

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ТРЕТ-БУТИЛПЕРБЕНЗОАТОМ В ПРИСУТСТВИИ 2-ЭТИЛГЕКСАНОАТА НИКЕЛЯ(II)

В. И. ГАЛИБЕЙ

Кафедра физико-химии полимеров университета им. И. И. Мечникова, Одесса

И. ДРЕВЕНИ и И. А. АНДОР

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 2 марта 1981 г.)

Определены кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной трет-бутилпербензоатом в присутствии 2-этилгексаноата никеля(II). Определены средние степени полимеризации образующихся полистиролов. Показано возрастание скорости термического разложения перифира и скорости полимеризации стирола с увеличением концентрации соли.

Соли металлов переменной валентности находят применение в качестве активирующих добавок ряда химических процессов, протекающих по цепному механизму: окисления углеводов [1], полимеризации виниловых мономеров [2, 3], отверждения ненасыщенных полиэфиров [4—6], высыхании лакокрасочных покрытий [7, 8].

Окислительно-восстановительные инициирующие системы, содержащие соли металлов переменной валентности, достаточно широко изучались при полимеризации виниловых мономеров в эмульсии [9, 10]. В ряде работ [11, 12] показана возможность применения упомянутых окислительно-восстановительных инициирующих систем при полимеризации в гомогенных средах. Однако, широкое исследование окислительно-восстановительных систем, инициирующих процесс полимеризации в массе мономера или растворе, состоящих из органических перекисей и солей металлов, затруднено плохой растворимостью большинства органических солей металлов в мономере. Это обстоятельство не дает возможность изучать процесс в достаточно широком концентрационном интервале соли. Хорошо растворимые в органических средах натенаты металлов переменной валентности не являются индивидуальными соединениями, что затрудняет интерпретацию полученных данных.

В качестве перекисной компоненты окислительно-восстановительных систем: перекиси — соли металлов, наиболее детально исследованы персульфат калия, перекись бензоила и ряд гидроперекисей [2, 13]. В отличие от водных растворов, при полимеризации в массе катализ осуществляется не ионами, а молекулами солей металлов переменной валентности. Например, реакция между гидроперекисью и солью протекает с образованием свободного радикала

и новой полярной связи у металла (а не иона, как в водном растворе) [1]:  $\text{CoSt}_2 + \text{ROOH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{Co}(\text{OH})\text{St}_2$ . Приведенная реакция протекает медленнее, чем аналогичная реакция в водном растворе, но гораздо быстрее, чем термический распад гидроперекиси. В некоторых случаях разложению гидроперекиси предшествует образование комплекса соли металла с гидроперекисью, который затем распадается с образованием свободных радикалов (валентность металла при этом не изменяется).

Активирующая способность солей металлов — второй компоненты системы — определяется не только природой катиона, но и аниона и, естественно, свойствами применяемой перекиси [2, 14].

Трет-бутиловые перэфиры в иницирующих системах перекись — соль металла переменной валентности не исследованы.

Задачей данной работы является изучение кинетики полимеризации стирола в массе, иницируемой перэфиром — трет-бутилпербензоатом (ТВРВ) в присутствии добавки хорошо растворимой в мономере соли двухвалентного никеля 2-этилгексаноата ( $\text{Ni}(\text{II})\text{EH}$ ).

#### Методика исследования

Стирол применялся технический, который отмывали от ингибитора 10%-ным раствором щелочи, сушили над  $\text{CaCl}_2$  и подвергали четырехкратной перегонке в вакууме (остаточное давление  $2 \cdot 10^3$  Па, температура водяной бани 318—322 К) в атмосфере гелия. Последнюю перегонку проводили непосредственно перед проведением полимеризационных опытов. После очистки стирол имел следующие показатели:  $d_4^{20} = 0,9061$ ;  $n_D^{20} = 1,5463$ .

В качестве инициатора полимеризации использовали ТВРВ 97,5%-ной чистоты. Исходный толуольный раствор  $\text{Ni}(\text{II})\text{EH}$  содержал 10,5%-ов металла. Для приготовления растворов  $\text{Ni}(\text{II})\text{EH}$  в мономере, рассчитанное количество толуольного раствора соли переносили в колбу Кляйзена и растворитель испаряли в вакууме в инертной атмосфере при температуре водяной бани не выше 313—323 К. Оставшуюся соль растворили в рассчитанном количестве мономера.

Определение глубины полимеризации производили в dilatометрах расчет производили по формуле Догадкина [15]. Начальную скорость полимеризации ( $V_{\text{пол}}$ ) рассчитывали по тангенсу угла наклона кривой: глубина полимеризации — время.

Константы скорости иницирования ( $K_{\text{ин}}$ ) были рассчитаны по данным  $V_{\text{пол}}$  и значениям  $K_r \cdot K_o^{-0,5}$  по основному уравнению полимеризации [16], представленной в виде:

$$K_{\text{ин}} = \frac{K_o \cdot (V_{\text{пол}}^2 - V_{\text{терм}}^2)}{K_r^2 \cdot [M]^2 \cdot C_{\text{ин}}^{2x} \cdot C_d^{2y}}$$

где:  $V_{\text{пол}}$  и  $V_{\text{терм}}$  — скорость полимеризации и термополимеризации, соответственно, в  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$K_r$  — константа скорости роста цепи;

$K_o$  — константа скорости обрыва цепи;

$[M]$  — концентрация мономера;

- $C_{in}$  — концентрация инициатора (ТВРВ);  
 $C_d$  — концентрация добавки (Ni(II)ЕН);  
 $x$  и  $y$  — порядок скорости полимеризации по инициатору и добавке, соответственно.

*Экспериментальные данные и их обсуждение*

Для выяснения влияния добавки Ni(II)ЕН на термоустойчивость ТВРВ была проведена работа по определению скорости распада перэфира в толуоле в присутствии добавки (конц. Ni(II)ЕН =  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) и в ее отсутствии. В обоих случаях разложение ТВРВ протекает по первому порядку. Как показывают полученные экспериментальные результаты, приведенные в табл. I, введение Ni(II)ЕН приводит к возрастанию константы скорости разложения и к снижению энергии активации процесса.

*Таблица I*

*Константы скорости и энергии активации реакции разложения ТВРВ в толуоле при его исходной концентрации  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$*

Температура, К	Концентрация Ni(II)ЕН, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Константа разложения, $\text{s}^{-1}$	Энергия активации, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
383	0	$3,7 \cdot 10^{-5}$	
368	0	$5,8 \cdot 10^{-6}$	144
393	0,01	$3,2 \cdot 10^{-4}$	
383	0,01	$1,1 \cdot 10^{-4}$	127
368	0,01	$2,2 \cdot 10^{-5}$	

Проведена полимеризация стирола, инициированная ТВРВ постоянной концентрации ( $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) в присутствии Ni(II)ЕН. Как видно из рис. 1, введение Ni(II)ЕН и увеличение его концентрации в системе, приводит к увеличению скорости полимеризации. При этом, скорость полимеризации при концентрации Ni(II)ЕН равной  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  почти в 3 раза выше, чем в отсутствие добавки при той же концентрации инициатора.

На рис. 2 представлены данные по изменению скорости полимеризации в зависимости от концентрации ТВРВ в отсутствие и присутствии Ni(II)ЕН постоянной концентрации ( $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Видно, что введение Ni(II)ЕН приводит к увеличению скорости полимеризации во всем концентрационном интервале, скорость процесса закономерно увеличивается с ростом концентрации перэфира.

Как следует из представленных данных, скорость полимеризации стирола определяется как концентрацией ТВРВ, так и концентрацией Ni(II)ЕН.

Были определены порядки реакции по компонентам инициирующей системы — ТВРВ и Ni(II)ЕН, которые оказались равными 0,32 и 0,16, соответственно (см. рис. 3). Таким образом видно, что введение соли в полимеризационную систему снижает порядок реакции по инициатору.

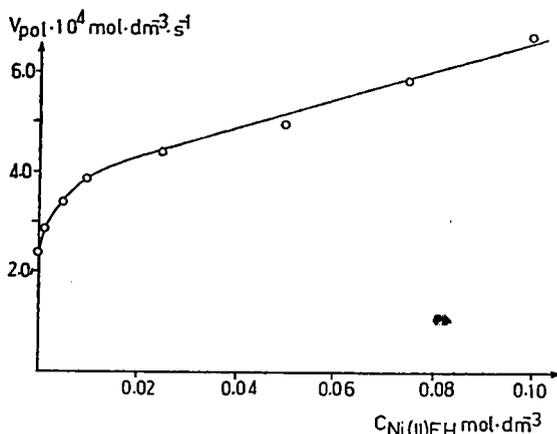


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации стирола, инициированной системой ТВРВ — Ni(II)Eh, от изменения концентрации добавки Ni(II)Eh.  $C_{ТВРВ} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $T = 368 \text{ K}$ .

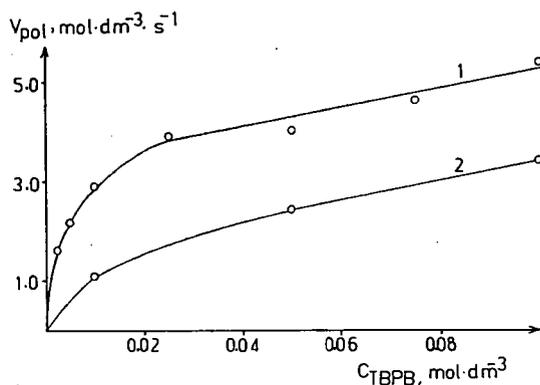


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации стирола, инициированной системой ТВРВ — Ni(II)Eh, от изменения концентрации инициатора ТВРВ:  $T = 368 \text{ K}$ , 1 —  $C_{Ni(II)Eh} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 2 — без добавки Ni(II)Eh.

В табл. II приведены численные значения скоростей полимеризации и иницирования, а также констант скоростей иницирования в зависимости от концентраций обоих компонентов инициирующей системы. Как следует из данных табл. II, увеличение концентрации Ni(II)Eh при постоянной концентрации ТВРВ в первой серии опытов, а также увеличение концентрации ТВРВ при постоянной концентрации Ni(II)Eh во второй серии, приводит к закономерному увеличению скоростей полимеризации и иницирования. Значения констант скоростей иницирования, рассчитанные из скоростей полимеризации и

Таблица II  
Кинетические параметры полимеризации стирола в массе, иницированной системой ТВРВ — Ni(II)ЕН при 368 К

Серия	Концентрация		$V_{pol} \cdot 10^4$ , mol · dm <sup>-3</sup> · s <sup>-1</sup>	$V_{in} \cdot 10^6$ mol · dm <sup>-3</sup> · s <sup>-1</sup>	$K_{in} \cdot 10^6$	$K_{in} \cdot 10^6$ (средн.)
	Ni(II)ЕН	ТВРВ				
I	0,1	0,05	6,7	2,4	3,4	2,7
	0,075	0,05	5,9	1,9	3,0	
	0,05	0,05	5,0	1,2	2,1	
	0,025	0,05	4,4	1,1	2,4	
	0,01	0,05	3,9	0,83	2,5	
	0,005	0,05	3,4	0,61	2,3	
	0,001	0,05	2,9	0,46	2,9	
	0	0,05	2,4	—	—	
II	0,01	0,1	5,4	1,58	3,0	3,1
	0,01	0,075	4,6	1,16	2,7	
	0,01	0,05	4,0	0,88	2,6	
	0,01	0,025	3,9	0,80	3,7	
	0,01	0,01	2,9	0,45	3,7	
	0,01	0,005	2,2	0,27	3,5	
	0,01	0,0025	1,6	0,14	2,8	

значений  $K_p \cdot K_o^{-0,5}$  для обеих серий опытов имеют удовлетворительную сходимость.

На рис. 4 представлены данные показывающие зависимость средней степени полимеризации стирола, определенную по характеристической вязкости растворов [17] от концентрации добавки Ni(II)ЕН. Из данных рисунка следует, что средняя степень полимеризации снижается в значительной мере только до эквивалентного соотношения Ni(II)ЕН — ТВРВ. Из сравнения данных

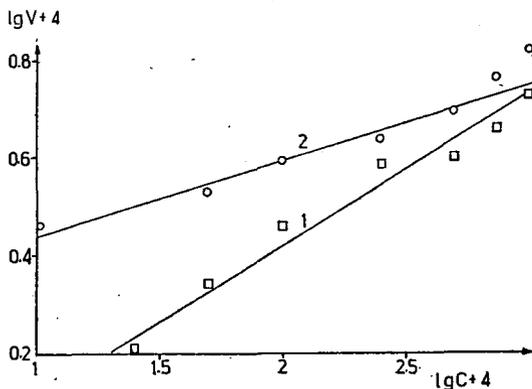


Рис. 3. Определение порядка реакции полимеризации стирола, иницированной системой ТВРВ — Ni(II)ЕН: 1 — по инициатору ТВРВ, 2 — по добавке Ni(II)ЕН.

табл. II и рис. 4 следует, что дальнейшее увеличение концентрации добавки соли, примерно в 2 раза больше влияет на возрастание скорости полимеризации, чем на уменьшение средней степени полимеризации.

Спектроскопическое исследование системы ТВРВ — Ni(II)ЕН при разных температурах и соотношениях компонентов указало на наличие взаимодействия между ними, однако, определение механизма происходящих процессов требует еще дальнейшего изучения.

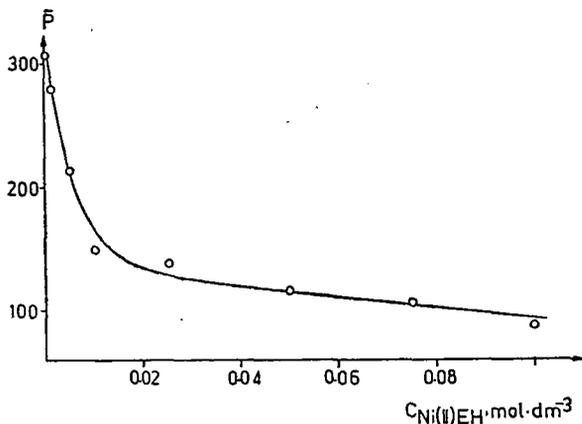


Рис. 4. Зависимость средней степени полимеризации полистиролов от концентрации добавки Ni(II)ЕН к ТВРВ.  $T = 368$  К,  $C_{ТВРВ} = 0,05$  mol·dm<sup>-3</sup>.

#### Литература

- [1] Эмануэль, Н. М., Е. Г. Денисов, З. К. Майзус: Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», Москва, 1965. ст. 203.
- [2] Долгопоск, Б. А., Е. И. Тинякова: Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», Москва, 1972.
- [3] Оудиан, Дж.: Основы химии полимеров, «Мир», Москва, 1974. ст. 175.
- [4] Бениг, Г. В.: Ненасыщенные полиэферы, строение и свойства, «Химия», Москва, 1968. ст. 66.
- [5] Берлин, А. А., Т. Я. Кефели, Г. В. Кор олев: Полиэфиракрилаты, «Наука», Москва, 1967. ст. 245.
- [6] Антоновский, В. Л.: Органические перекисные инициаторы, «Химия», Москва, 1972. ст. 389.
- [7] Богатырев, П. М., М. С. Чельцова, А. И. Плыплина, Н. А. Кушнарченко: Лакокрас. материалы, №3, 76 (1971).
- [8] Энциклопедия полимеров, т. 3, «Советская энциклопедия», Москва, 1977. ст. 404.
- [9] Wall, F. T., T. J. Swoboda: J. Am. Chem. Soc., 71, 919 (1949).
- [10] Kolthoff, I. M., A. I. Modalia: J. Polym. Sci., 6, 189, 209 (1951).
- [11] Kern, W.: Makromol. Chem., 1, 209 (1948).
- [12] Тинякова, Е. И., Б. А. Долгопоск, М. Б. Рабинович: Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 702.
- [13] Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», Москва, 1972. ст. 850.
- [14] Шлык, В. Г., Б. В. Ерофеев: Сб. научн. работ ИФОХ АН БССР, №8, 83 (1960).

- [15] Баландина, К., К. Березан, А. Добромыслова, Б. Догадкин: Изв. АН СССР, сер. хим. 423 (1936).
- [16] Багдасарьян, Х. С.: Теория радикальной полимеризации, «Наука», Москва, 1966. ст. 30.
- [17] Mayo, F., R. Gregg, M. Matheson: J. Am. Chem. Soc., 73, 1691 (1951).

KINETIC STUDY OF THE *TERT*-BUTYL BENZOATE-INITIATED  
POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF  
Ni(II)ETHYLHEXANOATE

*V. I. Galibej, I. Dreveni and J. A. Andor*

The authors determined the kinetic parameters of the polymerization of styrene, initiated by *tert.*-butyl benzoate (TBPB) in the presence of Ni(II)ethylhexanoate and measured the average degree of polymerization of the polystyrenes formed. It was shown that the rate of thermal decomposition of TBPB and the rate of polymerization of styrene increase with the increase of the concentration of the Ni(II) salt.