

УДК 541.64+66.095.26+678.744

**ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАДМИЯ И ЦИНКА
НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В БЛОКЕ**

A. Д. Степухович, В. А. Маланин, Э. А. Рафиков

Продолжая наши исследования [1, 2], мы изучили влияние малых добавок коллоидных кадмия и цинка на начальную стадию полимеризации метилметакрилата в блоке. Цинк и кадмий в периодической системе следуют за медью и серебром соответственно, имеют аналогичное строение внешних электронных оболочек и разделены полосой в 18 элементов, соответствующей оболочке N , с вакантными местами в подслое $4f$. Известно, что уксуснокислый цинк вызывает замедление полимеризации метилметакрилата [3].

Исходный метилметакрилат (ММА), содержащий гидрохинон, очищали от гидрохинона обработкой 30%-ным раствором щелочи и промывали дистиллированной водой, сушили в течение суток хлористым кальцием, фильтровали и перегоняли при 760 мм. Отбирали фракцию, кипящую в пределах 99—101°, уд. вес 0,9398; вязкость 0,764 спуз при 18°; n_D^{20} 1,4138.

В свежеперегнанный мономер вводили точные навески химически чистых уксуснокислых кадмия и цинка (из расчета 1 мг на 1 мл мономера). Растворы солей подогревали в герметичном сосудике на водяной бане в течение 5 мин. при 85° в случае кадмиевой соли и при 100° — в случае цинковой соли. При этом соли легко восстанавливаются с образованием коллоидных металлов, что подтверждается наблюдением интенсивного броуновского движения. Из коллоидных растворов отбирали точные навески, которые вводили в чистый мономер. Концентрации кадмия и цинка определяли по навескам кадмия и цинка и объемам мономера.

При изучении кинетики начальных стадий полимеризации была улучшена методика проведения опытов. Мы отказались от ампульной методики, существенным недостатком которой является загрязнение мономера и продукта полимеризации кислородом и значительные трудности по очистке мономера от него. Для измерений применили вакуумно-вискозиметрическую методику, при которой измерения вязкости продукта полимеризации проводятся непосредственно в запаянном вискозиметре в вакууме, чем избегается контакт с воздухом. Вакуумный вискозиметр — несколько видоизмененный вискозиметр Остwalda — Пинкевича.

Очищенный MMA, содержащий определенное количество коллоидного кадмия или цинка, заливали в вискозиметры, которые последовательно присоединяли к вакуумной системе. Вакуумирование производили одновременно с вымораживанием мономера, чтобы пары последнего не попадали в откачиваемую систему. После вакуумирования до нужной степени (10^{-3} мм) вискозиметры поочередно отпайивали и помещали в термостат, в котором вода была нагрета до нужной температуры. Температуру во время опытов поддерживали постоянной, с точностью $\pm 0,05$ °. Через определенные промежутки времени с целью остановки реакции вискозиметры быстро извлекали из термостата и погружали в ледяную воду. После этого вискозиметры термостатировали при 20° и измеряли вязкость продукта полимеризации. Затем вискозиметры снова погружали в термостат для дальнейшей полимеризации. Полимеризацию проводили при 60, 80 и 95° в различных концентрациях коллоидных кадмия и цинка.

Скорость полимеризации, согласно методу, описанному в прежней работе [1], принимали пропорциональной $d\eta_{sp}/dt$ *. Последняя величина вычислена на основании экспериментальных кривых зависимости удельной вязкости от времени полимеризации.

* Специальными опытами было показано, что в условиях заторможенной полимеризации пропорциональность соблюдается.

Удельная вязкость продукта полимеризации с увеличением концентрации добавок кадмия (0 — $11 \cdot 10^{-4}$ г-атом/л) уменьшается. Следовательно, в изученном интервале температур и концентраций добавок коллоидный кадмий является эффективным ингибитором полимеризации ММА в массе.

Аналогичная зависимость получена для изменения удельной вязкости со временем в интервале 60 — 80° в случае полимеризации ММА в присутствии различных добавок коллоидного цинка (те же концентрации). Это показывает, что коллоидный цинк также замедляет полимеризацию ММА и является несколько менее эффективным ингибитором, чем коллоидный кадмий.

Тормозящее действие добавок кадмия и цинка возрастает с увеличением концентрации. Наблюдается постепенное приближение к пределу торможения, который в наших опытах практически еще не был достигнут.

С повышением температуры (95°) малые добавки коллоидного цинка ускоряют, а большие — тормозят полимеризацию ММА (рис. 1). Следовательно, при более высоких температурах наблюдается инверсия каталитического действия коллоидного цинка.

Зависимость величин $d\eta_{уд} / dt$, найденная по угловому коэффициенту экспериментальных кривых $\eta_{уд} - t$, от концентрации добавок коллоидных металлов при различных временах полимеризации изображена на рис. 2, а и б. Во всех случаях (кроме опытов с коллоидным цинком при 95°) сохраняется гипер-

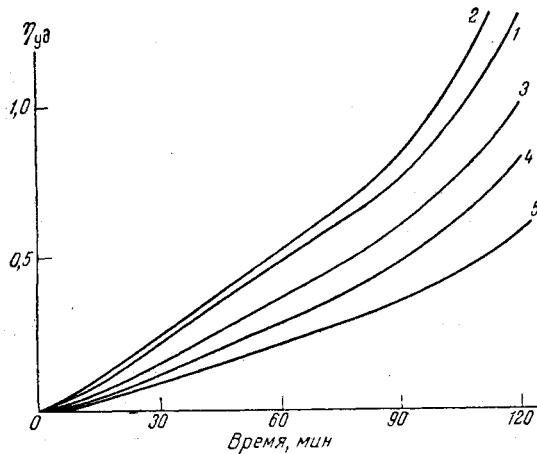


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}$ от концентрации коллоидного Zn и глубины полимеризации при 95° . Концентрация добавок Zn (г-атом/л): 1 — 0; 2 — $0 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$; 4 — $5 \cdot 10^{-4}$; 5 — $11 \cdot 10^{-4}$.

болический характер зависимости $d\eta_{уд} / dt$, пропорциональной величине скорости полимеризации w , от концентрации коллоидного металла. Рис. 2, в иллюстрирует инверсию каталитического действия в случае полимеризации при 95° — при малых концентрациях коллоидного цинка скорость полимеризации проходит через максимум для различного времени полимеризации.

Кинетика заторможенной полимеризации ММА добавками коллоидных Cd и Zn хорошо описывается уравнением:

$$1/w = A + Bc_{\text{доб}}, \quad (1)$$

как показывает рис. 3, изображающий зависимость величины, обратной w , от концентрации добавок коллоидного кадмия и цинка при различных температурах. Наклон прямых и ордината их начала дают коэффициенты A и B уравнения (1).

Данные о зависимости коэффициента B уравнения (1) от температуры и глубины полимеризации приведены ниже:

Температура, °C	60	60	95	95	60	80
Время полимеризации, мин.	15—75	105	15—75	105	45	45
B_{Cd} , мин·л/г-атом	240	83,3	121	33,3	—	—
B_{Zn} , мин·л/г-атом	—	—	—	—	110	54,6

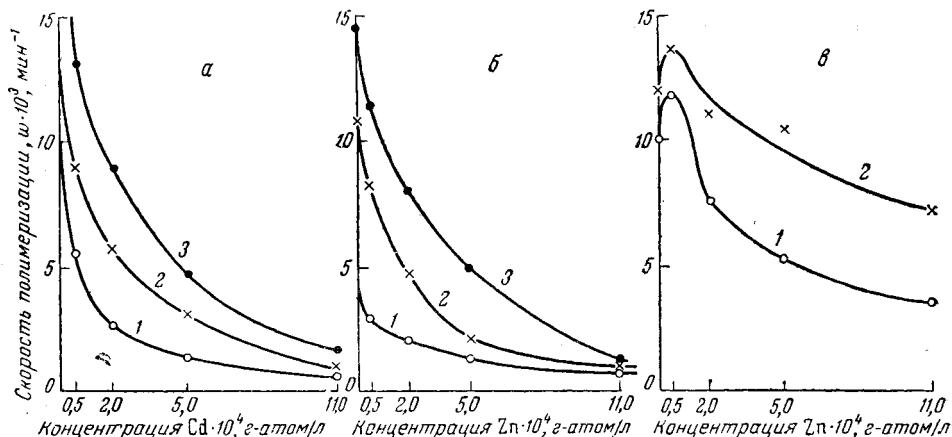


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации MMA при различной глубине полимеризации: а — от концентрации коллоидного Cd при 80°; б — от концентрации коллоидного Zn при 60°; в — от концентрации коллоидного Zn при 95°:

1 — 45 мин.; 2 — 105 мин.; 3 — 120 мин.

По экспериментальным значениям коэффициентов B и известным величинам энергий активации инициирования и реакции роста цепи для метилметакрилата [4] ($E_i = 12$ ккал/моль и $E_p = 5$ ккал/моль) были вычислены энергии активации реакций ингибирования полимеризации на коллоидных частицах металлов по формуле, примененной нами ранее [4]:

$$E_{\text{инги}} = E_i + E_p - \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{B_{T_1}}{B_{T_2}}, \quad (2)$$

Энергия активации торможения полимерных цепей на частицах коллоидного кадмия найдена равной 12,1 и 10,5 ккал при продолжительности полимеризации 45 и 105 мин. соответственно. Для коллоидного цинка энергия активации торможения цепей найдена равной 8,8 ккал. С точки зрения полученных значений коллоидный цинк должен являться более эффективным ингибитором полимеризации, чем коллоидный кадмий. Опыт, однако, показывает, что коллоидный кадмий замедляет скорость полимеризации сильнее, чем коллоидный цинк. Это противоречие просто объясняется, если учесть различие предэкспоненциальных факторов в выражении констант скорости реакций торможения радикалов на частицах кадмия и цинка. При одинаковой температуре предэкспонент для реакции в присутствии кадмия должен быть заметно больше, чем для реакции в присутствии цинка. При гетерогенном характере реакции торможения это является следствием более развитой поверхности коллоидных частиц кадмия, т. е. более высокой степени дисперсности кадмивого золя. Естественно, что гетерогенная константа скорости торможения цепей будет различной для золей различной степени дисперсности даже

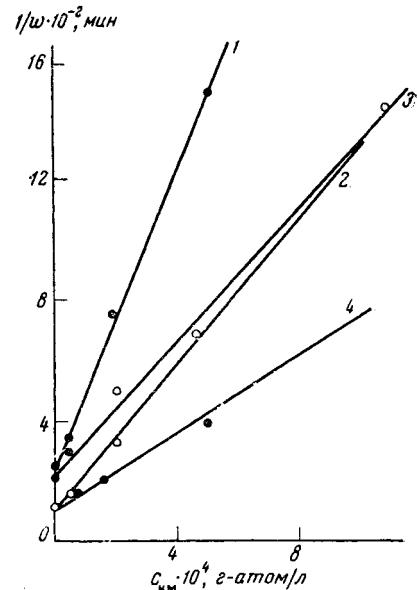


Рис. 3. Зависимость $1/w$ от концентрации коллоидного Cd (1, 2) и Zn (3, 4) (C_{KM}) при продолжительности реакции 45 мин. и различных температурах:

1 и 3 — 60°; 2 — 95°; 4 — 80°

при одинаковой энергии активации. Это открывает возможность использования кинетических данных для решения вопроса о степени дисперсности коллоидных металлов, если только в процессе самой полимеризации последняя не изменяется.

Механизм торможения цепей на частицах коллоидного кадмия и цинка, кинетика замедляющего действия которых описывается уравнением (1), состоит в бимолекулярном захвате радикалов сильно развитой поверхностью коллоидных частиц металла.

Концентрационная инверсия, наблюдаемая в случае коллоидного цинка при температуре выше 80° , связана, по-видимому, с окислительно-восстановительной реакцией между следами перекисей и коллоидными частицами цинка, имеющей довольно высокую энергию активации [2]. Однако инверсия каталитических свойств коллоидного цинка требует более детального изучения и, вероятно, сможет найти объяснение в рамках количественной теории инверсии, развиваемой одним из авторов [1, 2].

Выводы

1. Изучено влияние коллоидных металлов кадмия и цинка на кинетику начальной полимеризации метилметакрилата в блоке при различных температурах (60 — 95°) и концентрациях металлов (0 — $11 \cdot 10^{-4}$ г-атом/л).

2. Показано, что добавки коллоидного кадмия в области изученных температур и концентраций тормозят полимеризацию метилметакрилата в блоке, т. е. малые добавки коллоидного кадмия являются ингибитором полимеризации метилметакрилата.

3. Показано, что добавки коллоидного цинка при температурах 60 — 80° замедляют полимеризацию метилметакрилата в блоке. С повышением температуры наступает инверсия каталитических свойств: малые добавки ускоряют, а большие — замедляют полимеризацию.

4. Кинетика начальных стадий полимеризации метилметакрилата, заторможенной добавками коллоидных кадмия и цинка, описывается уравнением: $1/w = A + B_{\text{синг}}$. Вычислены значения кинетических коэффициентов A и B и оценены их отношения.

5. Вычислены энергии активации ингибирования цепей на коллоидных частицах кадмия и цинка, равные $12,1$ и $8,8$ ккал.

6. Эффективность ингибирования определяется не только энергией активации, но также и степенью дисперсности металлических золей, от которой зависит величина предэкспонентов в выражении гетерогенной константы скорости ингибирования. С этим связано более сильное ингибирование полимеризации коллоидным кадмием.

7. Вероятный механизм ингибирования состоит в захвате радикалов сильно развитой поверхностью коллоидных частиц металлов, который происходит как химическая реакция.

8. Явление концентрационной инверсии, наблюдаемое при действии коллоидного цинка при температурах выше 80° в области малых концентраций, связано с участием следов перекисей и коллоидных частиц в некоторой реакции, которая имеет заметную энергию активации и начинается при более высокой температуре.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
28 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков, А. Л. Бортничук, Высокомолек. соед., 4, 85, 182, 1962.
2. А. Д. Степухович, А. Л. Бортничук, Э. А. Рафиков, Высокомолек. соед., 4, 516, 1962.
3. Г. Ф. Далецкий, Уч. зап. Саратовск. гос. ун-та, вып. химич., 18, 116, 1949.
4. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд. ин. лит., 1961.

**EFFECT OF COLLOIDAL CADMIUM AND ZINC ON THE KINETICS
AND MECHANISM OF THE INITIAL STAGE OF BLOCK POLYMERIZATION
OF METHYL METHACRYLATE**

A. D. Stepukhovich, V. A. Malanin, E. A. Rafikov

S u m m a r y

The results are presented of an experimental investigation into the effect of colloidal cadmium and zinc additions in the concentration range $0\text{--}11 \cdot 10^{-4}$ g atom/l on the kinetics of the initial phase of block polymerization of methyl methacrylate at temperatures $60\text{--}95^\circ$. Colloidal cadmium in the above concentration region has been shown to be an efficient inhibitor of polymerization, the retarding action diminishing on elevation of the temperature. Colloidal zinc additions retard the polymerization at temperatures below 80° . An inversion of the catalytic action was observed at temperatures above 95° , small additions accelerating the reaction, whereas large additions show an inhibiting effect. This is apparently the result of oxidation-reduction reactions between the colloidal particles and the peroxide present. The activation energy of inhibition of the chains on the colloidal zinc and cadmium particles has been calculated. It has been shown that the pre-exponential factor of the inhibition reaction depends upon the dispersion of the metal organosols.