

УДК 541.64:547.538.141:545.723

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА**

***А. В. Чернобай, Ж. Х. Зеличенко, М. И. Федосюк***

Исследована реакция инициирования полимеризации стирола в диметилформамиде динитрилом азоизомасляной кислоты в присутствии хлорного железа. Показано, что при 70° первичные радикалы распада инициатора практически не взаимодействуют с хлорным железом. С повышением температуры до 90° скорость этой реакции значительно возрастает. Инициирование идет путем присоединения первичных диметилцианметильных радикалов к стиролу по β-углеродному атому винильной группы с восстановлением хлорного железа до хлористого и присоединением атома хлора к α-углеродному атому этой же группы. Установлена схема взаимодействия хлорного железа с растущими радикалами.

Продукт реакции инициирования полимеризации стирола представляет собой γ-диметилциан-α-хлорпропилбензол.

При использовании метода ингибиования для определения скорости инициирования полимеризации стирола очень часто возникают затруднения в определении количества молекул ингибитора, прореагировавшего с одним полирадикалом [1].

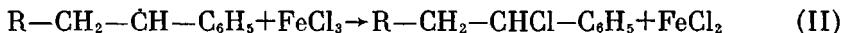
В случае применения в качестве ингибитора хлорного железа установлено, что один радикал реагирует только с одной молекулой хлорного железа, восстанавливая его до хлористого. Поэтому применение хлорного железа в качестве ингибитора дает надежные результаты определения скорости инициирования полимеризации стирола [2].

Однако проведенные ранее работы по изучению инициирования полимеризации стирола в присутствии хлорного железа [2–5] не полностью раскрывают все стороны этого процесса. Так, например, нет четких данных по вопросу взаимодействия первичных радикалов распада динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) с хлорным железом. В случае взаимодействия их с хлорным железом при 60–70° [6] возникают сомнения в достоверности получаемых результатов.

Нет также окончательного мнения относительно схемы взаимодействия полирадикалов с хлорным железом. Бемфорд с сотрудниками [2] считают, что это взаимодействие приводит к обрыву цепи растущего полирадикала с выделением хлористого водорода по схеме



Данная схема подтверждается отсутствием хлора в поликарилонитриле, выделенном из реакционной смеси. Однако автор работы [5] обнаружил хлор в полимерах в значительных количествах, что позволяет предполагать прохождение реакции по другой схеме



Подтверждение той или другой схемы можно было бы получить, зная строение продуктов реакции. Однако такие данные в литературе отсутствуют.

Поэтому необходимо было провести дополнительные исследования с целью выяснения этих вопросов.

## Экспериментальная часть

Стирол отмывали от ингибитора раствором щелочи, многократно промывали водой, сушили над хлористым кальцием, частично полимеризовали и перегоняли под вакуумом. Очищенный мономер имел т. кип.  $145^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5470$ . ДАК после двухкратной перекристаллизации из этанола имел т. пл.  $101^\circ$ . Перегнанный ДМФА марки х. ч. имел т. кип.  $153^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4269$ . Кроме того, применяли следующие реактивы и растворители: хлорное железо, х.ч.; едкое кали, ч.д.а.; спирт этиловый реагент (96%), бензол криоскопический; роданистый аммоний, ч.д.а.; серная кислота, ч.д.а.; петролейный эфир технический, не образующий сухого остатка;  $\eta$ -гептан спектральной чистоты.

Определение скорости взаимодействия первичных радикалов распада ДАК с хлорным железом при  $70$  и  $90^\circ$  в растворе ДМФА при концентрациях ДАК –  $0,1 \text{ моль/л}$  и хлорного железа –  $0,06 \text{ моль/л}$  проводили по методике, описанной ранее [7].

Кинетическое исследование реакции инициирования полимеризации стирола проводили при  $60$ – $90^\circ$  в ДМФА (концентрация стирола  $1 \text{ моль/л}$ , ДАК и хлорного железа –  $0,1 \text{ моль/л}$ ) по той же методике.

Скорость образования хлористого железа  $v$  рассчитывали по формуле

$$v = (c_0 - c_t) n / \tau, \quad (1)$$

где  $c_0$  и  $c_t$  – начальная и конечная концентрации трехвалентного железа в реакционной смеси;  $n$  – число разбавлений;  $\tau$  – время реакции, сек.

Скорость образования хлористого железа в реакционной смеси в данном случае равна скорости инициирования полимеризации стирола.

Значения скоростей образования алкилхлоридной группировки  $v_{Cl}$  и хлористого железа приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	60	70	80	90
$v_{Cl} \cdot 10^6, \text{моль/л}\cdot\text{сек}$	1,0	3,1	12,9	31,2
$v \cdot 10^6, \text{моль/л}\cdot\text{сек}$	0,7	3,2	11,3	32,5

Взаимодействие хлорного железа с полирадикалом изучали путем определения концентрации хлора, принадлежащего молекулам хлорного железа, в исходной реакционной смеси и в пробе, отобранный после прохождения реакции. Такое определение основывалось на различной способности алкилхлоридной группы, образующейся в этой реакции за счет присоединения хлора молекулы хлорного железа к растворящему радикалу, и солей железа реагировать со щелочью.

Алкилхлоридная группировка с трудом реагирует со спиртовым раствором щелочи при нагревании. Соли железа и хлористый водород, в случае его образования, легко оттитровываются 0,01 н. спиртовым раствором едкого кали при комнатной температуре. Индикатор – бромтимоловый синий.

Расчет скорости образования алкилхлоридной группировки (или скорости отрыва хлора молекулы хлорного железа  $v_{Cl}$ ) проводили по формуле

$$v_{Cl} = \frac{(a - b) [\text{КОН}]}{W\tau}, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  – количество раствора КОН в мл, пошедшее на титрование исходной и конечной пробы соответственно,  $\tau$  – время реакции, сек,  $[\text{КОН}]$  – нормальность раствора КОН;  $W$  – объем реакционной смеси, взятой для титрования, мл.

Значения  $v_{Cl}$  приведены выше.

Для выяснения строения продукта инициирования стирола ДАК в присутствии хлорного железа необходимо было выделить его в достаточном количестве. С этой целью реакцию инициирования полимеризации стирола проводили в атмосфере инертного газа при  $70^\circ$ .

Время реакции было рассчитано по уравнению реакции первого порядка из предположения, что лимитирующим процессом является разложение ДАК и процесс идет до 90% превращения. Константа разложения ДАК при  $70^\circ$  равна  $0,4 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  [1]. Расчетное время реакции составило 19 час.

В реактор загружали 100 мл стирола, 400 мл ДМФА, 5,4 г ДАК и 31 г хлорного железа. Реакционную смесь нагревали 18–19 час., после чего охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали последовательно 5%-ным раствором серной кислоты и бензолом. Затем бензольный раствор отделяли и сушили над прокаленным сульфатом натрия. Из бензольного раствора удаляли непрореагировавший ДАК осаждением его петролейным эфиром. После испарения растворителей оставалась бесцветная маслобобразная жидкость с запахом лимонника.

Молекулярный вес полученного продукта, определенный по Раству, оказался равным 204; т. кип.  $191^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5262$ . Содержание хлора по элементному анализу составило 15,4%.

УФ-спектр поглощения снимали в  $\eta$ -гептане на спектрофотометре СФ-4, ИК-спектр – на спектрофотометре UR-10 (таблетка КBr).

## Обсуждение результатов

Из рис. 1 видно, что при  $70^\circ$  реакция между диметилцианметильными радикалами и хлорным железом идет с очень малой скоростью и практически не зависит от времени реакции. С повышением температуры до  $90^\circ$  скорость реакции возрастает и достигает значения  $2,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек.

Сравнение этих данных со скоростями образования хлористого железа при инициировании полимеризации стирола при тех же концентрациях ДАК и хлорного железа (см. выше) свидетельствует о том, что скорость взаимодействия хлорного железа с диметилцианметильными радикалами ничтожно мала по сравнению со скоростью взаимодействия его с полистирольными радикалами в тех же условиях. Такое различие, несомненно, связано с различной активностью диметилцианметильных и полистирольных

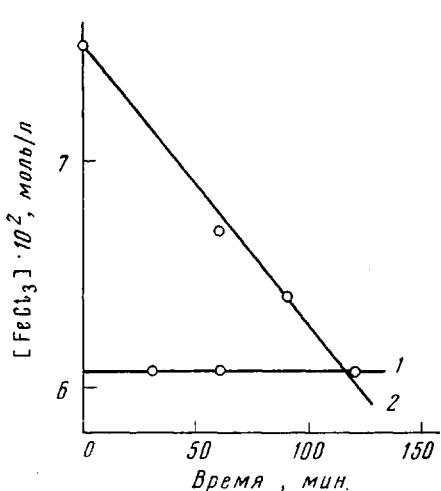


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость концентрации хлорного железа от времени реакции его с ДАК при  $70^\circ$  (1),  $90^\circ$  (2)

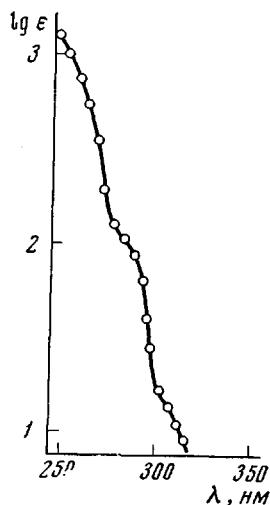


Рис. 2

Рис. 2. УФ-спектр поглощения продукта реакции инициирования стирола динитрилом азоизомасляной кислоты в присутствии хлорного железа

радикалов к молекуле хлорного железа. Это подтверждают также данные работы [2], в которой подчеркивается малая активность полиметакрилонитрильного радикала при реакции его с хлорным железом.

Низкая активность диметилцианметильного и полиметакрилонитрильного радикалов, по-видимому, связана со стерическим эффектом. Весьма малая скорость реакции диметилцианметильных радикалов с хлорным железом при  $70^\circ$  и значительная — полистирольных позволяет считать, что в реакции инициирования полимеризации стирола с хлорным железом участвуют только полистирольные радикалы. Следовательно, принятый метод определения скорости инициирования полимеризации является вполне надежным.

Выяснение схемы взаимодействия молекулы хлорного железа с полистирольными радикалами основывалось на том, что в случае прохождения этой реакции с выделением хлористого водорода (схема I), хлор должен находиться в реакционной смеси и может быть полностью оттитрован щелочью. Количество щелочи, пошедшее на титрование исходной и конечной пробы, в этом случае должно быть равным. Однако на титрование проб, отобранных после прохождения реакции, щелочи расходовалось существенно меньше, чем на титрование исходных. Это указывает на то, что реакция протекает с образованием алкилхлоридной группы за счет отрыва

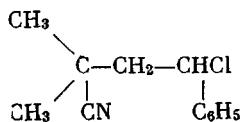
хлора молекулы хлорного железа растущим радикалом. Следовательно, подтверждается справедливость выводов автора работы [5] и можно говорить, что взаимодействие хлорного железа с полистирольным радикалом проходит по схеме II.

Для подтверждения правильности сделанного вывода, было проведено сопоставление значений скоростей этой реакции, полученных путем определения скорости образования хлористого железа и алкилхлоридной группировки. Как видно из данных по  $v$  и  $v_{Cl}$ , эти значения при одной и той же температуре реакции практически одинаковы, что указывает на фактическое отсутствие побочных реакций. Таким образом, можно считать доказанным, что при инициировании полимеризации стирола в присутствии хлорного железа одним растущим радикалом отрывается один атом хлора молекулы хлорного железа.

Еще одним подтверждением протекания реакции по схеме II и присутствия атома хлора в продукте реакции являются данные элементного и спектрофотометрического анализов. Как уже указывалось выше, элементный анализ показал значительное содержание хлора в полученном веществе — 15,4 %. Кроме того, УФ-спектр этого вещества (рис. 2) дает сплошное поглощение в диапазоне 250—325 нм. Известно [8], что алкилхлориды дают сплошное поглощение в области 250—270 нм; в этой же области поглощает и полистирол (260 нм). Однако интенсивность его поглощения значительно ниже, чем алкилхлоридной группы. Поэтому сплошной спектр алкилхлоридной группировки перекрывает характерное, но малоинтенсивное поглощение полистирола. Отсутствие характерного интенсивного поглощения в области 250 нм свидетельствует о том, что в исследуемом продукте нет двойных связей, сопряженных с ароматическим кольцом (стирильный радикал), постулируемых схемой реакции I.

ИК-спектр поглощения полученного продукта содержит характерные полосы, соответствующие колебаниям C—Cl — 700, циангруппы — 2240, группы  $(CH_3)_2C<$  — 1215 и бензольного кольца — 783 и  $1500\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, в продукт реакции, содержащий все указанные группы, при молекулярном весе 204 может входить не более одной молекулы стирола.

Как известно [9], первичный инициирующий диметилцианметильный радикал реагирует с молекулой стирола по  $\beta$ -углеродному атому винильной группы. При этом образуется  $\gamma$ -диметилциан- $\alpha$ -пропилбензольный радикал, который реагирует с молекулой хлорного железа с образованием  $\gamma$ -диметилциан- $\alpha$ -хлорпропилбензола. Структурная формула этого соединения имеет вид



Удовлетворительное совпадение значений молекулярного веса и содержания хлора, рассчитанных и полученных экспериментально (208 и 204, 17,3 и 15,4 % соответственно), подтверждает правильность приведенной выше формулы.

Выход продукта по инициатору составляет 69—74 % от теоретич.

Приведенные данные позволяют утверждать, что инициирование полимеризации стирола динитрилом азоизомасляной кислоты в присутствии хлорного железа идет путем присоединения первичных диметилцианметильных радикалов к стиролу по  $\beta$ -углеродному атому винильной группы с восстановлением хлорного железа до хлористого и присоединения атома хлора молекулы хлорного железа к  $\alpha$ -углеродному атому этой же винильной группы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньюон, Кинетика радикальной полимеризации, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 70.
  2. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., A239, 214, 1957.
  3. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Nature, 177, 999, 1956.
  4. E. Collinson, F. S. Dainton, J' S. Mc. Naughton, J. chim. phys. et phys-chim. biol., 52, 556, 1955.
  5. E. R. Entwistle, Trans. Faraday Soc., 56, 284, 1960.
  6. G. Betts, F. S. Dainton, K. I. Ivin, Trans. Faraday Soc., 58, 1203, 1962.
  7. А. В. Чернобай, Высокомолек. соед., А10, 1716, 1968.
  8. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 359.
  9. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. I, «Химия», 1965, стр. 206.
-