

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 6

УДК 541(64+24):547.29

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТРИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАРГАНЦА

*Белогородская К. В., Таркова Е. М., Подосенова Н. Г.,
Будтов В. П., Николаев А. Ф.*

С целью выяснения природы растущих центров в полимеризации стирола, инициируемой новой каталитической системой трифторуксусная кислота — триацетилацетонат марганца, исследована взаимосвязь кинетики процесса с физико-химическими характеристиками реакции и молекулярно-массовым распределением образующегося полистирола.

В работах [1–3] было показано, что полимеризация стирола под влиянием каталитических систем, содержащих трифторуксусную кислоту (ТФУК) и соединение переходного металла, протекает по катионному механизму. Как правило, процесс характеризуется нестационарной кинетикой с быстрым инициированием и наличием кинетического обрыва цепи и приводит к образованию продуктов сравнительно невысокой молекулярной массы. Однако природа активных центров в данных полимеризационных системах, как и для большинства катионных систем вообще, остается нерешенной проблемой [4].

Известно, что изучение ММР полимеров в совокупности с кинетическими исследованиями позволяет получать информацию о механизме полимеризации. Это достаточно убедительно продемонстрировано рядом авторов при изучении полимеризации стирола в присутствии ацетилперхлората [5, 6] и хлорной кислоты [7]. В настоящей статье представлены результаты исследования молекулярно-массового распределения полистирола, синтезированного под влиянием каталитической системы из ТФУК и триацетилацетоната марганца (ТАМ), что позволило высказать предположение о природе активных центров.

Стирол и растворители, используемые в работе, очищали по известным методам [8, 9]. Чистоту контролировали хроматографически. ТАМ синтезировали по методу [10]. Элементный состав соответствовал расчетному. ММР полистирола изучали методом ГПХ на приборе GPS-501 фирмы «Water» в метилэтилкетоне при 25°. Скорость элюирования 1 мл/мин. Концентрация пробы 2 мг/мл. Анализ выполнен на четырех хроматографических колонках, заполненных стирогелем типа 10⁵, 10⁴, 10³, 10² Å. Калибровку колонок по молекулярным массам проводили с помощью узкодispersных образцов полистирола фирмы «Water» в интервале $M=2000\text{--}2\,000\,000$.

Калибровочная зависимость описывается уравнением

$$\lg M = 12,50 - 0,285 V,$$

где V — удерживаемый объем в счетах (1 счет — 5 мл). Расчеты моментов ММР различной степени усреднения производили на ЭВМ «Минск-32» по методике [11]. Измерения ММР выполняли на непересажденных образцах. Пик, соответствующий мономеру, идентифицирован серией специальных опытов.

Нормированные хроматограммы ММР полистирола, синтезированного в присутствии каталитической системы ТФУК — ТАМ (область мольных соотношений от 20 до 500) в массе и в дихлорэтане (ДХЭ), приведены

на рис. 1 и 2. Образующийся полимер имеет бимодальный характер распределения по молекулярным массам. Следовательно, полимеризация стирола в исследуемой системе осуществляется на реакционных центрах двух типов. Из рисунков видно, что положение максимумов кривых ММР

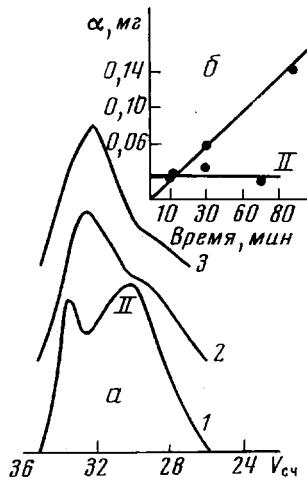


Рис. 1. ММР ПС, полученного в массе (а), и изменение доли выхода фракций в ходе реакции (б); I — низкомолекулярная фракция; II — высокомолекулярная фракция

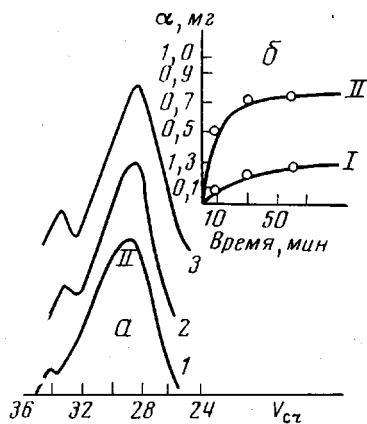


Рис. 2. ММР ПС, полученного в ДХЭ (а), и изменение доли выхода фракций в ходе реакции (б): I — низкомолекулярная фракция; II — высокомолекулярная фракция

сдвигается с увеличением степени конверсии в область более высоких значений ММ, что подтверждает нестационарный характер процесса полимеризации как в массе, так и в ДХЭ.

С учетом конверсии и навески исследуемого образца были оценены массовые доли низкомолекулярной (I) и высокомолекулярной (II) фрак-

Таблица 1

Влияние глубины превращения на ММР ПС при 20°
([ТФУК] = 0,25, [ТАМ] = 0,005 моль/л)

Среда	Конверсия, %	Фракция I		Фракция II	
		$M_{\text{HM}}^* \cdot 10^3$	α_{HM}^{**}	$M_{\text{BM}}^* \cdot 10^3$	α_{BM}^{**}
В массе	2	1,40	0,68	7,2	0,32
	4	1,90	0,86	8,8	0,14
	8	2,70	0,93	13,6	0,07
ДХЭ	2,8	1,25	0,43	15,7	0,87
	4,9	1,50	0,18	20,9	0,82
	8,0	1,70	0,29	23,6	0,71

* M_{HM} и M_{BM} — молекулярная масса, отвечающая максимуму кривой ММР для фракций I и II; ** α_{HM} , α_{BM} — массовая доля этих же фракций.

ций на разных степенях конверсии и построены зависимости изменения массы фракций I и II от времени полимеризации (рис. 1, б и 2, б). На основании анализа хроматограмм были также построены зависимости числа активных центров типа I и II от конверсии (рис. 3), что позволило судить об относительной активности реакционных центров, ответственных за рост цепи.

Расчет числа активных центров проводили по формуле $\alpha X / \bar{M}_n$, считая, что в первом приближении $\bar{M}_n = \bar{M}$ пика (табл. 1).

Из представленных на рис. 1–3 данных видно, что при полимеризации в массе рост цепи в течение всей реакции осуществляется преимущественно за счет активных центров, приводящих к образованию низко-

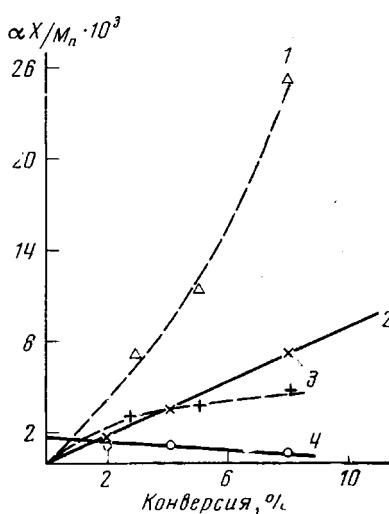


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость числа активных центров от степени конверсии стирола:
1, 3 — активные центры, приводящие к образованию фракций II и I соответственно в ДХЭ; 2, 4 — в массе

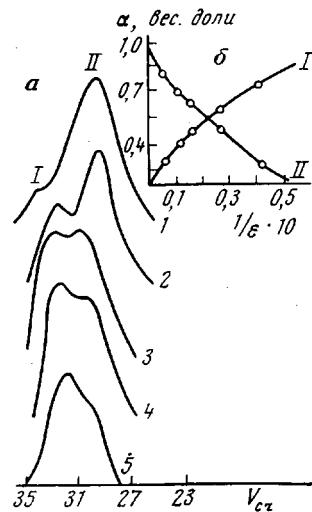


Рис. 4

Рис. 4. ММР ПС, полученного в растворителях (a), и зависимость доли фракций I и II от $1/\varepsilon$ растворителя: 1 — дихлорэтан, 2 — трихлорэтан, 3 — хлорбензол, 4 — трихлорэтилен, 5 — этилбензол

молекулярного продукта (тип I). Активные центры типа II, образовав в начальный момент времени сравнительно высокомолекулярный продукт, дезактивируются и не участвуют в процессе. ММР стремится к унимодальному виду. В ДХЭ рост цепи происходит параллельно на реакцион-

Таблица 2

Влияние полярности реакционной среды на параметры ММР
полистирола, начальную скорость полимеризации и электропроводность
катализитической системы при 20°
(Концентрации (моль/л): ТФУК — 0,4, ТАМ — 0,005, стирол — 4,19;
конверсия — 5%)

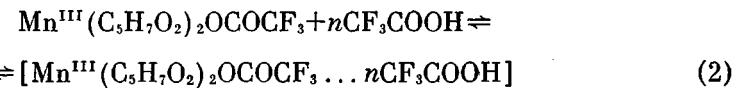
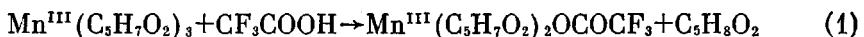
Среда	ε	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	Весовые доли		$V_{\text{нач}} \cdot 10^3$, моль/л·сек	$\alpha \cdot 10^3$, $\text{o.m}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
				$\alpha_{\text{ВМ}}$	$\alpha_{\text{НМ}}$		
Этилбензол	2,40	2,6	5,3	0,15	0,85	0,41	0,03
Трихлорэтилен	3,41	3,1	6,2	0,33	0,67	0,59	0,05
Хлорбензол	5,62	3,5	6,0	0,48	0,52	0,78	0,49
Трихлорэтан	7,29	3,7	11,4	0,72	0,28	1,08	9,35
Дихлорэтан	11,36	4,8	19,0	0,87	0,13	1,20	18,40

ных центрах обоих типов. И, несмотря на то, что концентрация центров роста типа II значительно ниже, массовая доля высокомолекулярной фракции увеличивается быстрее, чем низкомолекулярной, и, следовательно, скорость роста цепи на активных центрах типа II превосходит скорость роста на активных центрах типа I.

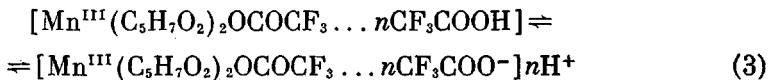
Сопоставление полученных результатов с данными электропроводности катализитической системы привело к заключению, что в ДХЭ, где содержание свободных ионов в области рабочих концентраций катализатора составляет около 6% [12], последние вносят существенный вклад в брутто-скорость реакции, и процесс осуществляется как на активных центрах типа свободных ионов, так и на ионных парах различной степени разделения и сольватации. При полимеризации в массе концентрация свободных ионов чрезвычайно мала, на что указывает низкое значение электропроводности каталитической системы в этилбензоле ($\kappa \sim 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), и, следовательно, рост цепи осуществляется преимущественно на ионных парах.

Характер изменения ММР ПС, синтезированного в хлорсодержащих растворителях и в этилбензоле, подтвердил этот вывод (рис. 4). Доля высокомолекулярной фракции растет с увеличением полярности растворителя симбатно росту начальной скорости полимеризации и электропроводности каталитической системы (табл. 2).

Известно, что активные центры, образующиеся в присутствии каталитической системы ТФУК – ТАМ, представляют собой комплекс, возникновение которого связано с рядом реакций



В принятых условиях (избыток ТФУК) формирование активного центра осуществляется за счет ионизации лабильного комплекса, полученного по уравнению (2) под влиянием мономера и условий реакции



Таким образом, процесс полимеризации стирола реализуется на активных центрах катионного типа, в основе образования которых лежит превращение кислоты в соответствии с равновесием



Экспериментальные данные об изменении ММР подтверждают высказанное выше предположение о природе активных центров. В исследованном ряду полярность растворителей влияет на равновесие [4], сдвигая его вправо, и наблюдаемые эффекты, вероятно, обусловлены увеличением концентрации центров типа свободных ионов.

Полученные результаты позволяют также предположить, что формирование низкомолекулярной фракции ПС происходит в результате реакций с участием недиссоциированных молекул инициатора, в качестве которых могут выступать ионные пары различной степени сольватации и разделения, а образование высокомолекулярной фракции связано с реакциями роста цепи на активных центрах типа свободных ионов.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
5 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Таркова, К. В. Белогородская, А. Ф. Николаев, Сб. Химическая технология, свойства и применение пластмасс, вып. II, ЛТИ им. Ленсовета, 1976, стр. 39.
2. К. В. Белогородская, В. Н. Соколов, Т. О. Колосова, В. Д. Румянцев, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., A18, 11, 1976.

3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. В. Пчелинцев, З. Г. Шамаева, Ж. прикл. химии, 48, 1418, 1975.
 4. D. C. Pepper, J. Polymer Sci., C50, 51, 1975.
 5. T. Higashimura, O. Kishiro, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 967, 1974.
 6. T. Higashimura, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1393, 1975.
 7. D. C. Pepper, Makromolek. Chem., 175, 1080, 1974.
 8. П. Вацлик, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
 9. А. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
 10. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, О. А. Громова, Г. М. Евстахьевич, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 15, 1383, 1972.
 11. Н. М. Домарева, З. А. Смирнова, В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотиков, В. М. Беляев, Е. Н. Кислов, Ю. М. Джалиашвили, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.
 12. Е. М. Таркова, Диссертация, 1975.
-