

УДК 541.64 : 547.538.141 : 546

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ
ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ
ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ**

E. M. Духненко, Т. В. Таволожанская, В. В. Силантьев

В катионной полимеризации как скорость, так и степень полимеризации в значительной мере определяются условиями проведения процесса и полярностью среды. Влияние температуры, полярности среды, а также ее сольватирующей способности на молекулярный вес и выход образующегося полимера при полимеризации в присутствии протонных кислот было рассмотрено в [1—3]. Одним из возможных путей повышения скорости и степени полимеризации является стабилизация активных центров введением специальных добавок в реакционную среду. В качестве таких добавок могут применяться, например, сильные комплексообразователи.

В последние годы появились сообщения о каталитических системах, состоящих из протонных кислот и солей металлов, кислот и металлов и их производных [4—8].

Перспективность такого типа каталитических систем определяет необходимость детального изучения кинетических особенностей образования полистирола под влиянием трихлоруксусной кислоты (ТХУ) в присутствии добавок солей металлов. Нами изучена полимеризация стирола в дихлорэтане (ДХЭ) и нитрометане (НМ) в присутствии $Mn(OOCCH_3)_2$, $Cr(OOCCH_3)_3$, $Ni(OOCCH_3)_2$ и $Bi(OOCCH_3)_2$. Выбор этих солей обусловлен их полной растворимостью в реакционной смеси, что дает возможностьвести процесс гомогенно, и растворимостью в осадителе для полимера, что позволяет легко удалять соль из полимера.

Экспериментальная часть

Стирол и этилбензол очищали, сушили, перегоняли по методике [1]. Стирол: n_D^{25} 1,5439, чистота 99,8%, содержание воды 0,008%. Этилбензол: n_D^{20} 1,4959, содержание воды 0,011%.

НМ перед употреблением сушили $CaCl_2$ и дважды перегоняли для удаления остатков воды, отбирая фракцию, кипящую при 101°; n_D^{20} 1,3819. Содержание воды в нем (по методу Фишера) 0,027%.

ДХЭ очищали и перегоняли по методике [9]. Отбирали фракцию, кипящую при 83,4—83,5°, n_D^{20} 1,4472. Содержание воды не превышало 0,015%.

ТХУ марки х.ч. сушили под вакуумом и хранили над $CaCl_2$ в вакуум-эксикаторе. Используемая кислота имела кислотное число 342—344 мг КОН (теоретическое кислотное число 343 мг КОН), d_4^0 1,649; d_4^{20} 1,638; d_4^{30} 1,632. Содержание воды в кислоте — до 0,1%.

$Mn(OOCCH_3)_2$, $Ni(OOCCH_3)_2$, $Cr(OOCCH_3)_3$, $Bi(OOCCH_3)_2$ использовали марки х.ч., перед употреблением сушили в вакууме при 100—110°. Изучение кинетики полимеризации проводили дилатометрическим методом [2]. Для определения расхода катализатора в ходе полимеризации проводили титрование проб реакционной смеси. Пробы отбирали микропипеткой с точностью $\pm 0,01$ мл, разбавляли 20 мл бензола и титровали 0,01 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Полимер осаждали этанолом. Переосаждением из толуола в этанол полимер очищали от катализатора, а затем сушили при 25°. Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически в толуоле при 25° по формуле $[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} M^{0.69}$ [10].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а приведены кривые, характеризующие влияние добавок солей различных металлов на выход полимера при 30°. Видно, что скорость полимеризации значительно возрастает не только с увеличением полярности среды, но особенно при введении в систему небольших добавок солей Mn^{2+} , Bi^{2+} , Ni^{2+} . Следует обратить внимание на то, что, начиная с определенных концентраций солей ($\approx 0,015$ г·моль/л), дальнейшее увеличение

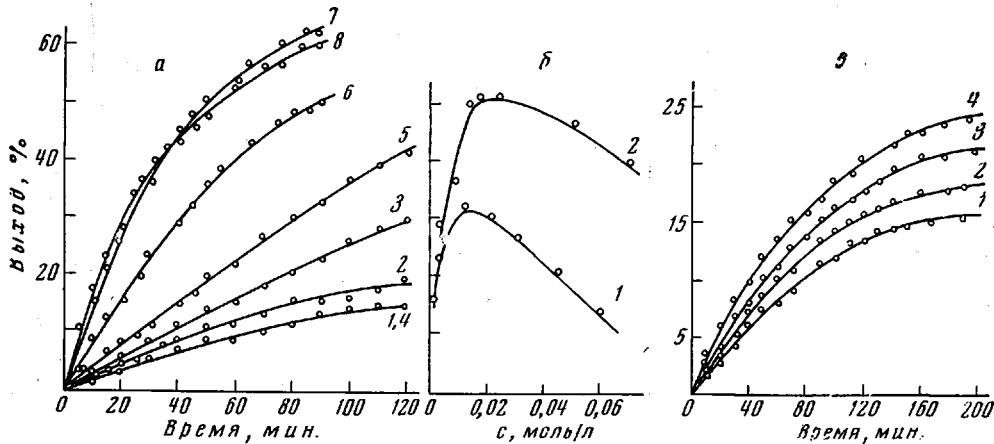


Рис. 1. Зависимость выхода полистирола при 30° от времени (а, в) и от концентрации соли за 150 мин. (б); $[M] = 5,85$ (а, б) и 4,3 моль/л (в):

а — в среде ДХЭ при $[ДХЭ] = 3,94$ и $[ТХУ] = 2,1$ моль/л (1—3) и в среде НМ при $[НМ] = 4,2$ и $[ТХУ] = 1,12$ (4—7) и 2,53 моль/л (8); 1, 4, 8 — без добавки соли; 2 — $Cr(OOCCH_3)_3$; 3, 7 — $Mn(OOCCH_3)_2$; 5 — $Ni(OOCCH_3)_2$; 6 — $Bi(OOCCH_3)_2$; концентрации солей: 0,08 (2, 3); 0,012 (5—7); 6 — 1 — в НМ с добавкой $Ni(OOCCH_3)_2$, при $[ТХУ] = 1,38$ моль/л; 2 — в ДХЭ с добавкой $Mn(OOCCH_3)_2$ при $[ТХУ] = 2,1$ моль/л; в — в ДХЭ = 4,0 моль/л; $[ТХУ]$, моль/л: 1 — 1,93; 2 — 2,26; 3 — 2,50; 4 — 2,70

ее в системе не только не ускоряет, а, наоборот, начинает ингибировать процесс полимеризации (рис. 1, б). Кинетический порядок реакции по кислоте определяли из зависимости выхода полистирола от времени при изменении концентрации ТХУ от 1,9 до 2,7 г·моль/л. На рис. 1, в приведены соответствующие кривые, полученные при 30° в случае полимеризации стирола в среде ДХЭ — достаточно полярного растворителя. Видно, что скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации ТХУ. Из логарифмической зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации кислоты нашли порядок реакции по кислоте, который оказался равным 2,0. Постоянство концентраций остальных компонентов поддерживали добавлением соответствующих количеств этилбензола, диэлектрическая проницаемость которого близка к диэлектрической проницаемости стирола. Порядок реакции по мономеру равен 1,8. Второй порядок реакции по кислоте, а часто и гораздо больший, указывает на то, что не все молекулы кислоты участвуют в образовании активных центров, поскольку катализически активной является лишь мономерная форма кислоты [11]. Для уточнения порядка реакции по кислоте провели титрование проб реакционной смеси в ходе реакции. Данные титрования представлены на рис. 2.

Кислота участвует в двух элементарных актах — инициировании и обрыве цепи. Количество израсходованной кислоты характеризует активную

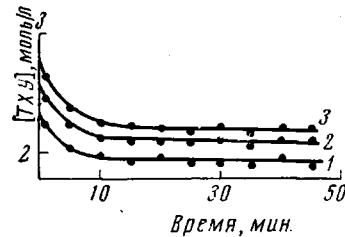
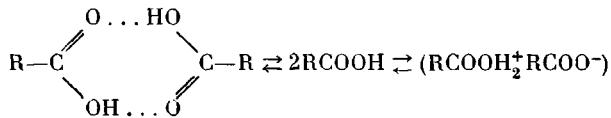


Рис. 2. Изменение концентрации ТХУ в ходе полимеризации при 30° при $[ДХЭ] = 4,0$ и $[M] = 4,3$ моль/л; $[ТХУ]$, моль/л: 1 — 2,26; 2 — 2,50; 3 — 2,70

часть кислоты, участвующую в стадии инициирования. На рис. 2 видно, что расход кислоты, а следовательно, и концентрация активных центров возрастает с увеличением начальной концентрации ТХУ. Кинетический порядок реакции полимеризации по ТХУ равен единице. Следовательно, в данном случае из двух молекул кислоты, участвующих в образовании активного центра, только одна начинает цепь, а другая, по-видимому, сольватирует ионную пару, так как кислота значительно более полярна, чем остальные компоненты реакционной смеси. При введении в реакционную систему сокаталитических добавок порядок реакции по кислоте уменьшается и становится равным 1,4, скорость реакции и выход полимера при этом растут (рис. 1, а). Таким образом, применение солей дает возможность снизить начальную концентрацию кислоты более чем в 2 раза для достижения той же скорости полимеризации (рис. 1, а, кривые 7 и 8). Для объяснения ускоряющего влияния соли на процесс полимеризации мы сделали предположение о возможности донорно-акцепторного взаимодействия аниона кислоты с металлом соли. Возникновение такой, хотя и слабой, координационной связи выводит анион кислоты из сферы взаимодействия с катионом, что и приводит, по-видимому, к смещению равновесия диссоциации кислоты в сторону образования ионных пар



Таким образом, влияние соли при концентрации не более 0,015 моль/л, по-видимому, сводится главным образом к увеличению ионизации кислоты.

Порядок реакции по соли 0,6 (при концентрациях соли в интервале 0,003—0,01 моль/л). Полученные кинетические уравнения могут быть записаны следующим образом ([M] — концентрация мономера):

$$v = k[c]^{1.9}[M]^{1.8} \text{ — без сокаталитатора} \quad (1)$$

$$v = k[c]^{1.0}[M]^{1.8} \text{ (с учетом только активной части кислоты)} \quad (2)$$

$$v = k[c]^{1.4}[M]^{2.0}[\text{Mn}]^{0.6} \text{ с сокаталитатором} \quad (3)$$

Определение зависимости выхода полистирола во времени от концентрации катализатора, мономера и ацетата марганца при 30,0 и -20° в среде НМ и обработка полученных результатов, как описано выше, позволяет написать кинетические уравнения реакции без сокаталитатора

$$v = k[c]^{2.8}[M]^{2.0} \text{ (при } 30^\circ) \quad (4)$$

$$v = k[c]^{2.4}[M]^{3.5} \text{ (при } 0^\circ) \quad (5)$$

$$v = k[c]^{2.0}[M]^{4.2} \text{ (при } -20^\circ) \quad (6)$$

и в присутствии сокаталитатора

$$v = k[c]^{2.5}[M]^{3.0}[\text{Mn}]^{0.5} \text{ (при } 30^\circ) \quad (7)$$

$$v = k[c]^{2.0}[M]^{4.3}[\text{Mn}]^{0.5} \text{ (при } 0^\circ) \quad (8)$$

$$v = k[c]^{1.8}[M]^{5.0}[\text{Mn}]^{0.5} \text{ (при } -20^\circ) \quad (9)$$

При использовании в качестве сокаталитатора ацетата никеля кинетическое уравнение при 30° в среде НМ имеет вид, аналогичный уравнению (7).

В приведенных уравнениях обращают на себя внимание более высокие по абсолютной величине порядки реакции по мономеру и кислоте, чем при полимеризации в среде ДХЭ. В этом случае, как и в ранее описанных [2], проявляется специфическое действие НМ, способного участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с компонентами системы.

Брутто-константы скорости ($k \cdot 10^7$) реакции полимеризации стирола в присутствии ТХУ без соли равны 31,6; 2,24 и $0,355 \text{ л/моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при $30,0$ и -20° соответственно, а в присутствии $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$ — 63,0; 7,95; $1,58 \text{ л/моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при тех же температурах. Рассчитанная из экспери-

ментальных данных энергия активации E реакции полимеризации стирола без добавки соли составляет $13,7 \pm 0,1$ ккал/моль. Введение в систему $Mn(OOCCH_3)_2$ снижает энергию активации до $10,9 \pm 0,1$ ккал/моль. Это, по-видимому, связано с уменьшением $E_{\text{ин}}$ и увеличением E_0 вследствие донорно-акцепторного взаимодействия металла переменной валентности с анионом кислоты. Последнее, с одной стороны, способствует ионизации кислоты, а следовательно, уменьшению $E_{\text{ин}}$, с другой — стабилизации аниона кислоты, обрывающего цепь, повышая этим E_0 . Результирующая энергия активации уменьшается, так как

$$E = E_{\text{ин}} + E_p - E_0$$

Зависимость молекулярного веса полистирола от состава реакционной смеси (полимеризация при -20° в НМ при $[ТХУ] = 1,38$ моль/л) приведена ниже.

| | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|-----|
| $[Mn(OOCCH_3)_2] \cdot 10^{-3}$, моль/л | 0,20 | 0,50 | 1,50 | 1,80 | 2,60 | — |
| $M \cdot 10^{-2}$ | 323 | 357 | 542 | 529 | 310 | 250 |

Видно, что небольшие добавки соли значительно повышают молекулярный вес полистирола. Однако дальнейшее увеличение концентрации соли приводит к снижению молекулярного веса, что, видимо, связано с ростом числа активных центров вследствие повышения степени ионизации кислоты.

Выводы

Исследована полимеризация стирола в присутствии трихлоруксусной кислоты и ацетатов Mn^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{2+} и Cr^{3+} .

На основании экспериментальных данных высказано предположение, что использование в качестве сокатализатора солей металлов переменной валентности способствует ионизации кислоты и стабилизации аниона кислоты, обрывающего цепь, вследствие чего возрастает скорость реакции и молекулярный вес полистирола.

Краснодарский политехнический институт

Поступила в редакцию
41 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Бабушкина, Ж. прикл. химии, 41, 1865, 1968.
2. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Бабушкина, Высокомолек. соед., А10, 1861, 1968.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Духненко, А. В. Попова, А. Ф. Каракаш, Высокомолек. соед., Б12, 24, 1970.
4. S. Okamura, T. Higashimura, T. Watanabe, Makromolek. Chem., 50, 137, 1961.
5. Норо Кэн, Такита Хироши, Яп. пат. 19344, 1964.
6. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, А. П. Алимов, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1848.
7. В. А. Пономаренко, Н. Н. Хомутова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1153.
8. F. Dawans, Ph. Teysse, J. Polymer Sci., B7, 111, 1969.
9. А. Вайсбергер, Э. Проскаузэр, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 396.
10. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, Н. И. Твердохлебов, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 325.
11. И. В. Березин, К. Вадек, Н. Ф. Казанская, Докл. АН СССР, 144, 139, 162.

POLYMERIZATION OF STYRENE BY TRICHLOROACETIC ACID AND TRANSITION METALS SALTS

E. M. Dukhnenko, T. V. Tavolozhanskaya, V. V. Silant'ev

S um m a ry

The kinetics of styrene polymerization in the presence of trichloroacetic acid and Mn^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{2+} , Cr^{3+} acetates has been studied. It is suggested that the salts increase the ionization degree of the acid and stabilize the acid anion terminating the growing chain, which results in increase in the reaction rate and molecular weight of polystyrene and in decrease in the activation energy of the process.