

**ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНЫХ МЕТАЛЛОВ ЗОЛОТА И ТАЛЛИЯ  
НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
СТИРОЛА В БЛОКЕ И РАСТВОРЕ. I**

*A. D. Степухович, A. L. Бортничук, Э. А. Рафиков*

В настоящей работе изучена кинетика начальной стадии полимеризации стирола в массе и в растворе в присутствии коллоидных золота и таллия. Как ранее указывалось [1], кинетика начальной стадии полимеризации мономера с ингибирующими добавками представляет особый интерес для понимания механизма заторможенной полимеризации, так как можно пренебречь влиянием полимера на ход полимеризации и выявить в чистом виде действие самих ингибиторов. С точки зрения электронного строения атомов большой интерес представляет не только изучение влияния металлов I группы (Cu, Ag и Au), как отмечалось [1], но и близких к ним по электронной структуре атомов.

Так, предсказанное нами ингибирующее действие коллоидной Pt в силу сходного электронного строения ее с упомянутыми элементами вполне подтвердилось [1]. Продолжая эту мысль, следует ожидать аналогичных свойств у Tl, имеющего электронную конфигурацию (... $5s^25p^65d^{10}$ . $\cdot 6s^26p^1$ ) с той особенностью, что в отличие от Ag (... $4s^24p^64d^{10}5s^1$ ) и Au (... $5s^25p^65d^{10}6s^1$ ) у Tl выступает не s-, а p-электрон, еще более экранированный от ядра. В этом свете представляет интерес сопоставление поведения относительно полимеризации таких коллоидных металлов, как Hg, Zn и Ga; из элементов, не содержащих d-оболочки, — H, Li, Be, B, Na, Mg, Al, K и Ca; из элементов с незаполненной d-оболочкой, примыкающих к Fe, — таких, как Cr, Mn, Co и Ni.

Изучение влияния металлов подгруппы меди в коллоидном состоянии или в виде соли на полимеризацию стирола [2] привело к заключению, что эффективность замедляющего действия растет от меди к золоту. При этом для золота, как и для других металлов, в случае стирола наблюдалось лишь тормозящее действие на полимеризацию при низких ( $18^\circ$ ) и при высоких температурах ( $152^\circ$ ). С повышением температуры тормозящее действие быстро падает [2]. Там же имеется и вскользь брошенное замечание о весьма сильном торможении полимеризации стирола металлическим Tl, что еще более подтверждает высказанную нами мысль. К сожалению, никаких конкретных данных о влиянии Tl в работе [2] не приведено. Вместе с тем влияние различных органических ингибиторов, а также инициаторов на полимеризацию стирола изучали многие авторы [3—10]. Особенно интересно явление инверсии каталитических свойств, обнаруженное Далецким [2] при изучении влияния добавок золота и железа на полимеризацию метилметакрилата с изменением их концентрации: обращение ингибитора в инициатор при уменьшении концентрации добавки, причем ускоряющее действие, по-видимому, проходит через своеобразный максимум.

Опыты по изучению влияния добавок коллоидного золота и таллия мы проводили на специально собранной установке.

В опытах использована ампульная методика, как и в предыдущей работе [1].

Поскольку полностью освободиться от влияния кислорода воздуха на полимеризацию стирола при выбранной методике не представлялось возможным, мы старались во всех опытах производить все стадии эксперимента как можно более единообразно. О скорости процесса полимеризации мы судили по скорости изменения удельной вязкости по методу Бемфорда—Дьюара, который был описан в предыдущей работе [1].

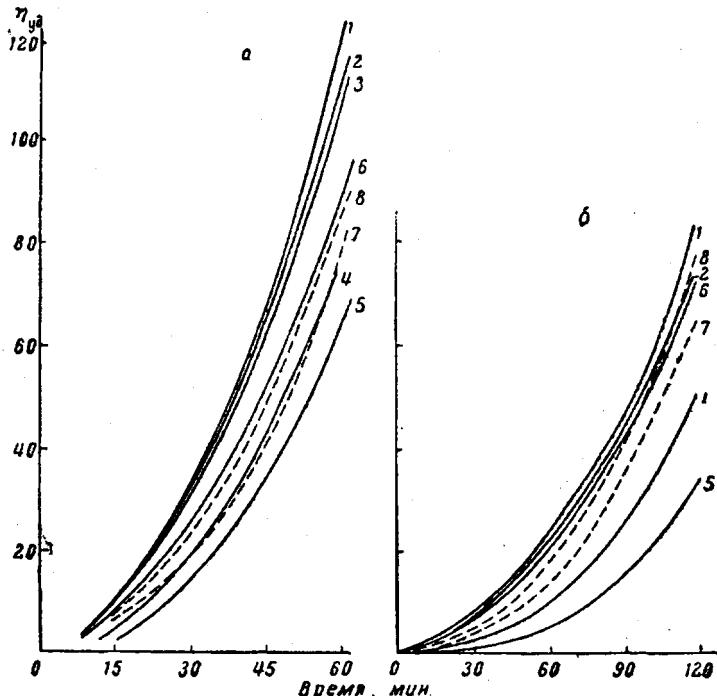


Рис. 1. Влияние добавок коллоидного золота и таллия на удельную вязкость при полимеризации стирола в блоке: а — при 95°; б — при 80°

Концентрация добавленного золота ( $10^{-4}$  г.атом/л): 1 — 0,37; 2 — 0,74; 3 — 1,48; 4 — 2,96; 5 — 5,92; 6 — без добавки; 7 — добавлен  $Tl(NO_3)_3$ ; 8 — добавлены окисленные стружки  $Tl$

Опыты проводили с фракцией стирола, кипящей при 75,5° и остаточном давлении 80 мм рт. ст. и имеющей коэффициент преломления  $n_{20}^D$  1,5464.

Стирол обладает хорошими восстановительными свойствами, и при 30°  $AuCl_3$ , внесенное в мономер, переходит в коллоидное состояние [2]. Взвешенную на аналитических весах навеску соли, из расчета 1 мг  $AuCl_3$  на 1 мл стирола, растворяли при энергичном помешивании в бюксе со стиролом. Из приготовленного маточного коллоидного раствора золота пипеткой отбирали необходимые объемы этого раствора и доливали в ампулы до нужной концентрации частиц золота. Коллоидность раствора золота в мономере подтверждается специфической окраской раствора в ампулах, приобретаемой после прогревания их в термостате: фиолетовая при малых концентрациях, она все более сгущается и переходит в синюю (в проходящем свете) и красновато-бурую (в отраженном свете) при больших концентрациях. Ультрамикроскопическое изучение растворов золота подтвердило его коллоидное состояние по наблюдаемому интенсивному броуновскому движению.

В опытах с таллием мы вводили последний в стирол в виде соли  $Tl(NO_3)_3$ , полученной из металлического таллия, или в виде окисленной стружки его. Как соль, так и окись таллия растворяются в стироле ничтожно мало.

Ввиду того что учета концентрации вводимого таллия мы не производили, наши опыты носили лишь качественный характер.

Температура при полимеризации изменялась в пределах  $\pm 0,05^\circ$  благодаря безынерционности электронного реле и весьма малой инерционности обогревателя. При измерении вязкости температура, постоянство которой поддерживали при помощи термостата Вобсера, изменялась в пределах  $\pm 0,01^\circ$ . Ошибка при отсчете времени секундомером порядка

$\pm 0,1$  сек. Получаемая возможная ошибка при измерении вязкости  $\pm 0,02$  стокса.

Опыты по изучению влияния добавок коллоидного золота на полимеризацию ставились при различных температурах ( $60, 80$  и  $95^\circ$ ) при различной продолжительности полимеризации и при различных концентрациях добавок. Результаты опытов изображены на рис. 1, а и б и 2. Графики зависимости удельной вязкости от времени полимеризации при различной температуре показывают, что малые концентрации добавок

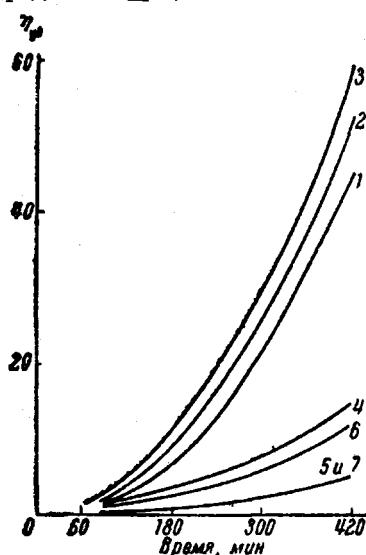


Рис. 2. Влияние добавок коллоидного золота на удельную вязкость при полимеризации стирола в блоке при  $60^\circ$

Концентрация добавленного золота  $10^{-4}$  г-атом/л:  
1 — 0,37; 2 — 0,74; 3 — 1,48; 4 — 2,96; 5 — 5,92;  
6 — без добавки; 7 — 11,8

коллоидного золота при фиксированном времени полимеризации вызывают ускорение полимеризации, которое с увеличением концентрации добавки переходит в торможение. Следовательно, при малых концентрациях коллоидного золота оно является ускорителем полимеризации (в отличие от платины [1]), а при больших — ингибитором. В то же время весьма малые концентрации таллия только тормозят полимеризацию стирола в блоке (рис. 1, а и б). При этом таллий, введенный в виде азотнокислой соли, вызывает более заметное торможение, чем введенный в виде окисленной стружки. Если считать, что концентрация таллия соответствует насыщению (в ампуле всегда присутствовала нерастворенная соль или стружка), то таллий является менее энергичным ингибитором, чем золото и платина, вопреки [2]. Однако, ввиду малой растворимости таллия, этот вывод потребовал бы сравнения с действием таких же низких концентраций золота и платины. Для решения этого вопроса мы столкнулись с трудностью приготовления коллоидных растворов таллия более высокой концентрации.

На рис. 3, а, б и в изображены графики зависимости скорости изменения удельной вязкости,  $d\eta_{уд}/dt$ , пропорциональной скорости начальной полимеризации, от концентрации добавок золота. При различных температурах на кривых зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации добавок золота наблюдается максимум, который с повышением температуры смещается в область меньших концентраций добавки. Кроме того, для золота в отличие от платины предела торможения для скорости, экстраполированной к нулевому времени полимеризации, не наблюдается, что хорошо иллюстрируют рис. 4, а и б, и остаточная скорость преенебрежимо мала.

Данные о влиянии добавок коллоидного золота на кинетику начальной стадии полимеризации стирола в растворе в толуоле (1 моль стирола на 3 моля толуола), помещенные в табл. 1, показывают, что добавки золота практически не оказывают влияния на скорость полимеризации. При этом окраска раствора под действием коллоидного золота была очень

бледной по сравнению с аналогичными опытами полимеризации в блоке. Это указывает, по-видимому, на иную степень дисперсности золота в толуольном растворе стирола и, возможно, на плохое восстановление соли  $\text{AuCl}_3$  до коллоидного золота и ионное его состояние в растворе. Лишь на более поздних стадиях заметен переход от ускоряющего к замедляющему действию с увеличением концентрации Au.

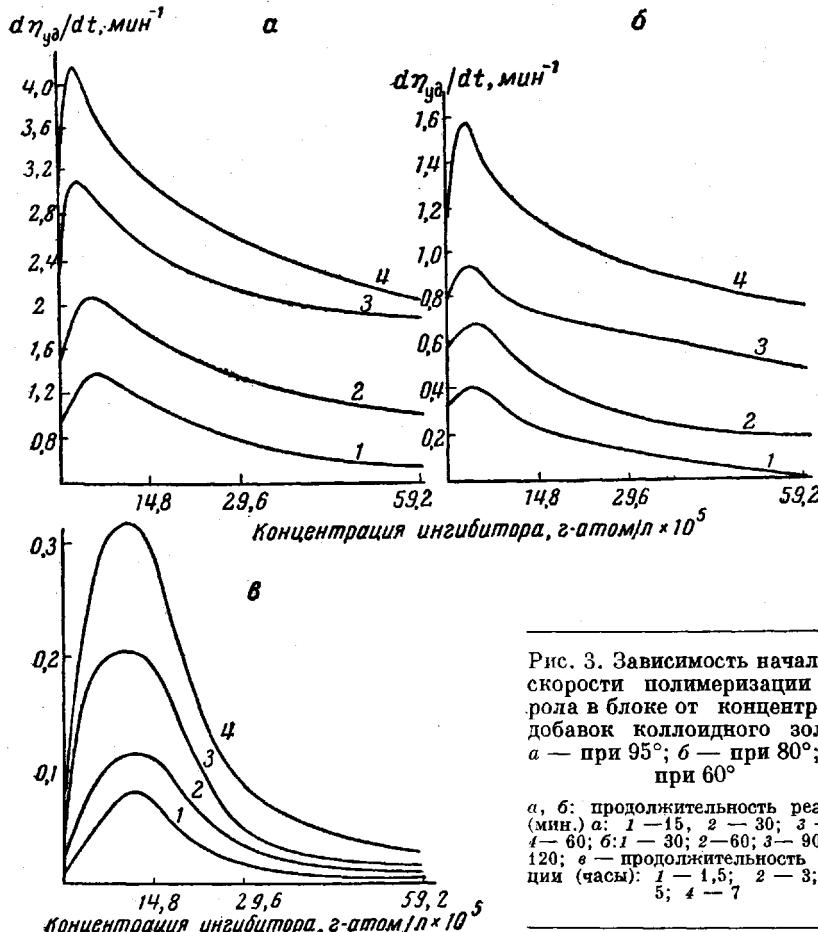


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации стирола в блоке от концентрации добавок коллоидного золота:  
а — при  $95^\circ$ ; б — при  $80^\circ$ ; в — при  $60^\circ$

а, б: продолжительность реакции (мин.) а: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 45;  
4 — 60; б: 1 — 30; 2 — 60; 3 — 90; 4 —  
120; в: продолжительность реакции (часы): 1 — 1,5; 2 — 3; 3 —  
5; 4 — 7

Таблица 1  
Зависимость удельной вязкости при полимеризации стирола  
в растворе в толуоле от концентраций добавок коллоидного золота

Концентрация $\text{Au}, \text{г}\cdot\text{атом}/\text{l}\cdot 10^4$	Средняя $\eta_{\text{уд}}$ за время (часы) при $95^\circ$ ; $\eta_0 = 0,8014$				
	1,5	3,5	5,5	8,5	11,5
0	0,198	0,823	1,583	2,94	4,78
0,37	0,206	0,81	1,543	2,91	4,44
0,74	0,183	0,842	1,66	3,26	5,16
1,48	0,205	0,809	1,57	3,09	5,77
2,96	0,188	0,792	1,56	3,18	5,03
5,92	0,127	0,75	1,58	2,85	4,26
11,84	0,18	0,73	1,51	2,96	4,54

Зависимость величины обратной начальной скорости полимеризации стирола в массе  $d\eta_{\text{уд}}/dt$  от концентрации добавок золота, начиная с момента полимеризации, соответствующего максимуму на кинетических кри-

вых (рис. 3, а, б и в), хорошо описывается уравнением Степуховича, рассмотренным подробно ранее [1]:

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

в котором  $W_\infty$ , т. е. остаточной скоростью на пределе торможения, можно практически пренебречь, как указывалось. На рис. 4, а и б изображена

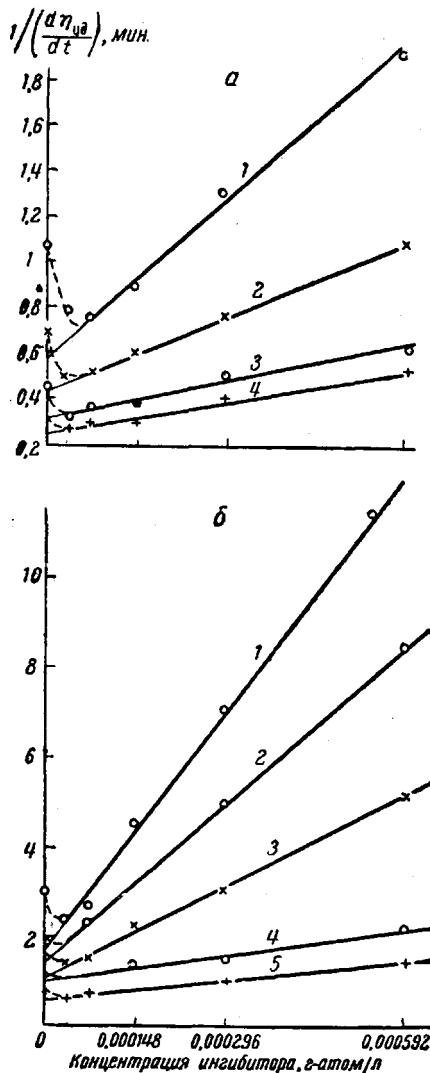


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость величины обратной начальной скорости полимеризации стирола в блоке от концентрации добавок коллоидного золота: а — при 95°; б — при 80°

Продолжительность реакции (мин.) а: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 45; 4 — 60; б: 1 — 30; 2 — 45; 3 — 60; 4 — 90; 5 — 120

Рис. 5. Влияние добавок коллоидного золота на зависимость начальной скорости полимеризации стирола в блоке от времени при 95°

Обозначения см. рис. 1

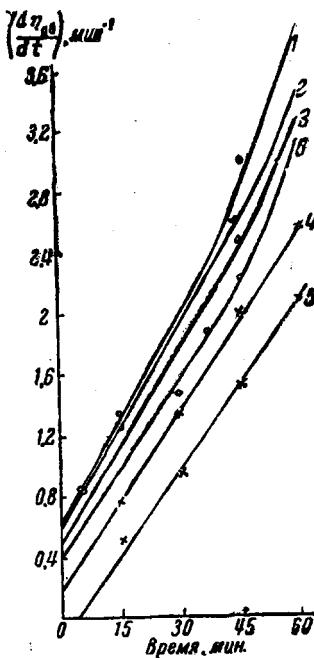


Рис. 5

зависимость величины, обратной  $d\eta_{ud}/dt$  от концентрации ингибитора при различной температуре. Как видно, кривые естественно проходят через минимум, соответствующий максимуму на кривых рис. 3, а, б и в и после минимума точки хорошо ложатся на прямые.

Параметры  $A$  и  $B$  кинетического уравнения (1), находимые по ординате в начале (получаем путем экстраполяции прямолинейного участка) и тангенсу угла наклона экспериментальных кривых, полученных для различных температур, помещены в табл. 2.

С увеличением температуры коэффициенты  $A$  и  $B$  уменьшаются. Казалось, что в чистом мономере скорость полимеризации на начальных стадиях должна быть постоянной и, следовательно, удельная вязкость

должна линейно изменяться со временем. Однако, по нашим данным, при фиксированной концентрации добавок золота в области, где золото действует как ускоритель, мы получаем линейную зависимость скорости полимеризации от времени, что прямо указывает на наличие постоянного ускорения. Для больших концентраций золота на кривых скорости наблюдается индукционный период тем больший, чем больше концентрация ингибитора. При этом, чем выше температура, тем меньше индукционный период, который сохраняется при 95° только для самой большой концентрации в опытах (рис. 5). Появление индукционного периода связано с захватом ингибитором активных радикалов. Для малых концентраций добавки золота имеется начальная скорость ( $t = 0$ ), обусловленная, видимо, термическим распадом перекисей (для чистого мономера) и окислительно-восстановительной реакцией между золотом и перекисями.

Таблица 2

**Зависимость коэффициентов  $A$  и  $B$  уравнения (1)  
от температуры и глубины полимеризации**

Время, мин.	80°		Время, мин.	95°	
	$A$	$B$		$A$	$B$
30	102	1054864	15	31,5	140432
45	84	711891	30	25,2	62838
60	66	403782	45	18,3	27892
90	60,6	113918	60	14,5	23716
120	36	85135	—	—	—

В следующей статье мы дадим более подробный количественный анализ инициирующего и ингибирующего действия малых добавок золота, основанный на гипотезе о том, что между перекисью стирола и частицами золота может происходить окислительно-восстановительная реакция, в результате которой образуются дополнительные активные радикалы, способные развивать цепи. С другой стороны, поверхность коллоидных частиц золота может захватывать радикалы и тем самым обрывать цепи.

### Выводы

1. Изучено влияние коллоидного золота на кинетику начальной полимеризации стирола в блоке и растворов его в толуоле при различных температурах (60–95°) и различных концентрациях золота [(0,37–5,92) · 10<sup>-4</sup> г·атом/л].

2. Показано, что при малых концентрациях коллоидное золото действует как инициатор полимеризации стирола в блоке, при больших концентрациях — как ингибитор, т. е. обнаружена инверсия каталитических свойств золота относительно полимеризации стирола. Предела торможения по концентрации не наблюдается.

3. Показано, что кривые зависимости скорости полимеризации стирола в блоке от концентрации добавок золота проходят через максимум в области малых концентраций добавок, положение которого изменяется с изменением температуры. При более низких температурах максимум смешается в область более высоких концентраций.

4. Показано, что участок кинетической кривой в области концентраций добавок золота, где проявляются его тормозящие свойства, описывается уравнением Степуховича для случаев, когда явление предела торможения отсутствует. Вычислены коэффициенты  $A$  и  $B$  кинетического уравнения заторможенной добавками золота полимеризации стирола.

5. С точки зрения строения электронных оболочек атомов высказано предположение относительно тех металлов — элементов, которые могут обладать свойствами, аналогичными свойствам платины и золота.

6. Изучено действие весьма малых концентраций таллия на полимеризацию стирола, вводимого в виде  $Tl(NO_3)_3$  или окисленной стружки таллия. Показано, что в подобных условиях добавки таллия тормозят полимеризацию, но в меньшей степени, чем платина и золото.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
9 III 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков, А. Л. Бортничук, Высокомолек. соед., 4, 87, 182, 1962.
2. Г. Ф. Далецкий, Ученые записки СГУ, вып. химический, 18, 116, 1949.
3. G. V. Schulz, M. Strassberger, Chem. Ber., 80, 232, 1947.
4. С. С. Медведев, А. Р. Гантмахер, Сборник исследований в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 56.
5. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной химии, т. 1, Изд. АН СССР, 1953.
6. E. G. Edwards, C. E. Seeman, Chemistry and Industry, 22, 625, 1959.
7. Б. А. Долгоплоск, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955.
8. Б. Ф. Ерофеев, С. Ф. Намова, Сб. научных работ Ин-та химии АН БССР, 1958, вып. 6, стр. 303.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.

#### INFLUENCE OF COLLOIDAL GOLD AND THALLIUM ON THE KINETICS AND MECHANISM OF THE INITIAL POLYMERIZATION OF STYRENE IN BLOCK AND IN SOLUTION. I

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

#### Summary

The effect of colloidal gold on the initial rate of styrene polymerization in block and in toluene solution has been investigated at various temperatures and concentrations of the gold additives. Colloidal gold has been shown to be an efficient initiator of styrene polymerization in bulk at low concentrations and an inhibitor at large concentrations, i. e. it exhibits inversion of catalytic properties. It has been suggested that the accelerating effect of small amounts of gold on the polymerization rate is associated with reduction of styrene peroxides by atomic gold, leading to radical formation and to oxidation of gold to  $Au^+$ . The maximum on the kinetic curves depicting the polymerization rate — gold concentration relation shifts with lowering of temperature in the direction of higher gold concentrations. The kinetic curve in the inhibition region obeys the Stepukhovich equation. There is no limiting inhibition value with respect to concentration in the case of gold. The coefficients of the equation have been calculated. A prediction has been made of the elements which by their electronic structure may behave similar to gold or platinum. The addition of thallium has been shown to inhibit the polymerization of styrene.