

УДК 541.64 : 547.538.141

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

К. В. Белогородская, А. Ф. Николаев

Предложен механизм формирования активного центра при полимеризации стирола в присутствии фторкарбоновых кислот, включающий ионизацию кислоты под влиянием мономера до образования ионной пары. Степень разделения зарядов в ионной паре определяется концентрацией кислоты, участвующей в сольватации. Установлена необходимость определенной концентрации кислоты (пороговой) для образования активного центра, возбуждающего полимеризацию стирола.

Полимеризация стирола в присутствии трифторуксусной (ТФУК), моногидроперфторпеларгоновой (ВПК) и моногидроперфторгептановой (ФГК) кислот изучалась достаточно подробно [1–4]. Экспериментальные данные описываются сложными кинетическими уравнениями. Использование разных по природе растворителей (дихлорэтан (ДХЭ), этилбензол (ЭБ) и нитрометан (НМ)) позволило установить некоторые общие закономерности и указать на существенные различия в процессах полимеризации, однако вопрос о механизме инициирования и строении активного центра является нерешенным. Полученные в последнее время данные позволяют рассмотреть проведенные исследования по полимеризации мономеров в присутствии фторкарбоновых кислот на новой основе.

Очистка стирола и растворителей и методика эксперимента описаны в работе [2]. Начальные скорости полимеризации рассчитывали как в [5].

Кинетические уравнения реакций полимеризации стирола в присутствии фторкарбоновых кислот для широкого интервала концентраций кислот и растворителей могут быть представлены в общем виде следующим уравнением:

$$w = k(M)^n(c)^m,$$

где n — кинетический порядок по мономеру, равный 2–3, m — кинетический порядок по кислоте, равный 1,5–2,5.

В пределы этих порядков укладываются все исследованные процессы.

Общие энергии активации процессов, найденные из зависимости начальных скоростей реакции от обратной температуры, лежат в области 9,6–5,4 ккал/моль.

Характер процессов полимеризации стирола значительно зависит от концентрации кислоты и растворителя, его специфических особенностей. Полимеризация стирола в массе имеет нестационарный характер с быстрым инициированием (рис. 1), значительное влияние при этом оказывает концентрация катализатора. Изменение скорости процессов во времени (рис. 2) имеет специфический характер в случае нитрометана. Полимеризации же в ДХЭ и ЭБ различаются лишь скоростью; характер изменения скорости во времени одинаков.

Полимеризация стирола в указанных растворителях формально характеризуется относительно медленным инициированием, что видно по из-

менению отношения конверсии к среднечисленной степени полимеризации $\Delta[M]/\bar{P}_n$ во времени (рис. 3). Однако реакция сопровождается интенсивной передачей на кислоту, что показано прямым определением остатка кислоты по элементному составу (содержание фтора) и подтверждено ИК-спектрами.

В этом случае полученные экспериментальные кривые (рис. 4) являются, по-видимому, следствием «вырождения» кривых, характерных для процессов с быстрым инициированием [6].

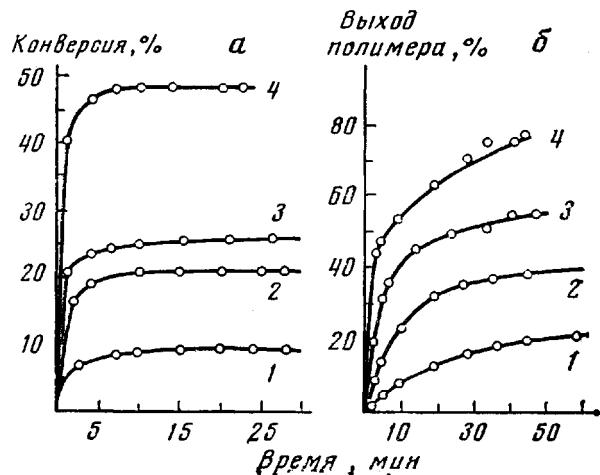


Рис. 1. Зависимость конверсии стирола от времени полимеризации в массе при 20 (а) и при 50° (б). [Стирол] = 8,2 (а), 7,65 моль/л (б):
а: [ТФУК] = 0,757 (1), 1,01 (2), 1,89 (3), 2,25 (4) моль/л; б: [ФГК] = 0,121 (1), 0,364 (2), 0,484 (3), 1,20 (4) моль/л

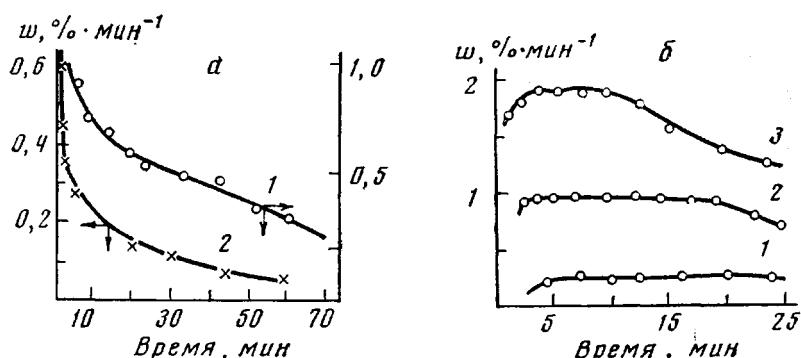


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола от времени при 20°:
а: 1 — в массе, [стирол] = 8,2, [ТФУК] = 0,757 моль/л, 2 — в ДХЭ, [стирол] = 4,75, [ТФУК] = 0,86, [ДХЭ] = 5,2 моль/л; б: в нитрометане, [стирол] = 5,7, [НМ] = 4,89, [ТФУК] = 0,448 (1), 0,835 (2), 1,04 моль/л (3)

Для всех процессов общим является довольно быстрое снижение концентрации активных центров во времени (гибель растущих цепей) (рис. 3). Именно поэтому во всех рассматриваемых случаях для достижения высокой конверсии необходимы значительные концентрации катализатора. Эти же явления наблюдаются и при полимеризации стирола в присутствии хлоруксусных кислот [7].

Вопросу о строении активного центра в реакции полимеризации не уделяется достаточного внимания, и все объяснение кинетики процесса строится на предположительном участии всех компонентов реакционной

среды в его образовании. Однако на примере влияния воды, вводимой в реакционную смесь, было показано, что компоненты в зависимости от характера растворителя могут и образовывать активный центр полимеризации и дезактивировать его. Так, при полимеризации в массе вода

выступает в роли сокатализатора и приводит к возрастанию скорости полимеризации. Положение максимума на кривой скорости (рис. 4, а, кривая 1) соответствует образованию комплекса ТФУК : $\text{H}_2\text{O} = 2 : 1$.

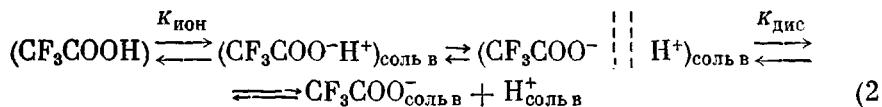
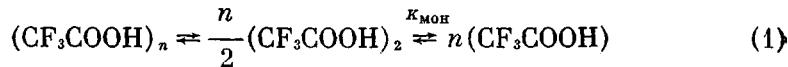
При полимеризации в ДХЭ и в НМ вода выше $\sim 0,05$ моль/л для ДХЭ и $\sim 0,1$ моль/л для НМ, так же как при полимеризации в массе с концентрацией H_2O выше указанного соотношения (ТФУК : $\text{H}_2\text{O} = 2 : 1$), приводят к резкому снижению скорости реакции, видимо, в связи с образованием малоактивного центра оксониевого типа (рис. 4).

Ранее в наших работах [8] была отмечена необходимость определенной минимальной концентрации

Рис. 3. Зависимость отношения $\Delta[M]/\bar{P}_n$ (1) для полимеризации стирола в присутствии ТФУК ([стирол] = 4,65, [ДХЭ] = 5,2, [ТФУК] = 0,65 моль/л) и $W/[M]$ (2) от времени

кислоты для начала полимеризации. В зависимости от строения кислоты и растворителя количество ее составляет 0,1—0,3 моль/л (рис. 5). При определении расхода кислоты во время реакции полимеризации установлено, что имеется минимальная концентрация кислоты, не входящая в реакцию и не вызывающая полимеризацию. Исходя из этого, можно заключить, что определенная концентрация кислоты необходима для образования активных центров реакции.

Считается общепризнанным, что активной в полимеризации является мономерная форма кислот [9]. С точки зрения сдвига равновесия в сторону мономерной формы и оцениваются различные добавки или растворители. Действительно, вода, НМ, ДХЭ должны сдвигать равновесие мономер — димер в сторону образования мономерной формы в отличие от CCl_4 (рис. 6). Процесс образования активного центра, однако, этим не определяется. Следует подробнее рассмотреть две стадии



На равновесие (1) (на $K_{\text{мок}}$) наиболее существенно должны влиять растворители или добавки с сильной сольватирующей способностью, при этом диэлектрическая проницаемость ϵ раствора играет меньшую роль. Именно поэтому даже малые добавки H_2O или НМ приводят к сдвигу равновесия в сторону мономерной формы с образованием молекулярных комплексов (НМ : ТФУК — 1 : 1 и 1 : 2; H_2O : ТФУК — 1 : 2) [10]. В растворе ДХЭ образуется сольватокомплекс, что также видно из данных ИК-спектров. Следует также учитывать влияние мономера, имеющего характер основания Льюиса, участвующего в донорно-акцепторном взаимодействии с кислотой с образованием сольватов. На основании этих представлений правомерно считать, что основная часть кислоты в условиях реакции находится в мономерной форме, либо сольватированной раство-

рителем и добавками других веществ (сольватокомплекс), либо в виде молекулярного комплекса с определенной стехиометрией.

Константы в уравнении (2) будут в большей мере определяться ϵ среды. Как показано Плешем [11], при таких условиях ($\epsilon=3-9$) роль свободных ионов ($K_{\text{дис}}$) очень мала и процесс определяется ионными парами, их степенью ионизации. При этом определенную роль играет и

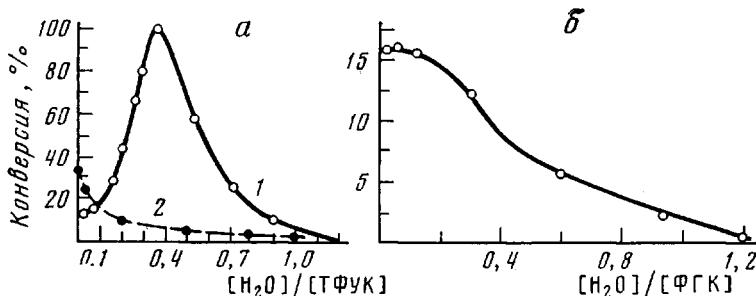


Рис. 4

Рис. 4. Влияние концентрации воды на скорости полимеризации стирола в присутствии ТФУК в массе (1) и в ДХЭ (2) (а) и ФГК в НМ (б):

а: [стирол]=7,6 (1), 4,65 (2), [ТФУК]=1,6 (1), 1,055 (2), [ДХЭ]=5,2 (2) моль/л; б: [стирол]=6,3, [НМ]=4,25, [ФГК]=0,689 моль/л. Конверсия за 5 (а) и за 20 мин. (б)

Рис. 5. Зависимость w/c от концентрации кислоты при 20°:

1 — [стирол]=5,7, [НМ]=4,85; 2 — [стирол]=4,65, [ДХЭ]=5,2 моль/л

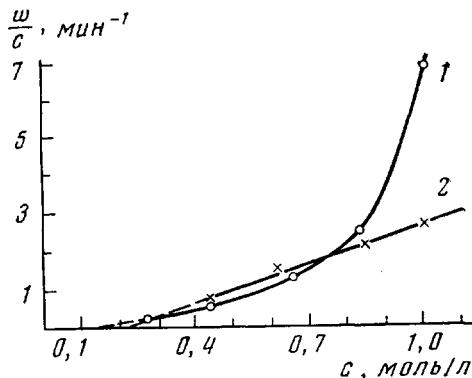


Рис. 5

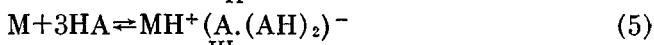
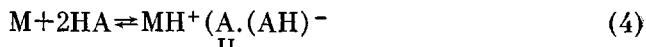
сама кислота. Известно [12], что сильные кислоты в нитрометане в присутствии оснований образуют ионные пары разной активности, что определяется концентрацией исходной кислоты. По аналогии с серной кислотой для ТФУК, растворенной в нитрометане, можно предположить, что в зависимости от концентрации кислоты будут наблюдаться следующие равновесия:

при концентрации кислоты меньше ~0,1 моль/л



где М — органическое основание, в нашем случае стирол; НА — молекула кислоты;

при концентрации выше ~0,1 моль/л



Активность ионных пар располагается в следующем порядке: I < II < III. Образование I, II или III определяется концентрационными факторами.

Имея данные только по поведению кислоты в НМ, можно утверждать, что роль процессов (3) — (5) в других растворителях и в мономере (в массе) будет еще более значительна.

На основании данных о свойствах используемых растворителей можно считать, что они инертны и не способны вызвать ионизацию кислоты. Стадия образования ионной пары определяется только реакционной способностью кислоты и нуклеофильностью (основностью) мономера. Растворитель при общей $\epsilon < 10$ влияет относительно мало. Его роль определяется сольватирующей способностью к уже образовавшимся полярным реакци-

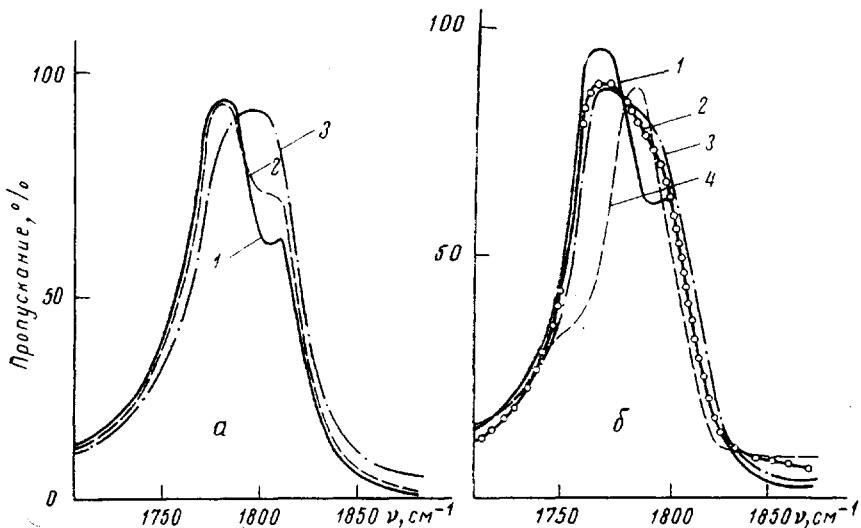


Рис. 6. ИК-спектры ТФУК, концентрация 0,01 моль/л:

а: 1 — ТФУК в CCl_4 , 2 — ТФУК в CCl_4 при добавлении 0,06 моль/л ДХЭ, 3 — ТФУК в ДХЭ;
б: 1 — ТФУК в CCl_4 , 2 — ТФУК : НМ = 1 : 1 (в молях) (в CCl_4), 3 — ТФУК : НМ = 1 : 2 (в молях) (в CCl_4), 4 — ТФУК в НМ

онным центрам (ионным парам). С повышением $\epsilon > 10$ растворитель определяет $K_{\text{дис}}$ ионной пары, что приводит к образованию новых активных центров — типа свободных ионов.

Исходя из этих представлений, высокие порядки по кислоте указывают на участие в образовании активного центра более, чем одной ее молекулы. Практически для возбуждения полимеризации стирола необходима концентрация кислоты, определяемая нами как пороговая. Фактически это то наименьшее необходимое количество кислоты, которое достаточно для формирования активных центров типа II или III в данной реакционной среде.

В полимеризации существенную роль играет характер растворителя. Дифференцирующее влияние НМ в отличие от инертных ДХЭ и ЭБ приводит к почти стационарному процессу (рис. 2, б). Стационарность при этом связана с отсутствием кинетического обрыва (стационарный процесс второго рода).

Стабилизация активного центра НМ не вызывает, однако, значительного повышения молекулярной массы (18 000—35 000). Это можно объяснить, если допустить, что происходит активная передача цепи на мономер. Отсутствие расхода кислоты при этом подтверждено прямым титрованием реакционной смеси.

Высказанные представления являются общими при образовании активных центров и в других процессах полимеризации, инициируемых карбоновыми кислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Throssel, S. P. Sood, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1122, 1956.
 2. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Духненко, Высокомолек. соед., A10, 1861, 1968.
 3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Бабушкина, Ж. прикл. химии, 41, 1815, 1968.
 4. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Духненко, Л. В. Попова, А. Ф. Каракаш, Высокомолек. соед., B12, 24, 1970.
 5. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Д. Румянцев, Высокомолек. соед., A16, 1980, 1974.
 6. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
 7. C. P. Brown, A. R. Mathieson, J. Chem. Soc., 1957, 3608.
 8. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Т. О. Колосова, Химия и химич. технологии, 15, 766, 1972.
 9. И. В. Березин, К. А. Вашек, Н. Ф. Казанская, Докл. АН СССР, 144, 139, 1962.
 10. J. Villepin, A. Lautie, M.-L. Josien, Ann. chimie, I, 305, 1966.
 11. P. H. Plesch, Advances Polymer Sci., 8, 137, 1971.
 12. И. Денеш, Титрование в неводных средах, «Мир», 1971.
-