

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Э. Ф. Носов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич

В настоящей работе исследовано влияние ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{3+} и Ag^{3+} на полимеризацию тетрафторэтилена (ТФЭ) в водных растворах, инициированную персульфатами калия и аммония.

Опыты проводили в стеклянной вакуумной установке при 60° и давлениях мономера ниже 760 мм рт. ст. Схема установки и подробная методика проведения эксперимента приведены в [1]. Ионы металлов переменной валентности вводили в реакционный сосуд вместе с персульфатом калия или аммония в водном растворе в виде солей $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 и AgNO_3 . На основании литературных данных [2] предполагается, что ионы Co^{3+} и Ag^{3+} образуются непосредственно в растворе при окислении персульфатом ионов Co^{2+} и Ag^+ .

В работе использовали: ТФЭ, полученный пиролизом фторопласта-4 и ректифицированный на колонке Подбельянка (чистота не менее 99,7%); $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — реагенты марки «чистый», дважды перекристаллизованные из бидистиллированной воды; $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — реагент марки х.ч.; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и AgNO_3 — реагенты марки ч.д.а.; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — реагент марки «чистый». Во всех опытах использовали бидистиллированную воду.

Результаты опытов представлены на рисунке. В присутствии Fe^{3+} и Ag^{3+} при всех концентрациях этих ионов наблюдались периоды индукции, причем продолжительность их возрастала при увеличении концентрации добавленной соли. В присутствии Cu^{2+} и Co^{3+} индукционные периоды появлялись только при больших концентрациях ионов. Выход из периода индукции во всех случаях длителен и носит плавный характер. Затем устанавливалась стационарная скорость реакции, значения которой и представлены на рисунке.

Опыты показали, что ионы исследованных металлов по своему ингибирующему действию располагаются в следующем порядке: $\text{Ag}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$. Интересно отметить, что ингибирующее действие ионов уменьшается в том же порядке, в котором понижаются их нормальные окислительные потенциалы.

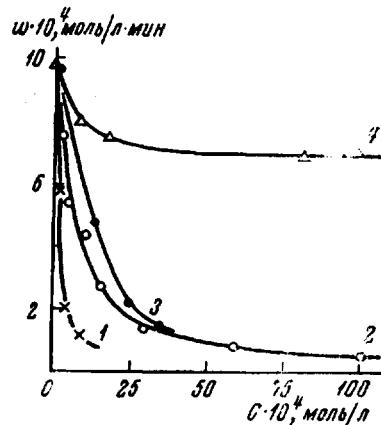
Очевидно, что в стационарном состоянии изменение концентрации радикалов $[\dot{\text{R}}]$ описывается выражением

$$d[\dot{\text{R}}]/dt = W_{\text{ин}} - k_0[\dot{\text{R}}] - k_z[\dot{\text{R}}][\text{Z}] = 0 \quad (1)$$

Определив отсюда $[\dot{\text{R}}]$ и подставив ее значение в уравнение $W = k_p c_m [\dot{\text{R}}]$, получаем после преобразований выражение для константы скорости взаимодействия радикалов с ионами (k_z)

$$k_z = \frac{k_p^2 c_m^2 W_{\text{ин}} - k_0 W^2}{k_p c_m W [\text{Z}]} \quad (2)$$

где k_p и k_0 — константы скоростей роста и обрыва цепи, c_m и $[\text{Z}]$ — кон-



Зависимость скорости полимеризации (W) ТФЭ от концентрации (c) ионов:

1 — Ag^{3+} , 2 — Fe^{3+} , 3 — Co^{3+} , 4 — Cu^{2+} ;
 60° , концентрации: ТФЭ $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л,
инициатора $1,58 \cdot 10^{-2}$ моль/л

центрации ТФЭ и иона, $W_{ин}$ — скорость инициирования, W — стационарная скорость полимеризации ТФЭ в присутствии иона металла переменной валентности.

Для ингибиования полимеризации ионами металлов переменной валентности предполагается, что они взаимодействуют с полимерными радикалами, отбирая у них неспаренный электрон. При этом, например, ион Fe^{3+} превращается в Fe^{2+} . Поскольку в системе присутствует сильный окислитель (персульфат), Fe^{2+} вновь окисляется в Fe^{3+} .

В стационарном состоянии скорость изменения концентрации ионов трехвалентного железа и полимерных радикалов при высоких концентрациях соли, когда обрыв цепей рекомбинацией полимерных радикалов практически подавляется, описывается уравнением:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k_z[\text{Fe}^{3+}][\dot{\text{R}}] - k'[\text{Fe}^{2+}]c_{ин} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d[\dot{\text{R}}]}{dt} = W_{ин} - k_z[\text{Fe}^{3+}]\dot{\text{R}} = 0, \quad (4)$$

где $c_{ин}$ — концентрация инициатора (персульфата). Выразив $[\dot{\text{R}}]$ из уравнения (4) и подставив ее значение в уравнение (3), находим

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{W_{ин}}{k'c_{ин}} = \frac{k_{ин}c_{ин}}{k'c_{ин}} = \frac{k_{ин}}{k'} \quad (5)$$

Для 60° значение константы скорости инициирования $k_{ин}$ и константы скорости реакции Fe^{2+} с персульфатом k' , рассчитанные по данным [3] и [4], оказались равными $9,2 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹ и $2,7 \cdot 10^{-4}$ л/моль·мин соответственно. Рассчитанная по выражению (5) концентрация Fe^{2+} равна $3,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л, т. е. изменение концентрации Fe^{3+} в результате реакции с радикалами ничтожно.

При понижении исходной концентрации подаваемой в реактор соли Fe^3 концентрация Fe^{2+} будет расти, что следует из уравнения (3), которое справедливо для любых $[\text{Fe}^{3+}]$. Уравнение (3) можно преобразовать к виду $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = k_z[\dot{\text{R}}]/k'c_{ин}$. Соотношение $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ пропорционально $[\dot{\text{R}}]$, которая, в свою очередь, пропорциональна скорости полимеризации W . Из рисунка видно, что в изученном интервале концентраций солей металлов переменной валентности W изменяется не больше, чем на один порядок. Таким образом, $[\text{Fe}^{2+}]$ не может достигать значений, больших 10^{-6} моль/л, в то время как концентрация соли в растворе имеет значение порядка $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л. Поэтому при расчете k_z значения $[Z]$ принимали равными исходной концентрации $[\text{Fe}^{3+}]$.

Таким же образом были рассчитаны значения k_z для Ag^{3+} и Co^{3+} . Ингибиование солями Cu^{2+} не укладывается в приведенный выше механизм, поэтому k_z для Cu^{2+} не были рассчитаны.

Результаты расчетов приведены в таблице, из которой видно, что значения k_z в достаточно широком интервале концентраций ионов сохраня-

ются практически постоянными. Для сравнения можно указать, что Бэмфорд и др. [5] нашли для полимеризации метакрилонитрила, акрилонитрила и стирола в диметилформамиде при 60° в присутствии FeCl_3 значения k_2 , соответственно равные $3,69 \cdot 10^4$; $3,92 \cdot 10^5$ и $3,24 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$.

В монографии [6] высказано предположение, что в реакциях полимерных радикалов с ионами металлов переменной валентности определяющим фактором является электронодонорная способность радикала. Чем выше эта способность, тем больше константа скорости ингибирования. Поскольку перфторированные радикалы обладают сильными электроноакцепторными свойствами [7], становится понятным, почему константа скорости взаимодействия этих радикалов с ионами металлов на 1—4 порядка меньше, по сравнению с радикалами метакрилонитрила, акрилонитрила и стирола.

Выводы

1. Изучено влияние ионов металлов переменной валентности на кинетику полимеризации тетрафторэтилена в водных растворах.
2. Показано, что ингибирующее действие ионов уменьшается в ряду $\text{Ag}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$.
3. Определены константы скорости реакции полимерных радикалов с ионами Ag^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+} при 60°.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ф. Носов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., 8, 1330, 1966.
2. H. G. S. Senger, Y. Gupta, J. Indian Chem. Soc., 44, 769, 1967.
3. Э. Ф. Носов, Кинетика и катализа, 8, 680, 1967.
4. С. А. Балабанова, А. М. Маркевич, Ж. физ. химии, 40, 775, 1966.
5. C. A. Balabanova, A. M. Markovich, Proc. Roy. Soc., 238, 214, 1957.
6. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 287.
7. A. P. Stefan i, L. Herk, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4732, 1961.

УДК 66.095.26:678.762

ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ХЕЛАТАМИ ПОЛИ- β -КЕТОЭФИРОВ

Т. И. Бевза, Ю. В. Коршак, С. Л. Давыдова,
Н. А. Платэ

В последние годы в литературе появился ряд работ, описывающих полимеризацию некоторых виниловых и диеновых мономеров под влиянием ацетилацетонатов различных металлов. Так, в работе [1] показано, что структура полибутадиена, образующегося под влиянием ацетилацетонатов, отличается от структуры того же полимера, полученного на типичных свободнорадикальных инициаторах, а выход его увеличивается при введении некоторых галогенсодержащих соединений.

При изучении полимеризации бутадиена на ацетилацетонах Mn(III), Co(III), Cr(III) и Ni(II) особое внимание было обращено на исследование структуры образующегося полимера [2]. Полученные результаты показывают, что содержание 1,2-звеньев в образцах полибутадиена, синтезированного под влиянием различных ацетилацетонатов, составляет около 20%. Введение хлорсодержащих добавок, таких как CCl_4 и кротилхлорид,