

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

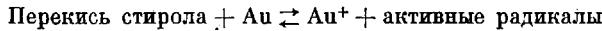
№ 4

1962

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

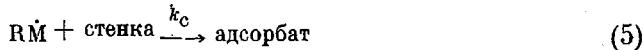
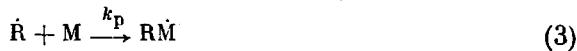
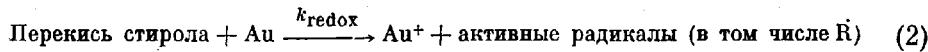
А. Д. Степухович, А. Л. Бортничук, Э. А. Рафиков

С целью количественной обработки полученных экспериментальных данных [1] будем считать, что зарождение цепей полимеризации происходит за счет распада перекиси стирола, которая в условиях наших опытов вполне может образовываться. Для объяснения ускоряющей роли золота в области малых концентраций прибегнем к гипотезе о том, что между перекисью и частицами золота может происходить окислительно-восстановительная реакция, которая является источником дополнительных активных радикалов, способных развивать цепь:



Не будем пока уточнять, на какие радикалы распадается перекись в результате этой предполагаемой реакции. Принципиально эта реакция вполне возможна и может ускорить полимеризацию. Как и раньше [1], предполагаем, что развитие цепи может обрываться на частицах золота и стенках.

Полная схема полимеризации стирола в присутствии добавок золота будет следующей:



В этой схеме реакция 1 учитывает процесс инициирования цепей за счет распада весьма небольших количеств присутствующей вначале перекиси стирола. В какой-то степени на этот процесс налагается и термическое инициирование, которое, однако, мало по сравнению с инициирующим действием перекисей. Реакция 2 учитывает возможное инициирующее действие коллоидных частиц металла в результате перехода их за счет окислительно-восстановительной реакции в ионное состояние. Реакцией 3 учитывается рост полимерных цепей, а реакции 4 и 5 — реакции обрыва цепей на частицах ингибитора и стенках. Обычным обрывом цепи путем рекомбинации или диспропорционирования радикалов, а также реакциями передачи цепи на начальных стадиях процесса полимеризации пренебрегаем [2].

Если не рассматривать действия золота на полимеризацию в области малых концентраций его добавок (т. е. часть кривой до максимума, ради объяснения которого введена реакция 2), то обработка схемы, без учета

реакции 2., по методу квазистационарных концентраций приводит к кинетическому уравнению [2]

$$\frac{1}{W_p - W_\infty} = A + B c_{\text{инг}}, \quad (6)$$

в котором W_p — скорость полимеризации, соответствующая концентрации ингибитора $c_{\text{инг}}$, W_∞ — остаточная скорость (которой можно пренебречь в случае добавок золота); A и B выражаются посредством формул:

$$A = \frac{k_c}{k_i k_p [M]^2}, \quad B = \frac{k_{\text{инг}}}{k_i k_p [M]^2}. \quad (7)$$

В формулах (7) k_i , k_p , $k_{\text{инг}}$ и k_c — константы скорости инициирования, роста, торможения цепей на частицах металла и стенках; $[M]$ — концентрация мономера, которая постоянна для начальной стадии при $c_{\text{инг}} = 0$. Однако A , входящее в уравнение 6, находится как экстраполированная величина и может не совпадать с A , вычисленным по формуле (7). По отношению коэффициентов B_1/B_2 для различной температуры, как было показано [2], можно вычислить энергию активации реакции ингибирования, $E_{\text{инг}}$, по формуле:

$$E_{\text{инг}} = (E_i + E_p) - \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{B_1}{B_2}, \quad (8)$$

поскольку для стирола хорошо известны энергии активации реакции инициирования и роста цепи [2]. К определению энергии активации реакции торможения цепи на частицах металла можно подойти и другим путем, если учесть, что для стирола энергия активации обрыва цепей на стенках равна энергии активации реакции роста цепей ($E_c = E_p$), как это было показано раньше [2]. Действительно, при этом условии температурная зависимость коэффициента A определяется формулой [2]:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{(k_i)_{T_2}}{(k_i)_{T_1}}. \quad (9)$$

Опытное отношение A_1/A_2 одного порядка с теоретически вычисленной зависимостью энергии активации реакции ингибирования полимеризации стирола от глубины полимеризации

Время, мин.	B_{T_1}/B_{T_2}	$\lg \frac{B_{T_1}}{B_{T_2}}$	$E_{\text{инг}}, \text{кал}$	Время, мин.	A_{T_1}/A_{T_2}	$\lg \frac{A_{T_1}}{A_{T_2}}$	$\frac{(k_i)_{T_2}}{(k_i)_{T_1}}$	$\lg \frac{(k_i)_{T_2}}{(k_i)_{T_1}}$	$E_{\text{инг}}, \text{кал}$
30	16,8	2,83	-11,75	30	4,047	0,6071	5,345	0,7279	-17,3
45	25,55	3,248	-19,05	45	4,59	0,6621	5,345	0,7279	-22,3
60	17	2,84	-12,05	60	4,55	0,658	5,345	0,7279	-12,75

$$E_{\text{инг}} = (E_i + E_p) - \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{B_{T_1}}{B_{T_2}} \quad E_{\text{инг}} = E_p - \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{B_{T_1}}{B_{T_2}} \cdot \frac{A_{T_2}}{A_{T_1}} \right)$$

ленным отношением $(k_i)_2/(k_i)_1$; при этом эти отношения более близки для платины и менее — для золота (см. таблицу). Подставляя (9) в выражение для отношения B_1/B_2 [см. формулы — (7)], получим для вычисления $E_{\text{инг}}$ еще одну формулу:

$$E_{\text{инг}} = E_p - \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{B_1/B_2}{A_1/A_2}. \quad (10)$$

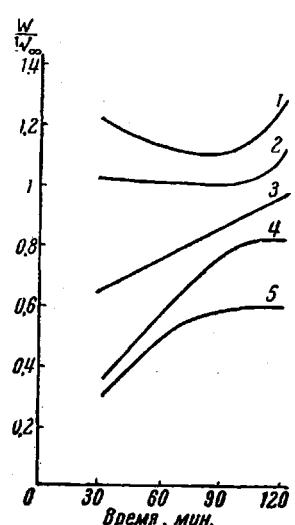
Приняв $E_p = 7250 \text{ кал/моль}$ [3], получаем вычисленные $E_{\text{инг}}$ по формулам (8) и (10), помещенные в таблицу. Как видно, для $E_{\text{инг}}$ получаем

вполне сопоставимые величины; при этом с увеличением времени полимеризации значения $E_{акт}$ по обоим методам совпадают лучше. Энергия активации ингибирования полимеризации частицами коллоидного золота имеет отрицательное значение порядка 14–17 ккал/моль. Это означает экзотермичность и, по-видимому, тримолекулярность реакции ингибирования, в которой участвуют два радикала и коллоидная частица; последней отдается избыточная энергия рекомбинации. Попытка объяснить отрицательный температурный коэффициент скорости реакции ингибирования за счет различия температурной зависимости стерических факторов реакций обрыва цепей на стенках и ингибирования не дала результата, а экстраполяция энергии активации к нулевой глубине полимеризации не привела к положительной энергии активации. Это подтверждает развиваемое представление о том, что действие коллоидных металлов подобно действию распыленной металлической стенки [1, 2]. Частицы коллоидных размеров обладают сильно развитой поверхностью, действие которой сопоставимо, возможно, с действием макроскопической стенки. Изменение отрицательной энергии активации с увеличением глубины полимеризации, возможно, связано со ступенчатым образованием комплексов типа металлалкилов. При столь значительной экзотермичности процесса можно допустить даже «выкlevывание» радикалами атомов золота из коллоидных частиц, вследствие чего с глубиной полимеризации должна была бы меняться степень дисперсности золя. Атомы золота, находящиеся на поверхности коллоидной частицы и обладающие свободной валентностью, способны захватывать полимерные радикалы, а также радикалы, поставляемые инициатором, и тем самым обрывать полимерные цепи.

Однако у коллоидных частиц металла, взвешенных в растворе, могут проявиться функции и свойства инициаторов, если на поверхности их могут зарождаться цепи путем активации молекул мономера или же путем окисления атомов коллоидных частиц (в случае золота). Первое может состоять в том, что такая блуждающая и захватившая путем адсорбции полимерный радикал частица может в столкновении с молекулами мономера отдать радикал молекуле мономера или, будучи еще свежей, активировать самую молекулу мономера и тем самым породить радикал, способный развивать цепь. Это поведение возможно, по-видимому, для слабых ингибиторов. Вероятнее второй путь — встречи коллоидных частиц металлов с молекулами перекисей, в результате чего нейтральные атомы золота переходят в ионы Au^+ , а сами перекиси, распадаясь, дают радикалы, ускоряющие полимеризацию. Конечно, такой процесс вероятнее между перекисями и ионами, соответствующими закисной форме ($Au^+ \rightarrow Au^{+++}$; $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ и т. д.). Именно с процессом раскисления перекиси, по-видимому, связано ускоряющее действие золота при малых концентрациях. Для платины этот процесс не наблюдается, так как она окисляется гораздо труднее, чем золото. С повышением температуры, с одной стороны, будет возрастать скорость распада перекиси и будет увеличиваться начальное инициирование, с чем связан более резкий максимум на кривых скорости (см. [1], рис. 3, а). С другой стороны, будет уменьшаться скорость окисления золота перекисью ввиду резкого уменьшения концентрации последней вследствие ее распада, и тем самым будет снижаться инициирующая роль золота. Кроме того, повышение температуры будет более благоприятствовать реакции распада, чем реакции раскисления, которая, видимо, требует меньшей энергии активации. При более низких температурах распад перекиси мал и инициирующее действие золота простирается в область больших концентраций. При этом процесс окисления золота дает более интенсивное ускорение полимеризации, чем распад перекиси. Это следует из более высокого положения максимума на кривой скорости полимеризации (для концентрации ингибитора, соответствующей максимуму), по сравнению со скоростью полимеризации для чистого мономера, в котором также есть перекиси, но нет ингибитора.

По положению максимума на кривых зависимости скорости от $c_{\text{инг}}$ можно судить о примерной концентрации перекиси в мономере.

Борьбу процессов инициирования (связанного с окислением золота) и ингибиования (связанного с действием взвешенных частиц металла) можно проследить на рисунке, на котором изображена зависимость отноше-



ния скорости полимеризации стирола с добавкой и без нее W/W_0 от времени. Для малых концентраций добавки на фоне общего ускорения ($W/W_0 > 1$) видно уменьшение инициирования со временем, связанное с расходом перекисей и вступлением золота уже в роль ингибитора. Для больших концентраций добавки на фоне общего ингибиования ($W/W_0 < 1$) видно уменьшение ингибирующей роли золота за счет перекисей, на погашение действия которых тратится часть золота.

В последующем мы дадим более подробный количественный анализ инициирующему действию малых добавок золота, согласно раз-

Влияние концентрации коллоидного золота на зависимость отношения скоростей полимеризации стирола в блоке от времени при 80°

Концентрация золота ($\times 10^{-4}$ г.атом/л): 1 — 0,37; 2 — 0,74; 3 — 1,48; 4 — 2,96; 5 — 5,92

витой теории двойного действия добавок [4]. Проверкой выдвинутой здесь концепции явится ответ на вопрос о том, исчезает ли инверсия каталитических свойств у золота в условиях проведения опытов в глубоком вакууме при полном отсутствии кислорода.

Выводы

1. Для объяснения инициирующего действия золота выдвинута гипотеза, согласно которой атомы золота вступают в окислительно-восстановительную реакцию с перекисью стирола, в результате чего, раскисляясь, перекись дает реакционноспособные радикалы, способные ускорять полимеризацию, а золото окисляется до Au^+ . На основе этой гипотезы объясняется сдвиг максимума на кинетических кривых «скорость — концентрация золота».

2. На основе температурной зависимости коэффициентов A и B уравнения (6) вычислена энергия активации торможения полимерных цепей на частицах коллоидного золота, имеющая отрицательное значение, которое изменяется с глубиной полимеризации.

3. Обсужден механизм ингибиования полимеризации коллоидными частицами, сущность которого состоит в тримолекулярном обрыве полимерных цепей на сильно развитой поверхности частиц коллоидного металла, ведущих себя подобно стенке, распыленной внутри фазы.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
9 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, А. Л. Бортничук, Э. А. Рафиков. Высокомолек. соед., 4, 516, 1962.
2. А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков, А. Л. Бортничук. Высокомолек. соед., 4, 85, 182, 1962.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
4. А. Д. Степухович, Докторская диссертация, ИХФ, М., 1958.

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

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

S u m m a r y

An explanation has been given of the initiating action of gold in the block polymerization of styrene, based on the hypothesis that the atoms of a colloidal gold particle enter into an oxidation — reduction reaction with styrene peroxide. On reduction the peroxide affords active radicals, capable of accelerating the polymerization reaction, the gold becoming oxidized to univalent ions. The shift in the maximum of the rate — gold concentration curves with change in temperature is explained by the ratios of the rates of peroxide decomposition and of the oxidation— reduction reaction between the peroxide and gold. The activation energy of inhibition of polymer chain growth on the colloidal gold particles calculated from the temperature dependence of the *A* and *B* coefficients of the kinetic equation has a negative value and varies with degree of polymerization. A more probable mechanism of the inhibiting action of colloidal gold constitutes a trimolecular termination of the polymer chains on the highly developed surface of the colloidal particles of the metal, playing the part of a wall dispersed within the phase.