощи резиновых шлангов к буферной колбе *K*, соединенной с форвакуумным насосом. Подавая разряжение на оба конца прибора, мономер перегоняли в сосуд *C*. Регулирование «проталкивания» через капилляр части сконденсировавшегося мономера производили кранами *k*₁, *k*₂, *k*₃ и изменением интенсивности кипения мономера в колбе *A*. После заполнения реакционного

сосуда до верха капилляра r при отключенной бане Z производили отпайку этого капилляра острым пламенем прямо «по мономеру». Между верхним мениском жидкости в реакционном сосуде и местом отпайки в первый момент оставался небольшой объем паров мономера, которые при понижении температуры стенок капилляра и последующем снятии вакуума конденсировались, и мономер полностью заполнял капилляр до места отпайки.

Мы считали, что помещенный в реакционный сосуд C мономер был достаточно хорошо очищен и изолирован от влияния кислорода воздуха.

Измерения в ряде случаев мы производили одновременно в пяти приборах, которые во избежание полимеризации до начала отсчета при помощи скользящих зажимов могли быть быстро погружены в термостатирующую жидкость. За начало отсчета времени мы принимали время достижения максимума поднятия ртутного мениска в измерительном колене прибора. При достижении заданной глубины полимеризации реакционный сосуд вскрывали и методом бромирования определяли количество заимпульсированного продукта. Используя линейную зависимость выхода полимера от усадки, объемные характеристики можно было пересчитывать на весовые.

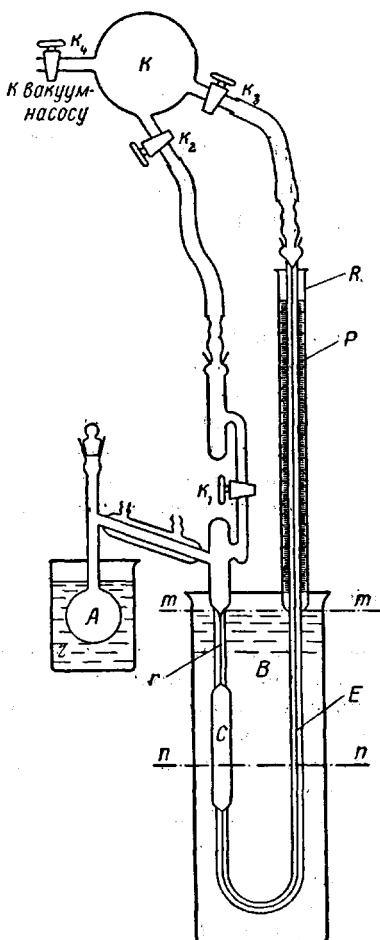
Результаты и их обсуждение

Для оценки работы прибора, качества очистки мономера и т. д. нами были получены кинетические зависимости для незамещенного стирола. На рис. 2 показано влияние концентрации катализатора на ход процесса полимеризации. Можно отметить небольшую тенденцию к изменению скорости полимеризации в послеиндукционный период. На

Рис. 1. Схема прибора для изучения кинетики полимеризации (объяснение см. в тексте)

рис. 3 хорошо виден индукционный период действия ингибитора (хинон). Хотя здесь также можно отметить некоторое изменение скорости полимеризации в послеиндукционный период, но в некоторых практических случаях (см. ниже) мы считали, что это изменение лежит в пределах общей погрешности измерений. Из совместного рассмотрения рис. 2 и 3 можно сделать вывод о том, что наличие линейной зависимости для чистого стирола в данном начальном интервале времени указывает на отсутствие ингибирующих и катализирующих примесей в мономерном стироле.

Факт относительной независимости скорости полимеризации в послеиндукционный период нами был в некоторых случаях использован при работе с быстро полимеризующимся мономером. Введением ингибитора мы искусственно тормозили процесс полимеризации на период заполнения и установки прибора на заданную температуру. Скорость полимеризации определяли в этом случае в послеиндукционный период. Расчет скорости полимеризации производили на начальном участке кинетических зависимостей. Рассчитывая скорость реакции в относительных величинах, мы



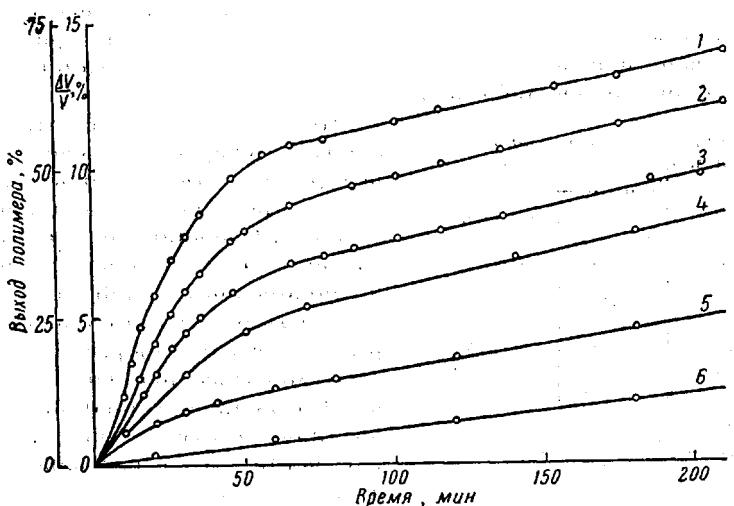


Рис. 2. Зависимость выхода полимера и относительного изменения объема полимеризующейся системы от времени для стирола при различных концентрациях инициатора (перекись бензоила)

1 — 0,5%; 2 — 0,4%; 3 — 0,2%; 4 — 0,1%; 5 — 0,05%; 6 — без катализатора.
Temperatura 106,5°

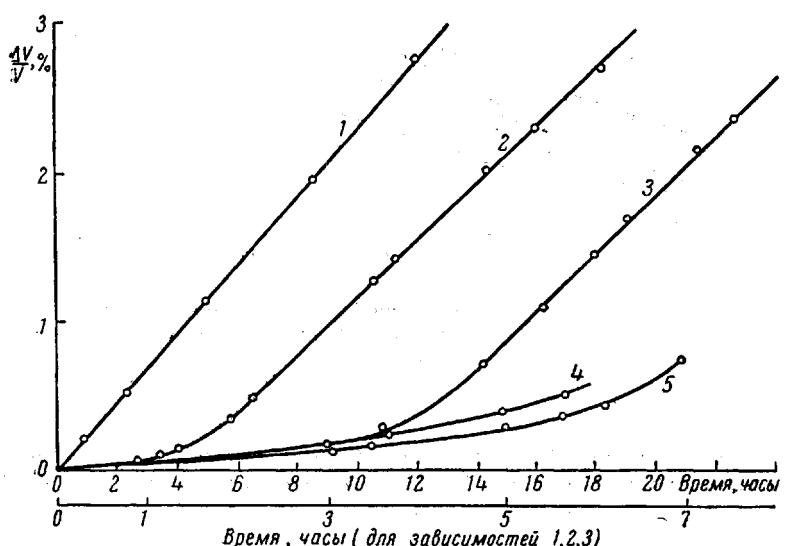


Рис. 3. Зависимость относительного изменения объема полимеризующейся системы от времени при различных концентрациях ингибитора (хинона)

1 — стирол без ингибитора; 2 — стирол + 0,0125% хинона; 3 — стирол + 0,06% хинона; 4 — фторстирол + 0,07% хинона; 5 — хлорстирол + 0,07% хинона. Зависимости 4 и 5 при 71,6°, зависимости 1, 2, 3 — при 105,8°

принимали 100%-ный выход полимера за единицу. Зависимость скорости реакции от температуры для исследованных мономеров приведена на рис. 4. Полученные из этих данных значения энергий активации представлены во втором столбце таблицы.

Энергия активации реакции полимеризации замещенных стиролов

Мономер	U , кал/моль	Дипольный момент ¹
Стирол	23700	~ 0,22
<i>n</i> -Фторстирол	14400	1,28
<i>n</i> -Хлорстирол	19200	1,44
<i>n</i> -Бромстирол	15300	1,49
<i>n</i> -Йодстирол	14600	1,33

¹ Данные К. З. Фаттахова.

Полученные результаты подтверждают высказанный в свое время [2] вывод о том, что введение галогена в ядро стирола понижает энергию активации. Сопоставление полученных значений U с дипольными моментами мономеров (см. таблицу) дает возможность предполагать наличие корреляции между энергией активации и полярностью мономеров. Несомненно, что количественная оценка этого явления требует специального эксперимента, что в настоящее время и делается рядом авторов [3].

Необходимо отметить, что перед нами не стояла задача определения энергии активации суммарной реакции полимеризации. Полученные из начальных участков кинетических характеристик значения U могут ха-

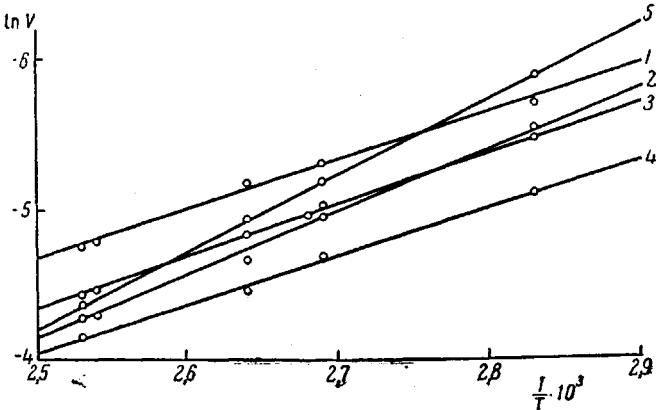


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации от температуры для пара-галогензамещенных (в ядре) стиролов:

1 — фторстирол; 2 — хлорстирол; 3 — бромстирол; 4 — йодстирол; 5 — незамещенный стирол

рактеризовать процесс реакции, при которой, по-видимому, еще незначительно взаимодействие макромолекул друг с другом, тем более что продукты полимеризации имели относительно небольшие молекулярные веса [2].

В заключение считаем своим приятным долгом принести глубокую благодарность М. М. Котону, С. Е. Бреслеру, Е. В. Кувшинскому и Ф. С. Флоринскому за ценные консультации.

Выходы

1. Определены энергии активации *n*-замещенных (в ядре) галогенстиролов.
2. Описана методика дилатометрических исследований кинетики полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Е. П. Москвина, Ф. С. Флоринский, Ж. общей химии, 21, 1843, 1951.
2. М. М. Котон, Е. П. Москвина, Ф. С. Флоринский, Ж. общей химии, 21, 1847, 1951.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.

A DILATOMETRIC STUDY OF THE POLYMERIZATION KINETICS OF p-HALOGEN SUBSTITUTED (IN THE RING) STYRENES

O. V. Kallistov

S u m m a r y

A kinetic study has been made of the polymerization of p-substituted (in the ring) styrene halides. From kinetic data on the beginning stages of the polymerization process the activation energies have been determined for p-fluorostyrene, p-chlorostyrene, p-bromostyrene, p-iodostyrene and the unsubstituted styrene.

A description has been given of the dilatometric method used for the kinetic studies..