

**ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНОЙ ПЛАТИНЫ НА КИНЕТИКУ  
И МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА  
В БЛОКЕ. II**

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

Для истолкования результатов о влиянии коллоидной платины на скорость начальной полимеризации стирола в блоке полученных в предыдущей работе [1] мы решили распространить количественную теорию тормозящего действия ингибиторов, развитую одним из нас для случая заторможенного крекинга в газовой фазе [2]. Поводом к этому явилось то, что эмпирическое уравнение, которому хорошо удовлетворяют экспериментальные данные о кинетике заторможенной добавками коллоидной Pt начальной стадии полимеризации стирола в массе [1],

$$\frac{1}{W_n - W_\infty} = A + B c_{\text{инг}} \quad (1)$$

совпадает с уравнением Степуховича для описания кинетики заторможенного добавками ингибиторов распада углеводородов в газовой фазе с ясно выраженным явлением предела торможения [2]. Для случая заторможенной полимеризации мономера уравнение (1) можно вывести аналогичным путем с тем только отличием, что роль основного фактора обрыва полимерационных цепей в жидкой фазе играют не столько стенки, сколько рекомбинация радикалов в объеме и, конечно, обрыв цепей на частицах ингибитора путем присоединения активных радикалов к последним или путем передачи цепи, в результате которой образуются малоактивные радикалы. Следует заметить, что в условиях полимеризации, проводимой в тонких пленках на поверхности стекла, ртути и т. п., стенки играют ориентирующую роль; и в обычной объемной полимеризации, в массе, нельзя принципиально пренебречь сдерживающим влиянием стенок на полимеризацию, тем более в начале процесса, когда среда недостаточно вязкая и происходит диффузия радикалов к стенкам. Поэтому для стадии начальной полимеризации будем учитывать стенки как фактор, обрывающий цепи путем захвата радикалов с последующей их рекомбинацией (или диспропорционированием). Обозначим общую концентрацию полимерных радикалов в стационарном состоянии через  $[R]$ . Предполагая цепи достаточно длинными, т. е. пренебрегая скоростью инициирования радикалов по сравнению со скоростью реакции роста цепи, для скорости полимеризации и условия стационарности процесса  $d[R]/dt = 0$  имеем уравнения:

$$W_n = k_p [M] [\dot{R}]; \quad 2k_{\text{ин}} [M] = k_o [\dot{R}]^2 + k_{\text{ст}} [\dot{R}] + k_{\text{инг}} c_{\text{инг}} [\dot{R}], \quad (2)$$

в которых  $k_{\text{ин}}$ ,  $k_p$ ,  $k_o$ ,  $k_{\text{ст}}$  и  $k_{\text{инг}}$  — константы скорости инициирования, роста, обрыва цепей в объеме, на стенках и частицах ингибитора, а  $[M]$  — концентрация мономера. В случае фотополимеризации или полимеризации чистого мономера скорость инициирования является постоянной величиной, но в общем случае формально надо учитывать первый порядок этой реакции.

Из условия стационарности получаем величину  $[\dot{R}]$ :

$$[\dot{R}] = \frac{1}{2k_0} \left\{ (k_{ct} + k_{inh}c_{inh}) \sqrt{1 + \frac{8k_{inh}k_0[M]}{(k_{ct} + k_{inh}c_{inh})^2}} - 1 \right\}.$$

Разлагая подкоренное выражение в биномиальный ряд, при условии

$$\frac{8k_{inh}k_0[M]}{(k_{ct} + k_{inh}c_{inh})^2} \ll 1,$$

и ограничиваясь в первом приближении двумя членами разложения, имеем

$$[\dot{R}] = \frac{2k_{inh}[M]}{k_{ct} + k_{inh}c_{inh}}. \quad (3)$$

Выбранное приближение равносильно пренебрежению процессом рекомбинации полимерных радикалов на начальных стадиях полимеризации, в условиях которой радикалам, возможно, легче рекомбинировать путем предварительного захвата стенками, чем путем непосредственных встреч в объеме. Подставив выражение (3) в уравнение (2) для скорости полимеризации, получим

$$W_n = \frac{2k_{inh}k_p[M]^2}{k_{ct} + k_{inh}c_{inh}}. \quad (4)$$

Уравнение (4) ограничено не только областью, в которой можно пренебречь квадратичным обрывом цепей, но и формально тем обстоятельством, что предполагает исключительно линейный обрыв цепей на ингибиторе и отсутствие, например, положительного (или отрицательного) взаимодействия малоактивных радикалов с ингибитором, в результате которого может произойти «оживление» цепей.

В уравнение (4) необходимо внести поправку, связанную с тем опытным фактом, что существует предел действия ингибитора, которому соответствует остаточная скорость на пределе. Казалось бы, что эту поправку всего естественнее получить, если учесть скорость зарождения цепей в выражении (2) для  $W_n$ , что равносильно предположению о нес слишком длинных цепях. Однако скорость полимеризации на пределе ингибирования или остаточная скорость может отличаться от скорости зарождения и являться скоростью остаточной цепной реакции, на которую не действует ингибитор в силу остаточной активности малоактивных радикалов [3]. Для того чтобы привести уравнение (4) в соответствие с изложенным, необходимо, чтобы с увеличением  $c_{inh}$  в формуле (4) стремилась бы к нулю не  $W_n$ , а разность  $W_n - W_\infty$ . С учетом высказанного уравнение (4) переходит в уравнение

$$W_n - W_\infty = \frac{2k_{inh}k_p[M]^2}{k_{ct} + k_{inh}c_{inh}}, \quad (5)$$

которое можно представить в виде

$$\frac{1}{(W_n - W_\infty)} = \frac{k_{ct}}{2k_{inh}k_p[M]^2} + \frac{k_{inh}}{2k_{inh}k_p[M]^2} c_{inh}. \quad (6)$$

Сопоставляя (5) и (6), получаем значения коэффициентов  $A$  и  $B$ :

$$A = \frac{k_{ct}}{2k_{inh}k_p[M]^2}; \quad B = \frac{k_{inh}}{2k_{inh}k_p[M]^2}, \quad (7)$$

которые можно вычислить, если известны значения  $k_{inh}$ ,  $k_p$ ,  $k_{ct}$  и  $k_{inh}$  и тем самым проверить теорию. Однако в данном случае мы заинтересованы в решении обратной задачи, т. е. вычислении  $k_{inh}$  и  $k_{ct}$  по экспериментальным данным для  $A$  и  $B$  или из формул (7), в которых предполагаются известными  $k_{inh}$  и  $k_p$ .

Естественно, что с ростом глубины полимеризации увеличивается роль рекомбинации радикалов в объеме и уменьшается роль стенок в обрыве цепей. В этих условиях уравнение стационарности (2) видоизменяется

$$2k_{\text{ин}} [M] = k_o [\dot{R}]^2 + k_{\text{инг}} c_{\text{инг}} [\dot{R}].$$

Соответственно этому в уравнении (6) справа сохраняется только второй член и оно принимает вид:

$$\frac{1}{W_p - W_\infty} = \frac{k_{\text{инг}}}{2k_{\text{ин}} k_p [M]^2} c_{\text{инг}} = B c_{\text{инг}}, \quad (8)$$

т. е. уравнения прямой в координатах  $1/(W_p - W_\infty) - c_{\text{инг}}$ , проходящей через начало координат. Однако и в этих условиях экспериментальные данные могут описываться уравнением (1). Тогда для определения коэффициента  $A$  грубо можно прибегнуть к следующему приему. При  $c_{\text{инг}} = 0$  из уравнения (1):

$$A = \frac{1}{W_p - W_\infty} \approx \frac{1}{k_p [M] [\dot{R}]} . \quad (9)$$

Условие стационарности при  $c_{\text{инг}} = 0$  имеет вид:

$$2k_{\text{ин}} [M] = k_o [\dot{R}]^2.$$

Решая последнее уравнение относительно  $[\dot{R}]$  и подставляя полученное в (9), имеем:

$$A = \frac{k_o^{1/2}}{\sqrt{2} k_{\text{ин}}^{1/2} k_p [M]^{3/2}} . \quad (10)$$

В этом случае скорость незаторможенной полимеризации имеет полуторный порядок относительно концентрации мономера.

Значение коэффициента  $B$ , полученного из опытов по заторможенной полимеризации и его изменений с температурой, позволит вычислить энергию реакции активации ингибиования. Действительно, согласно формулам (7), отношение коэффициентов  $B$  при двух различных температурах  $T_1$  и  $T_2$ , но одинаковой глубине полимеризации, равно:

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{(k_{\text{инг}})_1}{(k_{\text{инг}})_2} \cdot \frac{(k_{\text{ин}} k_p)_2}{(k_{\text{ин}} k_p)_1} . \quad (11)$$

Логарифмируя соотношение (11) и принимая во внимание, что  $k_{\text{инг}}$  вычисляется через стерический фактор,  $s_{\text{инг}}$ , число двойных столкновений  $z$  на одну молекулу и энергию активации,  $E_{\text{инг}}$ , по формуле:

$$k_{\text{инг}} = s_{\text{инг}} z e^{-E_{\text{инг}}/RT}. \quad (12)$$

Приняв в первом приближении, что стерические факторы и число двойных столкновений мало изменяются с изменением температуры, получаем на основании (12) для определения энергии активации реакции ингибиования расчетную формулу:

$$E_{\text{инг}} = (E_{\text{ин}} + E_p) - \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{B_1}{B_2} . \quad (13)$$

Зная энергию активации процессов инициирования  $E_{\text{ин}}$  и роста цепи  $E_p$ , а также из экспериментальных данных значение  $B_1/B_2$ , можем вычислить энергию активации реакции ингибиования.

Энергию активации реакции ингибиования можно определить другим путем, на основании знания коэффициентов  $A$  и  $B$  и стеночной константы,  $k_{\text{ст}}$ , обрыва цепей.

Действительно, из формул (7) для коэффициентов  $A$  и  $B$  следует

$$k_{\text{инг}} = k_{\text{ст}} \cdot B/A, \quad (14)$$

для двух различных температур справедливо соотношение:

$$\frac{(k_{\text{инг}})_1}{(k_{\text{инг}})_2} = \frac{(k_{\text{ст}}(B/A))_{T_1}}{(k_{\text{ст}}(B/A))_{T_2}}. \quad (15)$$

Применение (15) для вычисления  $E_{\text{инг}}$  требует знания  $k_{\text{ст}}$  и отношений  $B/A$  при двух различных температурах,ходимых из опыта. Очевидно, этот путь сопряжен с наименьшей ошибкой в определении  $E_{\text{инг}}$ , но неизвестна энергия активации захвата полимерных радикалов стенками.

Для вычисления энергии захвата радикалов, стенками,  $E_{\text{ст}}$ , можно воспользоваться отношением значений коэффициента  $A$  при двух различных температурах и вычислить  $E_{\text{ст}}$  из формулы, аналогичной (15):

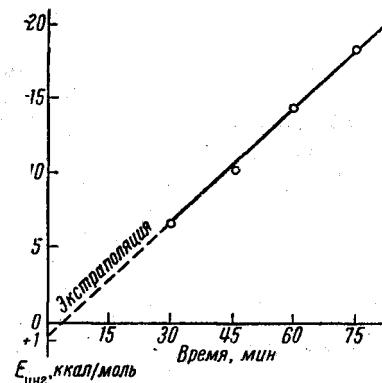
$$E_{\text{ст}} = (E_{\text{ин}} + E_p) - \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{A_1}{A_2}. \quad (16)$$

В последующем для стирола были приняты для расчетов значения  $E_{\text{ин}} = 29,6 \text{ ккал/моль}$  и  $E_p = 7,25 \text{ ккал/моль}$  [4].

Вычисленные по формулам (13) и (16) энергии активации реакции ингибирования по экспериментальным данным для 80 и 95° совпадают до глубины полимеризации, соответствующей 60 мин. С дальнейшим ростом глубины полимеризации формула (14) перестает оправдываться, так как влияние стенок в области глубокой полимеризации отступает на задний план по сравнению с рекомбинацией радикалов в объеме. На рисунке приведены значения  $E_{\text{инг}}$ , вычисленные, согласно (13), для различных глубин полимеризации. Несколько неожиданным является то, что энергии активации реакции ингибирования оказались отрицательными, изменяющимися с глубиной полимеризации. Это, казалось, указывает на экзотермичность процесса ингибирования в целом и, возможно, тримолекулярный механизм взаимодействия радикалов с коллоидной платиной. Однако на рисунке изображена зависимость  $E_{\text{инг}}$  от времени полимеризации, носящая линейный характер. Экстраполяция  $E_{\text{инг}}$  к нулевой глубине полимеризации дает положительное значение, равное 800 ккал/моль, т. е. значение  $E_{\text{инг}}$  в самом начале полимеризации. Эта величина меньше энергии активации реакции рекомбинации полимерных радикалов для стирола  $E_0$ , равной 1500 ккал/моль [4] и, следовательно, реакция ингибирования идет с большей скоростью, чем реакция рекомбинации радикалов. Отношение коэффициентов  $A$  при 80 и 95° и различных глубинах полимеризации вплоть до 60 мин., остается постоянным и равным в среднем 5,55 (см. табл. 2 в работе [1]). С дальнейшим ростом глубины полимеризации это отношение начинает постепенно уменьшаться, достигая значения, равного 3. Вычисляя энергию активации захвата радикалов стенками,  $E_{\text{ст}}$ , согласно формуле (16), находим, что для стирола эта энергия на стекле равна 7250 ккал/моль, т. е. равна энергии активации реакции роста цепи. С другой стороны, согласно (7), отношение коэффициентов  $A_1/A_2$  определяется выражением:

$$\frac{A_1}{A_2} = \left( \frac{k_{\text{ст}}}{k_{\text{инг}} k_p} \right)_{T_1} : \left( \frac{k_{\text{ст}}}{k_{\text{инг}} k_p} \right)_{T_2} \quad (17)$$

Так как  $E_{\text{ст}} = E_p$ , то в грубом приближении можно положить, что  $k_{\text{ст}} \approx k_p$ .



Зависимость энергии активации реакции торможения добавками платины от глубины полимеризации стирола в блоке

Вследствие этого соотношение (17) принимает вид:

$$\frac{A_1}{A_2} \approx \frac{(k_{ин})_{T_2}}{(k_{ин})_{T_1}} = e^{\frac{E_{ин}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}. \quad (18)$$

Таким образом, изменения  $A$  с изменением температуры определяются изменением константы скорости реакции инициирования указанной области глубины полимеризации. Вычисляя отношение  $A_{80^\circ}/A_{95^\circ}$  из соотношения (18), находим его равным 5,59, что очень хорошо совпадает с экспериментально найденными значениями. Это является подтверждением предположенного механизма торможения.

На той стадии полимеризации, когда рекомбинацией полимерных радикалов пренебречь нельзя, но можно пренебречь влиянием стенок, была получена формула (10) для коэффициента  $A$  кинетического уравнения (1). Вычисленное по этой формуле отношение  $A_{80^\circ}/A_{95^\circ}$  равно 3,1, а экспериментальное значение этого отношения для глубины полимеризации 120 мин. равно приблизительно 3, что является удовлетворительным подтверждением теоретических соображений о смысле коэффициента  $A$  в кинетическом уравнении, выведенном в работе [2].

Возможно, что реакция ингибирования полимеризации стирола коллоидными частицами платины, начавшись как бимолекулярный процесс на глубоких стадиях полимеризации, является тримолекулярным процессом, в котором участвуют два полимерных радикала и коллоидная частица — радикал и комплекс частицы с радикалом. Изменение отрицательной энергии активации с увеличением глубины полимеризации, возможно, связано с постепенным развитием валентности вплоть до образования координационных комплексов платины, когда столкновение радикала с комплексом коллоидная частица — радикалы является по существу даже полимолекулярным.

Тот факт, что при нулевой глубине полимеризации энергия активации реакции ингибирования имеет небольшое положительное значение, можно объяснить бимолекулярностью процесса в начальной стадии не только за счет малой концентрации полимерных радикалов, но еще чистой поверхностью самих коллоидных частичек.

### Выводы

1. Дан вывод кинетического уравнения заторможенной добавками коллоидной платины полимеризации, в которой основным фактором обрыва цепей на начальных стадиях процесса является обрыв их на частицах коллоидного металла и стенках (а в области больших глубин полимеризации обрыв путем объемной рекомбинации радикалов). Получены формулы для расчета кинетических коэффициентов  $A$  и  $B$ .

2. По экспериментальным данным для коэффициентов  $A$  и  $B$  и их температурной зависимости вычислены энергии активации реакций торможения цепей на коллоидных частицах платины и стенках (стекло).

3. При нулевой глубине полимеризации энергия активации реакции ингибирования положительна и лежит в пределах 4 ккал/моль. С увеличением глубины полимеризации она становится отрицательной величиной, изменяющейся с глубиной полимеризации, что свидетельствует о переходе бимолекулярного механизма реакции торможения в тримолекулярный.

4. Энергия активации обрыва цепей полимеризации на стенках (стекло) равна энергии активации роста цепей в случае стирола и равна 7 ккал/моль.

5. Зависимость кинетического коэффициента  $A$  от температуры определяется изменением константы скорости инициирования цепей с температурой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков, А. Л. Бортничук, Высокомолек. соед., 4, 85, 1962.
2. А. Д. Степухович, Докл. АН СССР, 89, 889, 1953; Ж. физ. химии, 32, 11, 1958.
3. А. Д. Степухович, Ж. физ. химии, 24, 513, 1950; 31, 512, 1957.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.

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

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

## S u m m a r y

An equation has been derived, based on the assumption of termination of polymer chains at the particles of the colloid metal and the vessel walls and of bulk recombination of radicals. The activation energy of chain termination has been calculated from kinetic data. It has been shown that the activation energy of inhibition (about 1 kcal/mole) is less than the activation energy of bulk chain termination and becomes negative with increase in extent of polymerization. This is connected with transition of the bimolecular mechanism of the inhibition reaction to a trimolecular mechanism. It has been shown that the activation energy of chain termination at the walls (glass) equals the activation energy of chain propagation (7 kcal/mole) for styrene.