

УДК 66.095.26+678.746

**ВЛИЯНИЕ СИСТЕМЫ
ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА — СТЕАРАТ ЖЕЛЕЗА НА КИНЕТИКУ
НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В БЛОКЕ**

А. Д. Степухович, М. Д. Гольдфейн, В. Г. Маринин

В настоящей работе изучено совместное действие перекиси бензоила (ПБ) и стеарата железа (СЖ) на кинетику и механизм начальной полимеризации стирола в блоке.

Экспериментальная часть

В качестве мономера в опытах применяли фракцию очищенного стирола заводского изготовления, свежеперегнанную в токе азота при остаточном давлении 27 мм, кипявшую в интервале 56—67°. Мономер имел следующие показатели: $d_{20} \pm 0,9063$; $\eta_{20} = 0,781$ спуз и $n_D^{20} 1,5462$.

Очистку ИБ, приготовленной лабораторным способом, производили растворением в метиловом спирте и последующим высаживанием хлороформом; ПБ сушили в вакууме до постоянного веса.

Элементарный анализ имевшегося в нашем распоряжении стеарата железа показал, что последний соответствует практически химически чистому тристеаратуре железа.

Маточный раствор СЖ в стироле готовили растворением при 70—75° в течение 1—2 мин. навески СЖ в определенном объеме свежеперегнанного стирола. Точную навеску ПБ растворяли в свежеперегнанном мономере из расчета 1 мг на 1 мл мономера. Перед полимеризацией маточный раствор СЖ вводили в определенный объем раствора ПБ в стироле, что позволяло определять их концентрации.

Изучение скорости полимеризации стирола проводили дилатометрическим методом (объем стеклянных дилатометров $\sim 20 \text{ см}^3$, диаметр капилляра $\sim 0,6 \text{ мм}$). Исходную смесь стирола, содержащую определенные навески ПБ и СЖ, заливали в дилатометры, затем шарики дилатометров погружали в сосуды Дьюара со смесью сухого льда и ацетона (70°). Мономер освобождали от растворенного воздуха методом последовательного замораживания, вакуумирования и размораживания. Процедуру замораживания и размораживания повторяли до тех пор, пока в дилатометрах не достигался необходимый вакуум ($\sim 10^{-4} \text{ мм}$). После вакуумирования дилатометры заполняли азотом, очищенным от следов кислорода, углекислого газа, влаги и механических примесей, и поочередно отпаявали от вакуумной системы. Дилатометры термостатировали и по изменению объема следили за ходом полимеризации во времени.

Скорость полимеризации определяли на основании кинетических кривых, изображающих зависимость относительных изменений объема от времени ($\Delta V/V_0 - t$), где V_0 — объем реакционного сосуда, $\Delta V = \pi r^2 \Delta h$ — изменение объема мономера в результате полимеризации, r — радиус капилляра, Δh — изменение уровня мономера в капилляре. Скорость относительного изменения объема находили по тангенсу угла наклона кинетической кривой.

Скорость полимеризации w вычисляли по формуле

$$w = \rho_{\text{тп}} \frac{\rho_{\text{тп}}}{\rho_{\text{тп}} - \rho_{\text{тм}}} \cdot \frac{d(\Delta V/V_0)}{dt}, \quad (1)$$

в которой $\rho_{\text{тм}}$ и $\rho_{\text{тп}}$ — плотности мономера и полимера при данной температуре.

Результаты и их обсуждение

СЖ оказывает на начальную термическую полимеризацию стирола приблизительно такое же ускоряющее действие, как и ПБ; с увеличением концентрации инициирующее действие СЖ уменьшается (рис. 1). При совместном действии ПБ и СЖ наблюдается возрастание скорости поли-

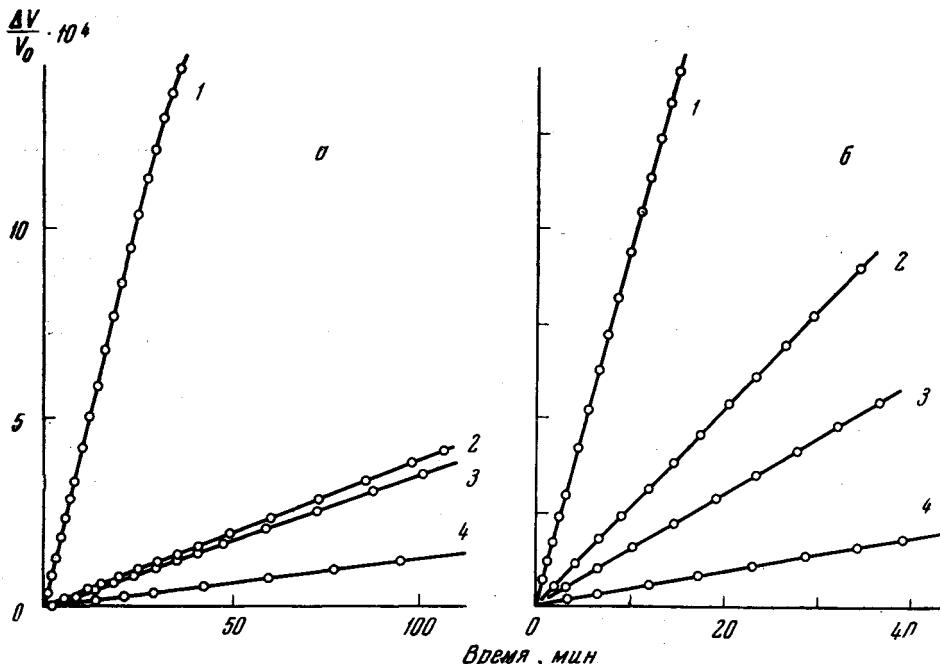


Рис. 1. Кинетические кривые $\Delta V / V_0 \cdot 10^4$ — время полимеризации стирола при различных температурах и концентрациях ПБ и СЖ:

a — при 45° , *b* — при 62° : 1 — $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л СЖ и $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПБ;
2 — $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПБ; 3, 4 — $3,3 \cdot 10^{-3}$ и $11 \cdot 10^{-3}$ моль/л СЖ

меризации на порядок по сравнению со скоростью процесса при раздельном их действии. При 62° (рис. 1, б) добавки СЖ вызывают меньшее инициирующее действие, чем эквивалентные добавки ПБ.

Скорость полимеризации стирола, инициированной системой ПБ — СЖ, при различных температурах

45°		62°		75,8°	
концентрация СЖ · 10^{-3} моль/л	$w \cdot 10^5$ моль · $s^{-1} \cdot$ sec^{-1}	концентрация СЖ · 10^{-3} моль/л	$w \cdot 10^5$ моль · $s^{-1} \cdot$ sec^{-1}	концентрация СЖ · 10^{-3} моль/л	$w \cdot 10^5$ моль · $s^{-1} \cdot$ sec^{-1}
0	0,36	0	1,89	0	6,3
0,22	0,69	0,3	2,38	0,41	7,5
0,44	1,01	0,82	3,36	0,82	8,04
0,88	1,45	3,3	7,2	1,64	10,32
3,58	3,23			3,3	14,52

Внесение дифенилпикрилгидразила (ДФАГ) при раздельном инициирующем действии ПБ и СЖ в мономер вызывает периоды индукции, большие при СЖ, чем при ПБ.

При совместном применении ПБ и СЖ с увеличением концентрации СЖ скорость полимеризации возрастает до концентрации $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 2). При дальнейшем увеличении концентрации СЖ и времени на-

чальная скорость сохраняется, но наблюдается явление «предела» полимеризации, причем предельная глубина полимеризации понижается с повышением концентрации СЖ. Аналогичное инициирующее действие системы гидроперекись кумола — стеарат марганца наблюдалось при изучении кинетики полимеризации стирола и метилметакрилата [1].

Экспериментальные данные о влиянии системы ПБ — СЖ на полимеризацию стирола при различных температурах ($45, 62$ и $75,8^\circ$) приведены в таблице, из которой видно, что с возрастанием температуры эффективность инициирующего влияния системы ПБ — СЖ на полимеризацию стирола уменьшается. При 45° максимальная скорость реакции почти в 10 раз больше скорости реакции, инициированной одной ПБ при 62° — в 4 раза и при $75,8^\circ$ — в 2,5 раза (во всех случаях время полимеризации соответствует линейным участкам соответствующих кинетических кривых).

Зависимость скорости полимеризации стирола, инициированной системой ПБ — СЖ, от температуры (в области, где скорость сохраняется постоянной, т. е. до переги-

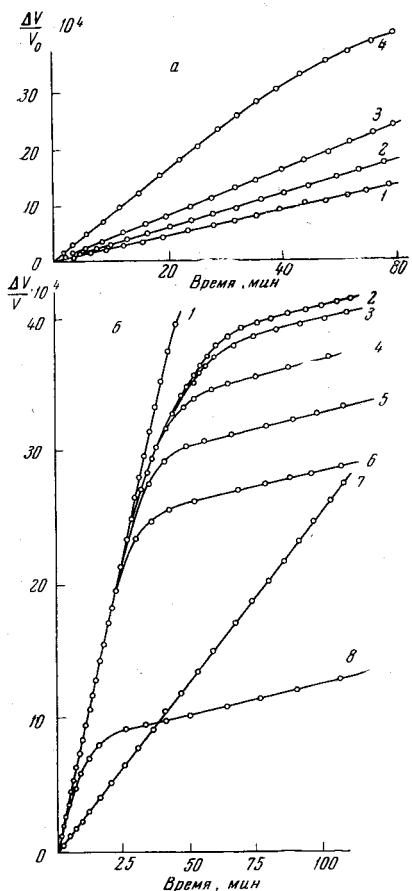


Рис. 2

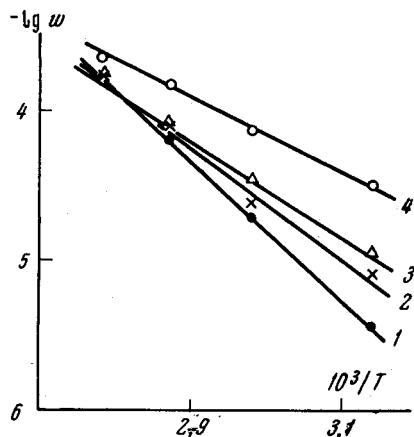


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые $\Delta V / V_0$ — время полимеризации стирола, инициированной ПБ ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при различных концентрациях добавок СЖ (62°)
 а: концентрация СЖ (моль/л): 1 — 0; 2 — $0,3 \cdot 10^{-3}$; 3 — $0,82 \cdot 10^{-3}$; 4 — $3,3 \cdot 10^{-3}$.
 б: концентрация СЖ (моль/л): 1 — $3,3 \cdot 10^{-3}$; 2 — $4,42 \cdot 10^{-3}$; 3 — $4,9 \cdot 10^{-3}$; 4 — $6,62 \cdot 10^{-3}$;
 5 — $7,73 \cdot 10^{-3}$; 6 — $8,28 \cdot 10^{-3}$; 7 — 0; 8 — $16,56 \cdot 10^{-3}$

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) стирола, инициированной ПБ ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л), от температуры и концентрации добавок СЖ (моль/л)
 1 — 0; 2 — $0,3 \cdot 10^{-3}$; 3 — $0,82 \cdot 10^{-3}$; 4 — $3,3 \cdot 10^{-3}$

бов кинетических кривых), интерпретированная в аррениусовых координатах (рис. 3), показывает, что с увеличением концентрации СЖ (от $0,3 \cdot 10^{-3}$ до $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) эффективная энергия активации уменьшается от 21,5 (для чистой ПБ) до 11,3 ккал/моль.

Опыты по изучению влияния СЖ на полимеризацию стирола в блоке, инициированную динитрилом азоизомасляной кислоты, показали, что добавка СЖ, равная $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, замедляет полимеризацию (рис. 4).

Были поставлены также опыты при 45° , в которых полимеризацию стирола проводили при заданной концентрации СЖ, но переменной концентрации ПБ. С уменьшением концентрации ПБ наблюдалось сближение кинетических кривых с кинетической кривой, полученной в результате действия одного СЖ. Однако остается еще возможность интерпретировать

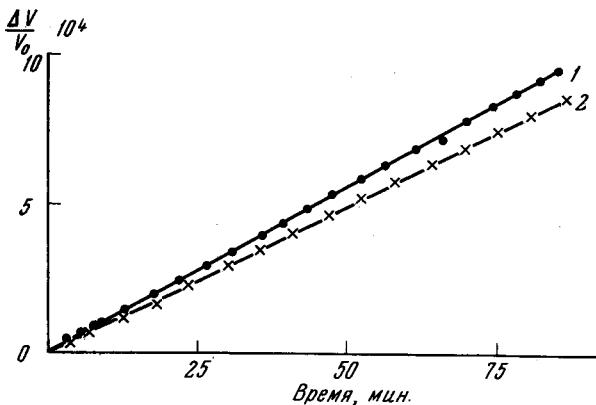


Рис. 4. Кинетические кривые $\Delta V / V_0$ — время полимеризации стирола, инициированной динитроазобисаизомасляной кислоты ($1,42 \cdot 10^{-3}$ моль/л)
Концентрация добавок СЖ (моль/л): 1 — 0; 2 — $3,3 \cdot 10^{-3}$

кинетическую кривую для одного СЖ как результат влияния его на полимеризацию, инициированную следами спонтанно образующейся перекиси стирола, а не на термическую полимеризацию. Следы подобной перекиси вполне эквивалентны следам ПБ. Поэтому более подробно была изучена зависимость скорости полимеризации от концентрации ПБ при фиксированной добавке СЖ. Обработка кинетических кривых, имеющих линейную форму, в координатах «скорость полимеризации — (концентрация ПБ) $^{1/2}$ » показывает, что экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую (рис. 5).

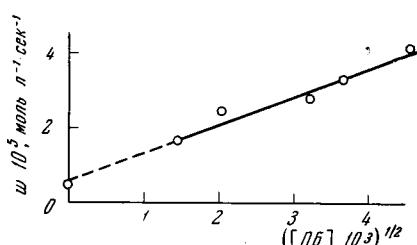


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации (w) стирола от концентрации ПБ (моль/л) (45°) в присутствии постоянной добавки СЖ, равной $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

присутствие СЖ не влияет на форму закономерности для полной скорости полимеризации от концентрации ПБ.

Более подробное обсуждение результатов будет дано позже.

Выводы

- Изучено влияние добавок стеарата железа на термическую и инициированную перекисью бензоила полимеризацию стирола в блоке в начальной стадии процесса.
- Показано, что стеарат железа при 45° ускоряет термическую полимеризацию стирола приблизительно так же, как перекись бензоила.
- Смесь перекиси бензоила и стеарата железа оказывает более сильное ускоряющее действие на полимеризацию стирола по сравнению с их влия-

нием порознь, что вероятнее всего, связано с химическим взаимодействием компонентов.

4. С повышением температуры и концентрации стеарата железа инициирующее влияние добавок последнего уменьшается. При действии системы перекись бензоила — стеарат железа наблюдается явление «предела» полимеризации.

5. Найдено замедляющее действие стеарата железа на полимеризацию стирола, инициированную динитрилом азоизомасляной кислоты.

6. Определены значения эффективной энергии активации полимеризации стирола, инициированной системой перекись бензоила — стеарат железа.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
22 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Шлыков, В. Г. Ерофеев, Сб. научных работ Ин-та физико-органической химии АН БССР, 8, 83, 1960.

THE EFFECT OF SYSTEM BENZOYL PEROXIDE-FERRIC STEARATE ON KINETICS OF THE INITIAL STAGES OF STYRENE POLYMERIZATION IN BLOCK

A. D. Stepukhovich, M. D. Gol'dfein, V. G. Marinin

Summary

The effect of ferric stearate and of the combined action of benzoyl peroxide and ferric stearate on the kinetics and mechanism of the initial stages of styrene polymerization in block was studied at different ferric stearate and benzoyl peroxide concentrations and temperatures 45–86°C. Ferric stearate initiates polymerization of styrene in similar way to benzoyl peroxide. Initiating action of ferric stearate decreases with temperature and its concentration. The combined action of ferric stearate and benzoyl peroxide results in sharp rate increase. Action of diphenylpicrylhydrazyl in presence of both initiating system says in favour of radical mechanism. With ferric stearate-benzoyl peroxide system there is «limit» conversion phenomenon which value decreases with ferric stearate concentration. It were calculated the apparent activation energy for styrene polymerization with benzoyl peroxide-ferric stearate system and its dependance of ferric stearate concentration.