

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

### ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНОЙ ПЛАТИНЫ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В БЛОКЕ. I

*А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков, А. Л. Бортничук*

Давно было обнаружено, что коллоидные медь, серебро и золото вызывают замедление полимеризации стирола в блоке, т. е. действуют как типичные ингибиторы [1]. Для понимания механизма тормозящего действия коллоидных металлов на полимеризацию первостепенное значение имеет подробное изучение кинетики заторможенной полимеризации на начальных стадиях, когда ингибитор находится в монопольном положении и другие факторы еще не успели приобрести значения. Однако кинетика полимеризации, заторможенной коллоидными сусpenзиями указанных металлов, на начальных стадиях не изучена.

В настоящей работе впервые изучено влияние коллоидной платины на кинетику начальной стадии полимеризации стирола в блоке. Выбор платины мотивирован тем, что, находясь в VIII группе периодической системы, она является наиболее устойчивым из всех металлов по отношению к кислороду или перекисям [2] и, с другой стороны, способна к образованию комплексов, подобно золоту, серебру, меди и железу. Различие электронных структур внешних оболочек атомов элементов Pt (78) и Au (79) таково, что при одном электроне на оболочке 6s атом платины имеет незаполненным слой 5d (9 электронов), а у атома золота он заполнен (10 электронов). Вследствие малой энергии распаривания электронов из оболочки  $5d \rightarrow 6p$ , мы сравнительно легко встречаемся с трехвалентным состоянием золота и двухвалентным (или четырехвалентным) состоянием платины. В случае атома Pt в какой-то степени выражена тенденция к приобретению замкнутой группировки электронов путем перехода 6s на оболочку 5d, с чем может быть связано нуль-валентное состояние Pt в определенных условиях. У серебра ( $4d^0 5s$ ) и меди ( $3d^1 4s$ ) имеет место аналогичная конфигурация, но в оболочках, более близко расположенных к ядру. Эта аналогия в строении внешних оболочек позволяет надеяться на некоторую общность поведения и предположить, что коллоидная плата-ни должна быть ингибитором полимеризации, а возможно — проявить наряду с этим и некоторые особенности.

Для полимеризации в блоке применяли стирол, кипящий при  $76^\circ$  и  $n_D^{20} = 1,5462$ .

Коллоидный раствор платины готовили растворением навески совершенно сухой соли  $PtCl_4$  в свежеперегнанном стироле из расчета 1 мг соли на 1 мл мономера. По-видимому, за счет двойной связи в молекуле стирола и присутствия в мономере следов бензойной кислоты соль платины уже при комнатной температуре легко восстанавливается с образованием коллоидного раствора платины, который был окрашен в красно-оранжевый цвет. Наблюдения над золем платины при помощи ультрамикроскопа с конденсором позволили убедиться в энергичном броуновском движении коллоидных частиц платины. Из полученных золей платины отбирали пипеткой необходимое количество и вводили в ампулы с чистым мономером. Концентрацию коллоидной платины в ампуле определяли по весу платины в объеме добавленного золя и объему мономера.

При проведении полимеризации мы использовали ампульную методику, хотя нам были известны ее недостатки. В ампулы вводили по 14 мл стирола с соответствую-

шими добавками коллоидного раствора платины. Для каждой концентрации добавки и контрольной полимеризации чистого стирола брали по 2 ампулы.

Опыты проводили в области концентраций платины  $0-6 \cdot 10^{-4}$  г·атом/л; максимальная концентрация платины в 16 раз превосходила минимальную. Полимеризацию проводили в специальном жидкостном термостате с мешалкой, колебания температуры которого во время полимеризации не превышали  $\pm 0,05^\circ$ . Опыты проводили при 60, 80 и  $95^\circ$ . По истечении определенных промежутков времени ампулы извлекали и погружали в ледяную воду, затем производили измерения вязкости продукта полимеризации. Измерения вязкости осуществляли в вискозиметрах типа Оствальда — Пинкевича при  $20^\circ$ . Ампулы, из которых забирали пробу для определения вязкости, заполняли и погружали в ледяную воду, где хранили до следующего этапа полимеризации. Для суждения о скорости полимеризации мы применили метод Бемфорда — Дьюара [3]. Согласно этому методу изменения удельной вязкости полимеризующейся системы во времени пропорциональны скорости полимеризации:

$$\frac{d\eta_{уд}}{dt} = [\eta] \frac{d\bar{M}}{dt}. \quad (1)$$

Здесь коэффициентом пропорциональности служит характеристическая вязкость, являющаяся для данного полимера вполне определенной величиной. Следует оговориться, что уравнение (1) справедливо лишь для области малых концентраций полимера, где изменениями среднего молекулярного веса  $\bar{M}$  во времени можно пренебречь. Действительно, согласно уравнению Хаувинка [4], вблизи предела  $c = 0$  для малых концентраций полимера действует соотношение

$$\eta_{уд} = Kc\bar{M}^a, \quad (2)$$

в котором  $c$  — концентрация полимера. Дифференцируя по времени соотношение (2), имеем:

$$\frac{d\eta_{уд}}{dt} = K\bar{M}^a \frac{dc}{dt} + Kca\bar{M}^{a-1} \frac{d\bar{M}}{dt}. \quad (3)$$

Таким образом, в общем случае, согласно (3), удельная вязкость полимера изменяется с течением времени за счет не только его концентрации, но также и среднего молекулярного веса. Если  $d\bar{M}/dt = 0$ , то уравнение (3) переходит в уравнение Бемфорда — Дьюара. Поэтому возражения относительно применения уравнения (1) на начальных стадиях полимеризации не имеют смысла и относятся только к более глубоким стадиям полимеризации.

Следовательно, измеряя для определенного времени полимеризации абсолютную вязкость  $\eta$  и зная начальную вязкость мономера  $\eta_0$ , находим удельную вязкость  $\eta_{уд} = \eta / \eta_0 - 1$  и строим график ее зависимости от времени полимеризации. При помощи полученных графиков методом касательных можем определить величины  $d\eta_{уд}/dt$ , которые пропорциональны скорости полимеризации. Однако при применении этого метода в случае ингибиционной полимеризации возникает опасение, что характеристическая вязкость может зависеть от концентрации ингибитора. Действительно, средняя длина цепи  $\bar{P}$  равна среднему значению молекулярного веса  $\bar{M}$  (точнее пропорциональна  $\bar{M}$ ) и, кроме того, зависит следующим образом от концентрации ингибитора  $c_{инг}$  [4]:

$$\bar{P} = \frac{k_p [M] [\dot{R}]}{k_0 [\dot{R}]^2 + k_{инг} c_{инг} [\dot{R}]} . \quad (4)$$

Если ингибитор эффективный, то поведение  $P$  будет определяться в основном последним членом в знаменателе. Но на начальных стадиях полимеризации это влияние, естественно, будет наименьшим, когда концентрация радикалов  $[\dot{R}]$  мала (или когда  $c_{инг}$  весьма мала).

На рис. 1 изображена зависимость  $\eta_{уд}$  от времени полимеризации при различных концентрациях добавок при  $60^\circ$ . Характер этой зависимости при других температурах сохраняется. Как видно, добавки коллоидной платины оказывают сильное тормозящее действие на полимеризацию стирола. С увеличением концентрации платины тормозящее действие увеличивается. Из наклона кривых рис. 1 для любого момента времени можно определить величину  $d\eta_{уд}/dt$ , которую для краткости будем называть скоростью полимеризации и обозначать  $W_n$ , поскольку она пропорциональна скорости полимеризации при данной температуре.

Для фиксированного момента времени скорость полимеризации с увеличением концентрации добавки Pt быстро уменьшается, достигая предельного значения, которое с дальнейшим увеличением концентрации Pt не изменяется. Таким образом, существует предел тормозящего действия ингибитора, которому соответствует остаточная скорость полимеризации на пределе ( $W_\infty$ ). Из приведенных данных видно, что остаточная скорость на пределе торможения ( $W_\infty$ ) растет с увеличением температуры. На рис. 2 изображена зависимость скорости полимеризации от концентрации добавок платины для различных глубин (времен) полимеризации. Для различных температур сохраняется гиперболический характер этой зависимости.

В табл. 1 приведены величины  $1/(W_n - W_\infty)$  для различных глубин полимеризации и концентраций добавок платины, рассчитанные по значениям  $W_n$  и  $W_\infty$ , найденных по опытным данным. На рис. 3 показано, что величина  $1/(W_n - W_\infty)$  для фиксированного времени линейно изменяется с изменением концентрации добавок Pt, по крайней мере, для области малых концентраций, согласно уравнению:

$$\frac{1}{(W_{\text{н}} - W_{\infty})} = A + Bc_{\text{инр}}, \quad (5)$$

которое совпадает с уравнением Степуховича для описания торможения реакций крекинга в газовой фазе малыми добавками ингибиторов с выраженным явлением предела торможения [5]. Коэффициенты  $A$  и  $B$  уравнения (5) находятся как отрезок ординаты вначале и тангенс угла наклона прямой. Рисунок 3 показывает, что  $A$  и  $B$  уменьшаются с ростом темпера-

Таблица 1

Зависимость  $\frac{1}{W - W_0}$  от продолжительности полимеризации и концентрации добавок платины при различных температурах

туры и глубины полимеризации. Опытные значения величин  $A$  и  $B$  для различной температуры и их отношения, найденные по опытным данным, помещены в табл. 2.

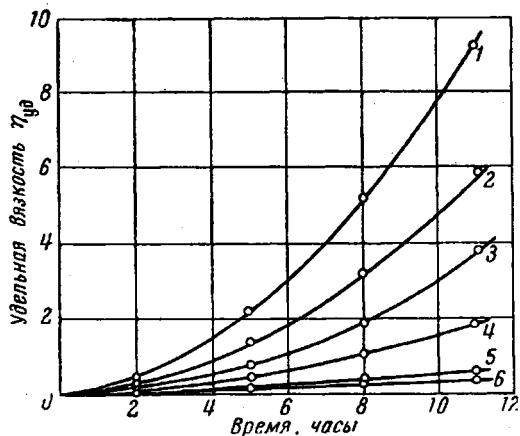


Рис. 1

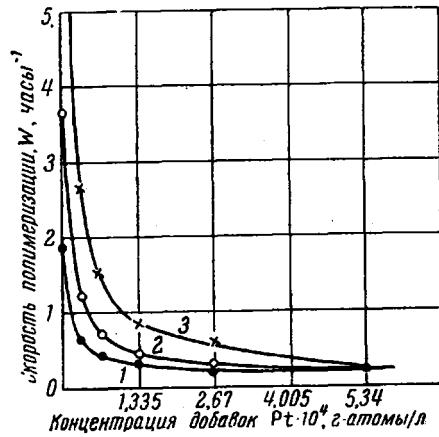


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости от концентрации коллоидной платины и глубины полимеризации стирола при 60°

Концентрация добавки Pt: 1 — 0; 2 —  $0,3365 \cdot 10^{-4}$ ; 3 —  $0,6673 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $1,3346 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $2,6692 \times 10^{-4}$ ; 6 —  $5,3384 \cdot 10^{-4}$  г-атомов/л

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации коллоидной платины при различной глубине полимеризации при 80°:

1 — 30 мин.; 2 — 60 мин.; 3 — 90 мин.

Таблица 2

### Значения коэффициентов $A$ и $B$ кинетического уравнения (5)

Коэффициенты $A$ и $B$	Время полимеризации, часы						
	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	2,00
$A(80^\circ)$	1,0174	0,624	0,3818	0,292	0,2385	0,1916	0,143
$A(95^\circ)$	0,182	0,113	0,067	0,052	0,048	0,048	0,048
$A_{80^\circ}/A_{95^\circ}$	5,59	5,52	5,7	5,6	4,97	3,99	3,0
$B(80^\circ)$	102996	57677,9	38764	29513	16853,9	—	—
$B(95^\circ)$	10299,6	4644,2	2509	1498	818	—	—
$B_{80^\circ}/B_{95^\circ}$	10	12,5	15,45	19,7	26,12	—	—

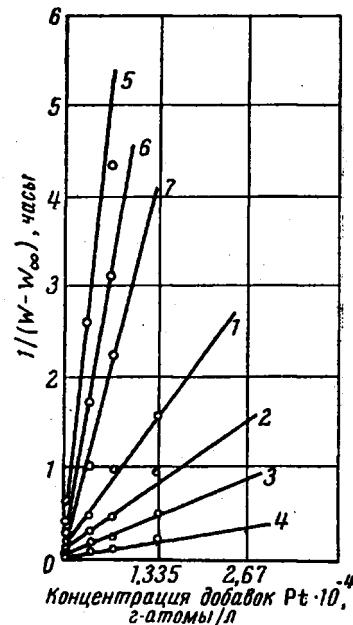
Ингибирующее действие коллоидной платины на полимеризацию стирола можно объяснить, исходя из предположения о том, что коллоидный металл является распыленной в растворе стенкой. Атомы платины, находящиеся на поверхности составленных из них коллоидных частиц, действуют подобно радикалам, обладающим свободной валентностью, способны захватывать полимерные радикалы и радикалы, поставляемые инициатором, и тем самым обрывать полимеризационные цепи. Именно в этом случае действие распыленного коллоидного металла, по-видимому, мало отличается от действия металлического зеркала в газовой фазе. Наряду с этим у коллоидных частиц металлов, взвешенных в растворе, могут проявляться функции и свойства инициаторов, если только на поверхности таких частиц могут зарождаться цепи путем активации мономера или каким-либо другим путем, например путем линейного или квадратичного взаимодействия захвативших радикалы коллоидных частиц металла с молекулами мономера, макромолекулами полимера и свежими коллоидны-

ми частицами ингибитора, в результате чего может происходить передача цепи или освобождение радикалов. Несомненно, большую роль играет то обстоятельство, что коллоидные частицы обладают большой поверхностью и связанной с этим фактором повышенной свободной поверхностной энергией. Это, в частности, подтверждает представление о действии коллоидного металла в качестве распыленной металлической стенки.

Наличие остаточной скорости  $W_\infty$  или предела торможения связано, возможно, с образованием высших комплексов платины, уже способных распадаться и тем самым отдавать снова радикалы, которые развиваются цепь. В таком случае остаточная скорость является скоростью реакции цепной полимеризации, соответствующей стационарному состоянию в реакции диссоциации между комплексами и радикалами [6]. С ростом температуры эти процессы ускоряются и остаточная скорость растет.

Рис. 3. Зависимость  $1/(W_p - W_\infty)$  от концентрации коллоидной платины при различных температурах и глубине полимеризации:

1—15 мин., 95°; 2—30 мин., 95°; 3—45 мин., 95°; 4—60 мин., 95°; 5—30 мин., 80°; 6—45 мин., 80°; 7—60 мин., 80°



Однако существование предела торможения может быть связано с реакцией передачи цепи, которая происходит между комплексами радикал — коллоидная частица и молекулой мономера или полимера, или даже путем квадратичного взаимодействия между комплексами радикал — коллоидная частица и коллоидной частицей. Не исключена возможность, что при экзотермической рекомбинации тройного типа осуществляется активация молекулы мономера или полимера.

### Выводы

1. Экспериментально изучено влияние добавок коллоидной платины на начальную скорость полимеризации стирола в блоке при различной температуре (60, 80 и 95°) и различной концентрации добавок платины ( $0,33-5,92 \cdot 10^{-4}$  г·атом/л).

2. Показано, что платина в коллоидном состоянии является эффективным ингибитором полимеризации стирола в области изученных температур и концентраций добавок. В тормозящем действии добавок коллоидной платины на полимеризацию стирола достигается предел торможения по концентрации ингибитора.

3. Изучена кинетика начальной полимеризации стирола в массе в присутствии коллоидной платины.

Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации добавок платины описывается уравнением Степуховича. На основании кинетического уравнения по методу «прямой» определены коэффициенты  $A$  и  $B$  в зависимости от температуры.

4. Механизм ингибирования полимеризации коллоидными металлами, по-видимому, заключается в том, что коллоидный металл образует как бы распыленную в растворе стенку, составленную из ассоциированных атомов металла, которые действуют подобно радикалам, способным за-

хватывать полимерные радикалы или радикалы, поставляемые инициатором, и тем самым обрывать полимеризационные цепи.

5. Предел торможения объясняется тем, что образующиеся комплексы радикал — коллоидная частица металла способны диссоциировать, а также вступать в реакцию передачи цепи или реакцию квадратичного взаимодействия с коллоидными частицами ингибитора, что приводит к регенерации активных центров (радикалов) и «оживлению» цепей.

6. Ингибирующие свойства тесно связаны со строением электронных оболочек атомов частиц коллоидных металлов.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
1 II 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ф. Д а л е ц к и й, Уч. записки СГУ, 18, 116, 1949.
2. Д. И. М е н д е л е е в, Основы химии, т. 2, 13-е изд., 1947, стр. 278.
3. С. В a m f o r d, M. D e w a r, Proc. Roy. Soc., 192, 306, 329, 1948.
4. Х. С. Б а г д а с а р ь я н, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
5. А. Д. Степухович, Докл. АН СССР, 89, 889, 1953; Ж. физ. химии, 32, 11, 1958.
6. А. Д. Степухович, Ж. физ. химии, 24, 513, 1950.

#### EFFECT OF COLLOIDAL PLATINUM ON THE KINETICS AND MECHANISM OF THE INITIAL STAGES OF THE BLOCK POLYMERIZATION OF STYRENE

*A. D. Stepukhovich, E. A. Rafikov, A. L. Bortnichuk*

#### S u m m a r y

The effect of colloidal platinum on the initial rate of block polymerization of styrene has been investigated at various temperatures and concentrations of the platinum additions. It has been shown that colloidal platinum is an efficient inhibitor of the polymerization of styrene in block or in solution, a limiting value being reached for the inhibition with respect to the inhibitor concentration. The kinetics of the initial stages of the block polymerization of styrene inhibited by colloidal platinum have been investigated, the kinetics obeying the Stepukhovich equation for inhibited cracking in the gaseous phase. A probable mechanism for the inhibition by colloidal metals consists in the capture of the polymer radicals by the colloidal metallic particles, forming as it were a dispersed wall in the solution. The atoms of the colloidal particles act like the free valences of the wall. The inhibition limit is explained by the ability of the radical — metal complexes to undergo dissociation or to take part in the chain propagating reaction. The inhibiting properties have been shown to be intimately associated with the structure of the electronic shells of the metal atoms.