ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVIII 1976 № 1

УДК 541.64 : 547.538.141

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И АЦЕТАТА НИКЕЛЯ

*К. В. Белогородская, В. Н. Соколов, Т. О. Колосова, В. Д. Румянцев, А. Ф. Николаев*

Изучение закономерностей полимеризации стирола в массе под влиянием комплекса трифторуксусная кислота (ТФУК) – ацетат никеля показало его высокую эффективность при определенном соотношении компонентов. Установлены основные кинетические уравнения скорости полимеризации стирола в массе при 0, 10 и 20° и рассчитана энергия активации процесса (15,9 *ккал/моль*). Показано, что ТФУК расходуется во время полимеризации и входит в состав ПС в виде сложноэфирной группы на конце цепи. Участие ее в обрыве цепи увеличивается с повышением температуры реакции, начальной концентрации кислоты и соли.

Известно, что перфторкарбоновые кислоты являются энергичными катализаторами ионной полимеризации стирола [1–3], однако процесс начинается только в том случае, если кислота находится в ионизированном состоянии. Схема процесса описывается уравнением [2, 3]

$$n\,CH_2{=}CH(C_6H_5) \xrightarrow{CF_3(CF_2)_mCOOH} CH_3{-}CH(C_6H_5){-}(CH_2{-}CH(C_6H_5){-})_{n-1}{-}OCO(CF_2)_m{-}CF_3,$$

где $n$=70–400, $m$=0–6.

Образующийся ПС имеет молекулярную массу $(5-25)\cdot10^3$. Для обеспечения высоких скоростей процесса и выхода требуется вводить большое количество катализатора. Нами было замечено, что добавка некоторых солей металлов к трифторуксусной кислоте (ТФУК) приводит к заметному ускорению процесса и увеличению молекулярной массы ПС. В настоящей работе представлены кинетические закономерности гомогенной полимеризации стирола (Ст) в массе под влиянием ТФУК и растворимого в ней ацетата никеля.

Стирол очищали по методике [4]; $n_D^{20}$ 1,5462; $d_4^{20}$ 0,9065. Этилбензол сушили над безводным сульфатом магния и дважды перегоняли. Отбирали фракцию с т. кип. 136,0–136,2°, $n_D^{20}$ 1,4559; $d_4^{20}$ 0,8669. ТФУК марки ч.д.а. дважды перегоняли и отбирали фракцию с т. кип. 72–72,5°, $n_D^{20}$ 1,2848, $d_4^{20}$ 1,4892. Ацетат никеля марки х.ч. перед употреблением перекристаллизовывали и сушили при 60°/10 *тор* до постоянного веса.

Найдено, %: C 27,4; H 4,0, N 32,8. $C_4H_6O_4Ni$. Вычислено, %: C 27,2, H 3,4, Ni 33,2.

Полимеризацию стирола изучали дилатометрическим и гравиметрическим (в ампулах) методами. Расхождения в результатах опытов не превышали ±2%. Для определения расхода кислоты в ходе полимеризации реакцию проводили в трехгорлой колбе, установленной в водяном термостате. К катализатору (ТФУК с растворенным в ней ацетатом никеля) добавляли стирол. После смешения компонентов реакция начинается мгновенно. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, растворяли их в 20 *мл* толуола и титровали 0,01 н. спиртовым раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

Определение вязкости растворов ПС в толуоле проводили в вискозиметре Уббелоде при 25°. Для расчета молекулярной массы использовали формулу [5]: $(\eta) = 1{,}7\cdot10^{-4}\,M^{0{,}69}$. Электропроводность растворов измеряли в ячейке с плоскопараллельными платиновыми электродами на тераомметре постоянного тока типа Е-6-10 (постоянная ячейка 0,51 $см^{-1}$). В ячейку заливали 10 *мл* растворителя и после термостатирования добавляли кислоту или раствор соли в кислоте. Во всех случаях электропроводность была достаточно низкой, что исключало поляризацию электродов.

При изменении концентрации ацетата никеля в смеси с ТФУК в пределах $(0{,}3-15)\cdot10^{-3}$ *моль/л* было обнаружено, что при содержании соли до $2\cdot10^{-3}$ *моль/л* наблюдается резкое увеличение конверсии стирола (за 3 мин.), переходящей через максимум при мольном соотношении ТФУК: $:Ni(OCOCH_3)_2=150$. Дальнейшее увеличение концентрации соли приводит к снижению выхода полистирола и полному прекращению процесса при отношении ТФУК : $Ni(OCOCH_3)_2 \leqslant 25$ (рис. 1, кривая *1*).

Характеристическая вязкость ПС (рис. 1, кривая *2*) вначале возрастает, а затем по мере увеличения концентрации ацетата никеля уменьшается. Изменение электропроводности инициирующей системы в этилбензоле (заменитель стирола) хорошо согласуется с изменением скорости поли-

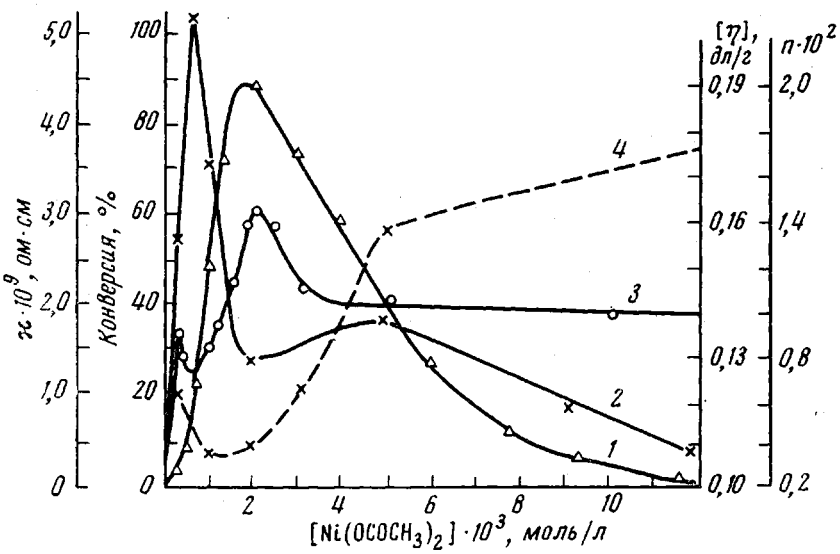


Рис. 1. Зависимость конверсии (*1*), [η] (*2*), радиоактивности *n* (*4*) образцов ПС и электропроводности $\varkappa$ системы ТФУК – этилбензол (*3*) от концентрации ацетата никеля

Концентрация, *моль/л*: стирол — 8,44; ТФУК — 0,31; 20°, время — 3 мин.

меризации (рис. 1, кривая *3*), что позволяет привлечь эти данные для объяснения механизма процесса. В отсутствие соли полимеризация стирола под действием ТФУК протекает с ничтожно малой скоростью, так как концентрация ТФУК составляет всего 4 вес.% стирола (0,31 *моль/л*), пороговая концентрация ТФУК, необходимая для начала заметной полимеризации стирола в массе, $\geqslant$0,35 *моль/л* [3].

Растворение ацетата никеля в ТФУК и добавление полученной каталитической системы к стиролу приводит к повышению удельной электропроводности системы и способствует образованию комплексов с повышенной реакционной способностью. Вследствие этого и наблюдается резкое увеличение конверсии стирола. Уменьшение скорости процесса при повышенном содержании соли, видимо, сверх оптимального количества и соответственно снижение электропроводности системы свидетельствуют об изменении природы комплексов и уменьшении концентрации активных центров, ответственных за реакцию полимеризации. Нами было замечено, что новые комплексы (менее активные) обладают пониженной растворимостью в стироле и этилбензоле, что способствует их выпадению из раствора.

Взаимодействие ТФУК и ацетата никеля подтверждается данными УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии. На ИК-спектрах ТФУК и ацетата никеля в $CCl_4$ при увеличении концентрации ацетата никеля появляется по-

лоса поглощения 1765 $см^{-1}$, соответствующая карбонильной группе уксусной кислоты. Вытеснение уксусной кислоты из ацетата никеля более сильной ТФУК помимо простой обменной реакции

$$Ni(OCOCH_3)_2+2CF_3COOH \rightleftharpoons Ni(OCOCF_3)_2+2CH_3COOH$$

может происходить в результате комплексообразования, например

$$Ni(OCOCH_3)_2+8CF_3COOH \rightleftharpoons [Ni(CF_3COOH)_6]^{2+}(OCOCF_3)_2+2CH_3COOH.$$

Однако данная реакция не является единственно возможной. Вполне вероятно протекание и других реакций комплексообразования.

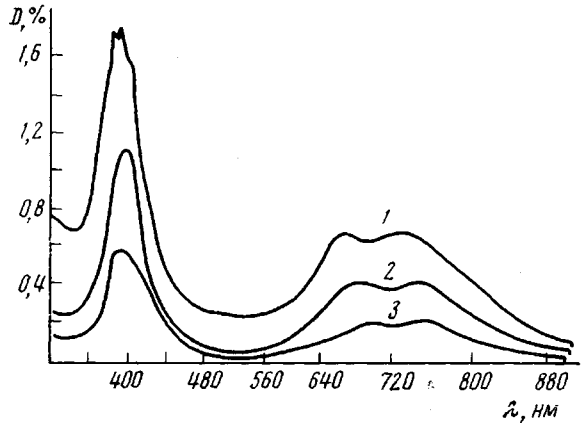


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ацетата никеля в воде (1 : 100) (*1*) и в смеси с ТФУК в соотношении 1 : 50 (*2*) и 1 : 100 (*3*)

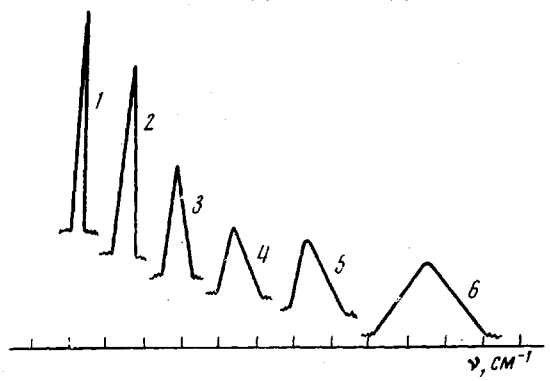


Рис. 3. Спектры ЯМР ТФУК (*1*) и систем ТФУК – ацетат никеля в этилбензоле при соотношении компонентов 1000 (*2*), 500 (*3*), 200 (*4*), 100 (*5*) и 50 (*6*). Развертка 5 *гц/см*, [ТФУК]=0,358 *моль/л*, 20°

Возникающий комплекс имеет октаэдрическое строение, подобно строению комплекса ацетата никеля в воде [6]. Об этом свидетельствуют электронные спектры поглощения комплекса ацетата никеля с ТФУК и ацетата никеля с водой, представленные на рис. 2. Отличие очень небольшое — полосы поглощения несколько сдвинуты в сторону больших длин волн (400, 670 и 732 *нм*). Это позволяет предположить образование из ТФУК и ацетата никеля октаэдрического комплекса никеля (II), имеющего 6 лигандов во внутренней сфере. Увеличение концентрации ацетата никеля в 2 раза (50:1 и 100:1) приводит к повышению интенсивности полос поглощения также в ~2 раза. Это свидетельствует о том, что концентрация комплекса пропорциональна концентрации ацетата никеля. Энергия диссоциации комплекса в этилбензоле составляет 7 *ккал/моль*.

Возможность образования комплекса между ТФУК и ацетатом никеля подтверждается также методом ЯМР. Спектр ЯМР-$F^{19}$ раствора чистой ТФУК в этилбензоле представляет собой узкий синглет со сдвигом по отношению к $C_6H_6$. Добавление ацетата никеля приводит как к сдвигу синглета в слабое поле, так и к его уширению (рис. 3). Это также может свидетельствовать об образовании комплекса и об ускорении обмена мономер—димер в ТФУК. Значение константы скорости обмена, рассчитанной по формуле [7]

$$k=2\Pi P_a P_в(\delta\nu)^2(w'-w'')^{-1}=1{,}6\cdot10^5\ сек^{-1},$$

указывает на очень большую скорость перехода из одного состояния в другое.

Дополнительные сведения о строении каталитического комплекса были получены при исследовании инициирующей системы методом электропро-

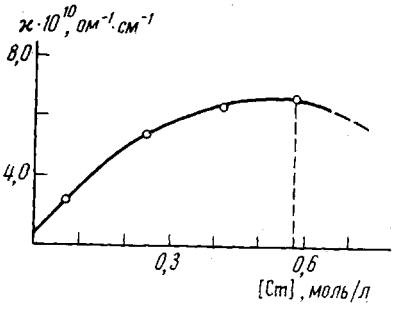


Рис. 4. Зависимость электропроводности инициирующей системы ТФУК – ацетат никеля в этилбензоле от содержания добавленного стирола при [ТФУК]=0,29 и [$Ni\cdot(OCOCH_3)_2$]=$2\cdot10^{-3}$ *моль/л*, 20°

водности. Порционное введение стирола в раствор ТФУК и ацетата никеля в этилбензоле вызывает ступенчатое скачкообразное увеличение электропроводности, которая затем практически остается постоянной до добавления следующей порции мономера. Величина скачка зависит от температуры и концентрации ацетата никеля. Особенность этого явления заключается в том, что добавление стирола вызывает скачок электропроводности лишь при введении его до определенной концентрации (рис. 4, пунктирная прямая) в системе (0,58 *моль/л*, что соответствует отношению стирол: : ТФУК=2). Этот факт позволяет твердо утверждать, что стирол входит в состав активного центра и способствует его переходу в ионную форму.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать предположение о том, что активным центром при полимеризации стирола в присутствии ТФУК и ацетата никеля является комплекс соли никеля с трифторуксусной кислотой и стиролом.

Реакция полимеризации стирола характеризуется ограниченным выходом ПС во времени, зависящем от начальной концентрации кислоты, соли, стирола и температуры. Начальная скорость полимеризации при 20, 10 и 0° описывается соответствующими уравнениями

$$v_{20}=k[M]^{1,7}[ТФУК]^{3,0}[Ni(OCOCH_3)_2]^{1,0}$$
$$v_{10}=k[M]^{2,7}[ТФУК]^{2,8}[Ni(OCOCH_3)_2]^{1,0}$$
$$v_0=k[M]^{3,1}[ТФУК]^{2,0}[Ni(OCOCH_3)_2]^{1,0}$$

По мере образования полимера концентрация ТФУК уменьшается, что вновь подтверждает ранее установленный факт о расходе кислоты, и тем быстрее, чем выше температура реакции и больше концентрация ацетата никеля в реакционной смеси (табл. 1).

Из данных по расходу кислоты в реакции полимеризации стирола в массе вычислены константы скорости расхода кислоты: $k^{20}_{расх}=17\cdot10^{-4}$, $k^{10}_{расх}=7{,}7\cdot10^{-4}$, $k^{0}_{расх}=3{,}7\cdot10^{-4}$ $сек^{-1}$. Общая энергия активации процесса полимеризации стирола составляет 15,9 *ккал/моль*.

Обрыв цепи, как и в случае использования только ТФУК [2], происходит вследствие рекомбинации растущего конца полимерной цепи с анионом кислоты и входит в состав ПС в виде сложноэфирной группы, что подтверждается расходом кислоты во время реакции. Кроме того, в реакции обрыва (передача цепи) также принимает участие и уксусная кислота, находящаяся в малодиссоциированном состоянии. Это подтверждается определением содержания $^{14}C$ ацетатных групп в ПС методом «меченого» ацетата никеля (рис. 1, кривая *4*). Содержание меток в полимере зависит

Таблица 1

**Расход ТФУК в зависимости от начальной концентрации кислоты, ацетата никеля и температуры в реакции полимеризации стирола в массе**

| $[ТФУК]_0$, *моль/л* | $[Ni(OCOCH_3)_2]_0 \cdot 10^3$, *моль/л* | Расход кислоты, % от $[ТФУК]_0$ при температуре, °С | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 10 | 0 |
| 0,273 | 0,5 | 21,5 | 17,5 | 15,7 |
| 0,310 | 0,5 | 22,6 | – | 19,0 |
| 0,310 | 0,9 | 37,1 | – | – |
| 0,310 | 1,49 | 41,0 | – | – |
| 0,348 | 0,5 | – | 21,5 | – |
| 0,348 | 0,78 | – | 25,3 | – |
| 0,348 | 1,75 | – | 32,5 | – |
| 0,534 | 0,5 | 31,0 | – | 19,5 |
| 0,534 | 0,7 | – | – | 25,5 |
| 0,534 | 0,98 | – | – | 29,0 |

Таблица 2

**Молекулярная масса ПС, полученного при 0°**

| [ТФУК], *моль/л* | $[Ni(OCOCH_3)_2] \cdot 10^3$, *моль/л* | $[\eta]$, *дл/г* | $M \cdot 10^{-3}$ | [ТФУК], *моль/л* | $[Ni(OCOCH_3)_2] \cdot 10^3$, *моль/л* | $[\eta]$, *дл/г* | $M \cdot 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,385 | 0,5 | 0,23 | 39 | | | | |
| 0,534 | 0,5 | 0,22 | 31 | 0,534 | 0,736 | 0,22 | 33 |
| 0,749 | 0,5 | 0,19 | 25 | 0,534 | 1,14 | 0,13 | 15 |
| 0,534 | 0,41 | 0,20 | 28 | 0,757 | – | 0,05 | 3 |

от исходной концентрации ацетата никеля: максимальному содержанию ацетатных групп в полимере соответствует минимальная молекулярная масса.

Важной особенностью полимеризации стирола в присутствии системы ТФУК — ацетат никеля является возможность получения полимера со значительно большей молекулярной массой, чем под влиянием только одной ТФУК, даже при больших скоростях процесса. Величина молекулярной массы зависит от температуры и концентрации реагентов (табл. 2).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
8 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. J. Throssell, S. P. Sood, M. Szwarc, V. Stannett,* J. Amer. Chem. Soc., *72*, 1122, 1956.
2. *А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Духненко, Л. В. Попова, А. Ф. Каракаш,* Высокомолек. соед., *Б12*, 24, 1970.
3. *Е. М. Духненко,* Диссертация, 1968.
4. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс,* Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
5. *С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности полимеров, Изд-во АН КазССР, 1968.
6. *G. Maki,* J. Chem. Phys., *29*, 1129, 1958.
7. *A. Allerhard, H. S. Antowsky, J. Jones, R. A. Meinzer,* J. Amer. Chem. Soc., *88*, 3185, 1966.