

УДК 66.095.26:678.746

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОНОГИДРОФТОРГЕКСАНОВОЙ  
КИСЛОТЫ В НИТРОМЕТАНЕ

*А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Бабушкина*

Нами впервые была изучена кинетика полимеризации стирола в блоке под влиянием моногидроперфторгексановой кислоты (ФГК) [1]. Однако известно, что ионизация карбоксилсодержащих соединений значительно ускоряется в присутствии растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью и это, по-видимому, является причиной увеличения скорости полимеризации стирола в некоторых полярных растворителях. Этот эффект обусловлен не только величиной диэлектрической проницаемости среды, как предполагалось ранее [2], но также зависит от поляризуемости молекул мономера и от сольватирующей способности растворителя по отношению к ионной паре. С целью выяснения подобного влияния растворителя, а также его химической природы была поставлена работа по изучению кинетики полимеризации стирола под действием ФГК в среде нитрометана при различных температурах, концентрациях катализатора и растворителя.

**Экспериментальная часть**

**Исходные вещества.** Стирол, катализатор и этилбензол очищали так же, как и в [1]. Нитрометан перед употреблением сушили  $\text{CaCl}_2$  и дважды перегоняли для удаления остатков воды, отбирая фракцию, кипящую при  $101^\circ$ ;  $n_{D}^{20}$  1,3819. Содержание в нем воды (по методу Фишера) — 0,027%.

Изучение кинетики полимеризации проводили в стеклянных дилатометрах. Растворы катализатора и стирола в нитрометане термостатировали в течение 25—30 мин., поддерживая температуру с точностью  $\pm 0,1^\circ$ , после чего их смешивали. За ходом полимеризации следили по изменению объема смеси во времени. Выход полимера определяли по формуле [3]:

$$U = \frac{\Delta v \cdot 100}{v_n \cdot K} \%,$$

где  $K$  — уменьшение объема системы при 100%-ном превращении мономера в полимер при температуре опыта.  $K$  определяли по формуле:

$$K = \frac{v_m - v_n}{v_m} = \frac{\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n}}{\frac{1}{d_m}} = 1 - \frac{d_m}{d_n}$$

Для нахождения  $K$  были определены значения плотностей мономера и полимера при разных температурах. Плотность мономера ( $d_4^{-10}$  0,9332,  $d_4^0$  0,9238,  $d_4^{20}$  0,9063) была рассчитана по [4], плотность полимера ( $d_4^{-10}$  1,0730,  $d_4^0$  1,0702,  $d_4^{20}$  1,0641) — по методике [5]. После завершения полимеризации полимер осаждали этанолом, переосаждали из толуола этанолом и сушили при  $30^\circ$  (10 мм). Молекулярные веса определяли по формуле [6]  $[\eta] = 167\ 000 \cdot M^{1.37}$ .

## Результаты исследования и их обсуждение

В работе определяли зависимость выхода полимера во времени от концентрации катализатора (рис. 1, а), мономера (рис. 1, б) и растворителя при  $-10$ ,  $0$  и  $20^\circ$ . Концентрация ФГК изменялась в пределах  $0,176$  до  $0,880$  моль/л.

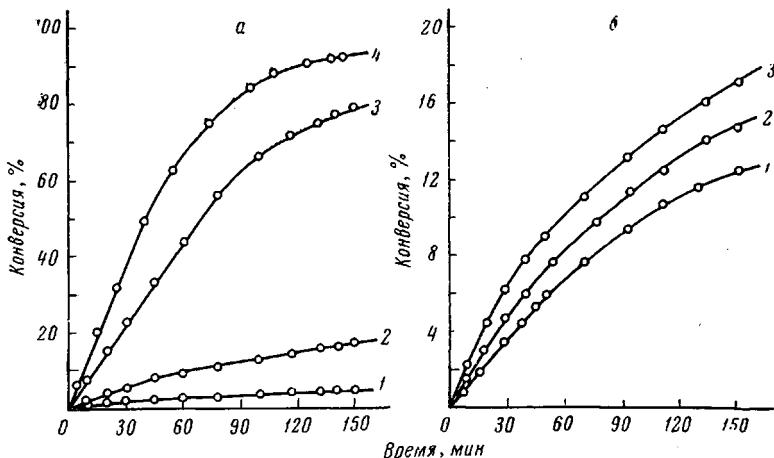


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от концентрации ФГК и стирола при  $20^\circ$  при концентрации нитрометана 50 вес.% к смеси стирола и ФГК:

а — концентрация катализатора (моль/л): 1 —  $0,176$ ; 2 —  $0,352$ ; 3 —  $0,616$ ; 4 —  $0,880$  при концентрации стирола  $5,85$  моль/л; б — концентрация стирола (моль/л): 1 —  $2,720$ ; 2 —  $3,270$ ; 3 —  $4,385$  при концентрации ФГК  $0,327$  моль/л

При переносе полученных данных в систему координат  $\lg v - \lg c_{\text{ин}}$  получен порядок реакции по катализатору, равный 1,9.

Концентрацию стирола изменили разбавлением этилбензолом в интервале  $2,720$ — $4,385$  моль/л. На основании аналогичной обработки полученных результатов (рис. 1, б) порядок реакции по мономеру оказался равным 2,1.

Соответственно были рассчитаны порядки реакции по катализатору и мономеру при  $-10$  и  $0^\circ$  и разных концентрациях нитрометана. Данные о порядках реакции в зависимости от температуры реакции и концентрации нитрометана представлены в табл. 1.

Приведенные на рис. 2 данные о скорости полимеризации стирола при  $-10$ ,  $0$  и  $20^\circ$  и соответствующие кинетические уравнения позволили рассчитать константы скорости полимеризации (табл. 2).

Из зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры (рис. 3) определены энергии активации, равные при  $[\text{CH}_3\text{NO}_2] = 20$  вес.%  $7,3$  ккал/моль,  $[\text{CH}_3\text{NO}_2] = 30$  вес.%  $8,0$  ккал/моль,

Рис. 2. Зависимость выхода полистирола от продолжительности полимеризации при концентрациях (моль/л):

ФГК 0,676, стирола 6,44 и нитрометана 2,96: 1 — 20, 2 — 0, 3 — 10°

$[\text{CH}_3\text{NO}_2] = 50$  вес.%  $9,14$  ккал/моль; в блоке  $E = 12,3$  ккал/моль [1].

Во всех опытах была замерена диэлектрическая проницаемость среды  $\epsilon$  (табл. 3).

Увеличение диэлектрической проницаемости реакционной смеси сильно повышает константу скорости реакции полимеризации и изменяет энергию активации по сравнению с полимеризацией в блоке. Зависимости

константы скорости и энергии активации от диэлектрической проницаемости среды с нитрометаном представлены на рис. 4 и 5.

Данные табл. 1 показывают, что изменение полярности среды влияет на кинетические зависимости, а именно на порядок реакции. В средах с

Таблица 1  
Порядок реакции по катализатору и мономеру (МН) при полимеризации стирола

Концентрация нитрометана вес. % от [ФГК + МН]	Порядок реакции по ФГК			Порядок реакции по стиролу		
	20°	0°	-10°	20°	0°	-10°
5	2,8	—	—	—	—	—
10	2,7	3,9	—	1,6	—	—
20	2,6	2,8	3,0	1,7	1,9	2,0
30	2,5	2,6	2,7	1,7	2,0	2,1
50	1,9	2,0	2,15	2,1	2,3	2,4
80	1,7	—	—	—	—	—

Таблица 2  
Константы скорости полимеризации стирола в присутствии ФГК

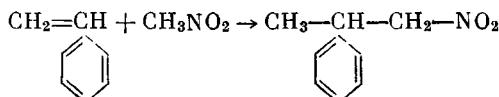
Температура, °C	Константа скорости · 10 <sup>4</sup> , л моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup> при концентрации CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (вес. %)			
	10	20	30	50
20	107,2	103,6	90,1	55,0
0	—	46,0	40,0	23,0
-10	—	23,7	21,8	9,7

Таблица 3  
Диэлектрическая проницаемость реакционной смеси в зависимости от концентрации нитрометана

Концентрация нитрометана, вес. % от МН+ФГК	Концентрация ФГК, вес. % от МН	$\epsilon$
—	20	2,8
5	20	3,9
10	20	4,9
20	20	6,7
30	20	9,4
50	20	14,8

высокой  $\epsilon$  образование активных центров, очевидно, происходит почти без участия мономера, что подтверждается сравнительно небольшим значением порядка реакции по мономеру.

Из табл. 1 и 3 видно, что с увеличением  $\epsilon$  среды порядок реакции по мономеру закономерно, хотя и в небольшой степени, растет. По-видимому, происходит присоединение нитрометана к стиролу в результате переноса протона:



Эта побочная реакция, с одной стороны, вызывает рост порядка реакции по мономеру, а с другой — уменьшает скорость основного процесса (табл. 1 и 2). Добавление нитрометана до 20% способствует увеличению скорости реакции вследствие того, что с ростом  $\epsilon$  среды возрастает авто-протолиз катализатора. Однако дальнейшее увеличение концентрации нитрометана, хотя и способствует росту  $\epsilon$  среды, приводит к уменьшению скорости реакции. В этом случае, видимо, проявляется специфическое действие нитрометана, от-

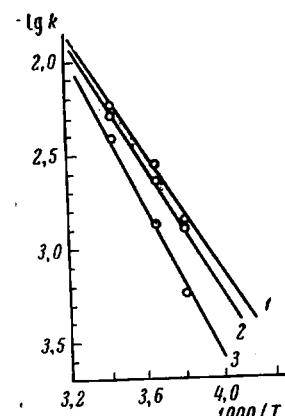
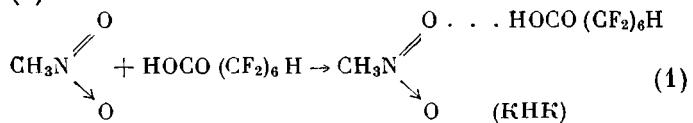


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости полимеризации стирола от температуры при концентрации (вес. %): 1 — 20, 2 — 30, 3 — 50

меченнное в литературе [7—10] и представляющее собой физическое взаимодействие с катализатором. Таким образом, с одной стороны, нитрометан способствует диссоциации катализатора, а с другой — образует с  $\text{H}^+$ -ионами довольно прочные комплексы донорноакцепторного типа, обладающие пониженной катализической активностью.

На то, что нитрометан в данной системе не является химически инертным веществом, указывает факт увеличения порядка реакции в блоке [1]. В нитрометане порядок реакции по ФГК тем больше, чем меньше нитрометана присутствует в системе. Объяснить это явление можно, если предположить образование стабильного некatalитического комплекса (КНК) нитрометан — катализатор по схеме (1):



Для перевода некаталитического комплекса в катализический (КАК) необходим дополнительный расход катализатора по схеме (2):

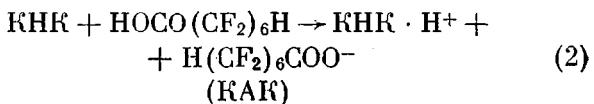


Рис. 4. Зависимость энергии активации полимеризации стирола в нитрометане от диэлектрической проницаемости среды

При этом порядок реакции по катализатору при наименьшем количестве нитрометана является наибольшим.

С повышением  $\epsilon$  среды порядок реакции по ФГК падает, так как при этом увеличивается константа диссоциации кислоты и, очевидно, подавляется возможность образования подобного некаталитического комплекса, и, следовательно, уменьшается расход кислоты на образование активного комплекса — порядок падает до 1,7 при  $[\text{CH}_3\text{NO}_2] = 80$  вес. %.

В случае полимеризации стирола в нитрометане, так же как и при полимеризации в блоке, наблюдается уменьшение порядка реакции по мономеру и катализатору с повышением температуры. Объяснение этому было дано в [1].

Что касается энергии активации, то она уменьшается от 12,3 [1] до 7,3 ккал/моль с увеличением  $\epsilon$  от 2,8 до 6,7, так как часть энергии расходуется на поляризацию двойной связи мономерса в переходном состоянии. С увеличением полярности среды эта энергия поляризации будет меньше и, следовательно, будет меньше и энергия активации. Однако при дальнейшем увеличении  $\epsilon$  от 9,4 до 14,8 энергия будет расти до 8,0 и 9,14 ккал/моль, что можно объяснить уже специфическим влиянием нитрометана при его концентрации выше 20% в сфере реакции, о чем говорилось выше.

Установлено в [1] и подтверждено данной работой, что обрыв цепи происходит в результате рекомбинации растущего полимерного катиона с анионом кислоты с образованием ковалентной связи, а этот тип обрыва сильно зависит от полярности среды. С увеличением  $\epsilon$  среды усиливается диссоциация ионной пары и анионы кислоты уже не будут находиться в

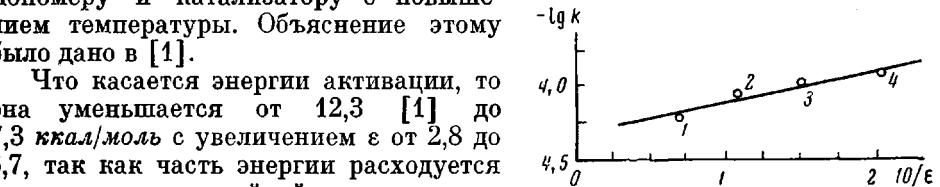


Рис. 5. Влияние диэлектрической проницаемости среды на скорость полимеризации стирола в присутствии ФГК при  $\epsilon$ , равном: 1 — 14,8; 2 — 9,4; 3 — 6,7; 4 — 4,9

Таблица 4

Зависимость молекулярного веса полистирола от  $\varepsilon$  среды и температуры реакции

Темпера- тура, °C	Концен- трация $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , вес. % от (МН+ФГК)	[ $\eta$ ]	Мол. вес	Темпера- тура, °C	Концен- трация $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , вес. % от (МН+ФГК)	[ $\eta$ ]	Мол. вес
20	20	0,15	12 420	—10	30	0,28	29 200
	30	0,18	15 940		50	0,30	32 080
	50	0,21	19 670		20	0,35	39 640
	80	0,22	20 980		30	0,36	41 200
0	10	0,21	19 680		50	0,37	42 780
	20	0,27	27 770				

непосредственной близости к полимерному катиону; вследствие этого обрыв растущей цепи будет происходить медленнее, а молекулярный вес будет возрастать (табл. 4).

### Выводы

1. Исследование кинетики полимеризации стирола под действием моногидроперфторгексановой кислоты показало, что порядки по мономеру и катализатору, скорость реакции и энергия активации сильно зависят от концентрации нитрометана и температуры реакции.

2. Установлено, что скорость обрыва растущего полимерного катиона уменьшается с повышением диэлектрической проницаемости среды и молекулярный вес полистирола увеличивается практически до 43 000, такое значение молекулярного веса ранее не было достигнуто при полимеризации стирола по катионному механизму.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
26 VII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

- А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Бабушкина, Ж. прикл. химии, 41, 1865, 1968.
- Д. С. Реррэг, Trans. Faraday Soc., 45, 404, 1949.
- В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 349.
- П. Вацулик. Химия мономеров, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 684.
- П. И. Воскресенский, Техника лабораторных работ, М., 1962, стр. 459, 466.
- J. J. Throssell, S. P. Sood, M. Izwark, V. Stannett, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1122, 1956.
- C. P. Brown, A. R. Mathieson, J. Chem. Soc., 1957, 3612.
- D. C. Pepper, P. I. Reilly, Proc. Chem. Soc., 1961, 200; J. Polymer Sci., 58, 639, 1962; Proc. Roy. Soc., 291, № 1424, 41, 1966.
- А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 1328, 1951.
- J. George, H. Wechsler, J. Polymer Sci., 6, 725, 1951.

### KINETICS OF STYRENE POLYMERIZATION CAUSED BY MONOHYDROPERFLUOROHEXANE ACID IN NITROMETHANE

A. F. Nikolaev, K. V. Belogorodskaya, E. M. Babushkina

### Summary

Kinetics of cationic styrene polymerization caused by monohydroperfluorohexane acid in nitromethane solution at different temperatures and concentrations have been studied. Variation of medium polarity effects kinetics, activation energy and molecular weight of the polymer.