

УДК 541.64:547.538.141

**ВЛИЯНИЕ АЦИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО
ПЕРЕХОДНОГО РЯДА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА.**

*Белогородская К. В., Шамаева З. Г., Крыжановский А. В.,
Николаев А. Ф.*

Обсуждаются результаты кинетических исследований полимеризации по данным изменения энталпии системы. Предложен механизм полимеризации, учитывающий активацию кислот за счет комплексообразования с солью металла, возможные типы активных центров, образующиеся в реакционной массе.

Механизм ускорения катионной полимеризации в присутствии карбоновых кислот, вызываемый введением незначительных добавок солей металлов до настоящего времени не получил однозначного объяснения. В наших исследованиях было показано, что введение солей металлов при полимеризации стирола, индена и других неполярных мономеров под влиянием трифтормукусной кислоты (ТФУК) вызывает увеличение скорости в 2–3 раза с одновременным возрастанием молекулярной массы полимеров [1–3]. Чрезвычайно высокие скорости полимеризации требуют поиска новых методов изучения реакции, позволяющих выявить начальные эффекты и представить с их учетом более достоверный механизм процесса.

В настоящем сообщении изложена методика и результаты исследования полимеризации по данным изменения энталпии системы. Разработанная методика позволяет проследить за протеканием процесса в течение первых 1–5 мин после смешения исходных компонентов. На основании полученных результатов предложен механизм процесса, хорошо описывающий ранее полученные экспериментальные данные [1, 4].

Методика исследования полимеризации по данным изменения энталпии. Известно, что в изотермических условиях изменения энталпии системы при постоянном давлении и объеме пропорциональны количеству прореагировавших молекул [5].

Большинство методов калориметрических исследований не предусматривает поддержания постоянной температуры, что не позволяет применить их для кинетических исследований [6, 7]. Настоящий метод разработан для изучения катионной полимеризации, осуществляющейся за 30–600 с при комнатной температуре.

Для реализации метода была применена измерительная ячейка (рис. 1). Стиrol (10 мл) загружали в пипетку 2, а катализатор в реактор 1. Ячейку помещали в стакан с силиконовым маслом (300 мл), укрепленный в сосуде Дьюара. Всю систему (сосуд Дьюара с ячейкой) термостатировали в течение 30 мин, поддерживая постоянную температуру с точностью до 0,05°. При впрыскивании вдоль мешалки 3 поток стирола турбулизировался еще до смешения с инициатором. Это позволило существенно изменить время гомогенизации реакционной массы (до 0,5–1 с). Тепловой эффект измеряли с помощью термопары 5, опущенной в силиконовое масло. Из-за высокой теплоемкости последнего температура в ходе полимеризации изменяется не более чем на 2°. Изменение температуры фиксировалось самопишущим потенциометром.

При скорости вращения мешалки >15 об/с отставание показаний прибора от изменений в системе перестает зависеть от гидродинамического режима в реакторе и составляет в среднем 3–5 с. Кривую изменения температуры от времени (рис. 2) нормировали по максимальному изменению температуры системы и градуировали по количеству прореагированного стирола, определенного независимым методом.

Это позволило избежать ошибок, связанных с изменением объема полимеризующейся массы и с пересчетом по стандартному тепловому эффекту [8]. Постоянство суммарной теплоемкости системы (реакционной среды, реактора и силиконового масла) в ходе процесса поддерживалось с точностью до 0,3%, что позволило выразить конверсию в каждый данный момент времени q_t следующим образом:

$$q_t = \frac{\mu}{M, V} \frac{T_t - T_0}{T_{\max} - T_0}, \quad (1)$$

где t – время с момента начала реакции; T_t , T_0 и T_{\max} – текущая, начальная и максимальная температуры соответственно; μ – масса прореагированного стирола; V – объем пробы; M – молекулярная масса стирола. Скорость процесса w определяли путем численного дифференцирования выражения для q_t . Начальную скорость определяли экстраполированием зависимости $\ln w = f(t)$ к нулевому значению времени.

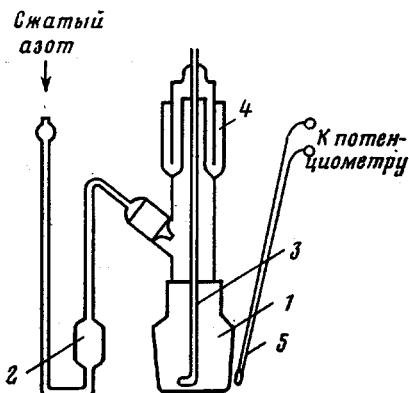


Рис. 1

Рис. 1. Измерительная ячейка: 1 – реактор, 2 – пипетка, 3 – мешалка, 4 – гидравлический затвор, 5 – термопара

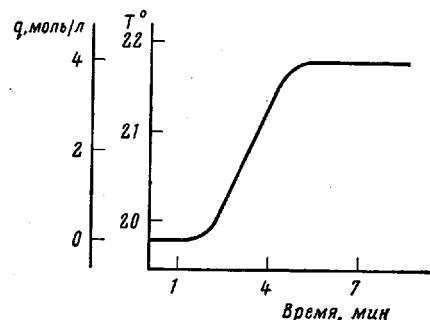


Рис. 2

Рис. 2. Изменение температуры системы и конверсии мономера во времени при полимеризации стирола в массе в присутствии системы ТФУК–Ni(OCOCF₃)₂. Концентрация стирола – 8,45; ТФУК – 0,2; Ni(OCOCF₃)₂ – 0,0005 моль/л

Этот метод наиболее эффективен для исследования полимеризационных процессов, длительность которых составляет 50 с – 10 мин. В этом случае погрешность метода в изменении скорости реакции не превышает 2%.

Очистку ТФУК и мономера осуществляли фракционной перегонкой, после чего характеристики веществ соответствовали справочным данным [9]. Трифторацетаты металлов Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ и Ca²⁺ получали при взаимодействии металлов с ТФУК в течение 6 ч при 60–80°. После сушки в вакууме соли идентифицировали по элементному составу, ИК- и УФ-спектрам. В качестве катализатора использовали растворы трифторацетатов указанных металлов в ТФУК, полученные за 15–20 мин перед проведением реакции.

Ранее было установлено, что при взаимодействии ТФУК с солями наблюдается образование октаэдрических комплексов, что подтверждалось специфическим характером УФ-спектров [1]. Уширение сигналов ЯМР свидетельствует о быстром обмене в лигандном окружении металла [1, 4]. Данные дериватографии количественно подтверждают содержание четырех молекул кислоты в качестве лигандов. Полученные результаты позволяют представить катализитический комплекс преимущественно в виде Me(CF₃COO)₂(CF₃COOH)₄. Методом ПМР установлено, что в данном комплексе уменьшается электронная плотность на протоне кислоты. Это соответствует изменению ее реакционной способности (табл. 1). Характер сдвига зависит от типа используемого металла. Уширение сигналов ПМР

позволяет предположить существование обменных реакций в комплексах. Формирование активного центра представляет собой многостадийный процесс с участием мономера, что ранее было подтверждено исследованием реакции методом электропроводности [1]. Возникновение активного

Таблица 1

Параметры комплексов трифторацетатов металлов и трифторуксусной кислоты

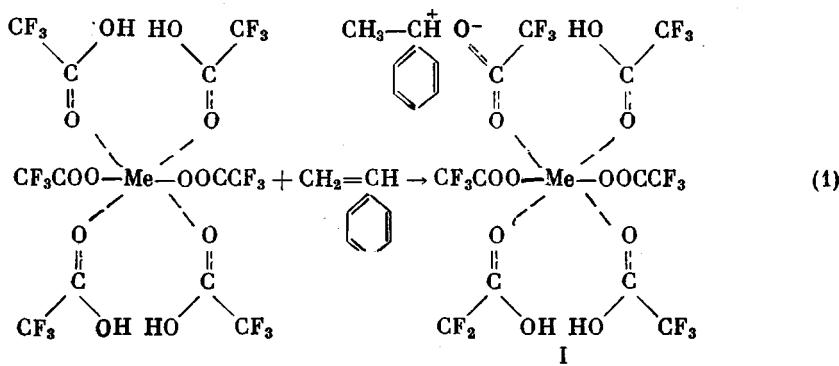
Соль металла	Мольное соотношение ТФУК: MeX _n	Электронная конфигурация Me ⁺	τ иона, А	δ^* , м.д.	Δr^{**} , м.д.	Энергия стабилизации кристаллическим полем лигандов ***	Энергия активации кристаллическим полем лигандов ***	$K_{обм}$, с ⁻¹ , [10]	E_a обмена на H ₂ O первой координационной сферы [10], кДж/моль
Co(OAcF ₃) ₂	110	d ⁷	0,82	12,08	0,60	8	-1,14	1·10 ⁶	36,0
Ni(OAcF ₃) ₂	113	d ⁸	0,78	11,69	0,37	12	2,0	3·10 ⁴	51,0
Cu(OAcF ₃) ₂	110	d ⁹	0,72	11,42	0,44	6	-3,14	8·10 ⁶	23,3
(CF ₃ COOH) ₂	-	-	-	11,65	0,87	-	-	-	-
CF ₃ COOH	-	-	-	8,80	-	-	-	-	-

* Данные получены на приборе «Tesla BS-487C» в насыщенных растворах солей в ТФУК; 80 МГц.

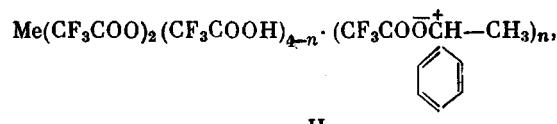
** Уширение сигнала ПМР на уровне половины высоты пика.

*** Рассчитаны для октаэдрического комплекса в приближении перехода октаэдр — квадратная бипирамида в слабом поле [10].

центра при участии комплекса можно представить следующим образом:



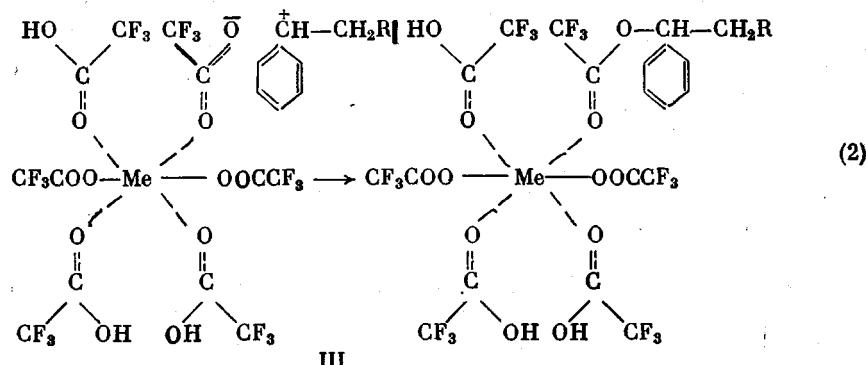
Наряду с активированным комплексом I, можно предположить образование и других комплексов общего вида



где $n=1-4$.

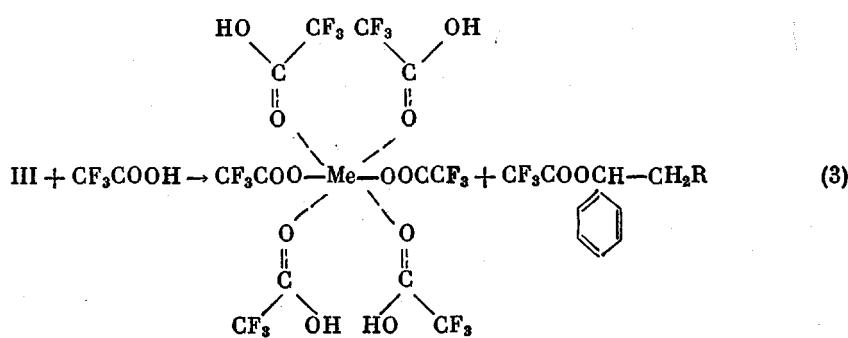
Исследование полимеров, полученных в присутствии этих комплексов, показало, что преимущественный обрыв цепи осуществляется рекомбинацией в ионной паре. Такой результат может явиться следствием одного из двух направлений реакции комплекса I (или II).

По первому возможно образование «мертвого» макролиганда



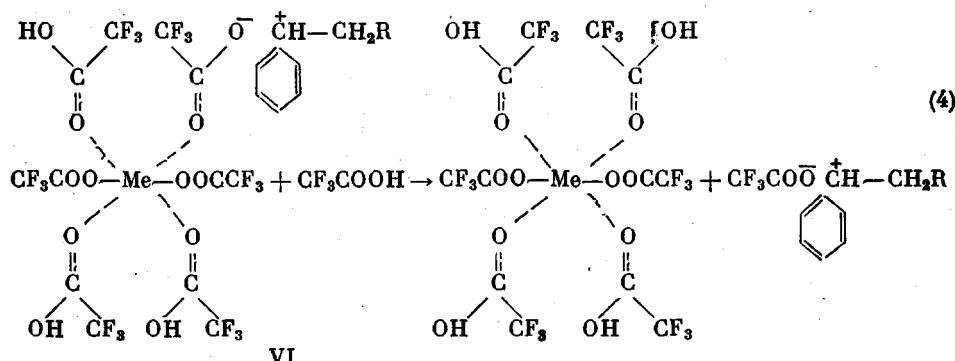
при достижении определенной его величины (реакция (2)).

Далее под влиянием избытка кислоты осуществляется вытеснение «мертвого» макролиганда с восстановлением исходного комплекса по реакции



Исходный комплекс в дальнейшем может вновь участвовать в реакции активации и возбуждать образование новой макромолекулы.

Другое направление характеризуется отщеплением «активной» частицы в результате реакции обмена с ТФУК



При этом возникает новый центр роста IV, значительно отличающийся по активности от исходного.

Анализ реакций (2)–(4) показывает, что влияние иона металла может осуществляться двумя путями: либо непосредственной активацией ионной пары по реакции (1), либо созданием самостоятельного центра реакции, не связанного с металлом (уравнение (4)). В связи с этим очень важным является вопрос о реакциях замещения в комплексном ионе. Замещение макролиганда в соответствии с реакцией (4), по-видимому, яв-

ляется энергетически выгодным. Эта реакция происходит по диссоциативному $S_{N^{\prime}}$ механизму, что определяется высокими стерическими трудностями, возникающими при замещении макролиганда.

Одновременно с ростом макролиганда локальная вязкость среды вокруг комплекса возрастает и вероятность флуктуации, необходимой для замещения, уменьшается. Поэтому замещение заканчивается на первых стадиях роста при минимальной величине лиганда. Длина макромолекул, полученных на активных центрах типа IV, не должна зависеть от природы металла. Центры такого типа близки по структуре реакционным центрам,

Таблица 2

Фракционный состав ПС, полученного в дихлорэтане в присутствии системы ТФУК – соль металла

Соль металла	Молекулярная масса		Вес. доля высокомолекулярной фракции
	низкомолекулярная фракция	высокомолекулярная фракция	
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1640	12 000	0,75
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1680	18 000	0,72

осуществляющим процесс полимеризации в присутствии ТФУК. Действительно, даже при полимеризации в дихлорэтане полимер во всех случаях содержит низкомолекулярную фракцию, ММ которой не зависит от типа металла (табл. 2). Эти данные получены при экстраполяции известных данных [4] по ММ полистирола (методом гель-хроматографии) на нулевую конверсию. Величины ММ низкомолекулярных фракций, полученных в присутствии солей Co^{2+} и Cu^{2+} , близки к значениям, полученным в отсутствие соли [1].

Эти данные позволяют предполагать, что наравне с ионными парами, связанными с металлом, существуют и несвязанные ионные пары.

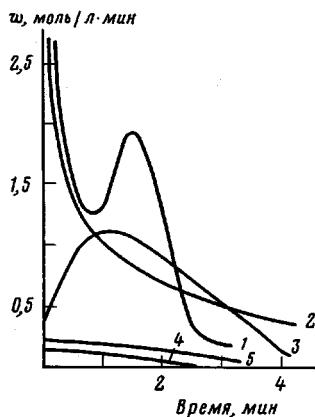
Замещение «мертвого» макролиганда в соответствии с реакцией (3) также осуществляется по механизму $S_{N^{\prime}}$. Его устойчивость определяет скорость возникновения нового центра и соответственно кинетику полимеризации, зависит от лабильности лигандов данного комплекса и, в конечном счете, от природы металла. Для сравнения использованы известные данные [10] о константах скорости обмена молекул воды первой координационной сферы ($k_{\text{обм}}^{\text{H}_2\text{O}}$) октаэдрических аквакомплексов исследуемых металлов и энергию активации обмена (E_a), приведенные в табл. 1. Сравнение показывает, что наименьшей лабильностью отличаются комплексы Ni^{2+} , для которых величины константы обмена $k_{\text{обм}}^{\text{H}_2\text{O}}$ на пять порядков меньше, чем для Cu^{2+} . В соответствии с этими данными находятся и полученные кинетические результаты (рис. 3). Только для комплексов Ni^{2+} характерен минимум на кривой скорость – время. Низкая лабильность комплексов Ni^{2+} по сравнению с комплексами Cu^{2+} , Co^{2+} и Fe^{3+} обусловливает образование устойчивого интермедиата – комплекса III, что и соответствует снижению скорости процесса (рис. 3, кривая 1). При анализе дилатометрических данных эти эффекты не могут быть выявлены, так как время 1–2 мин входит в период смешения компонентов и установления теплового режима.

При оценке влияния металла на ионную пару нужно учитывать два эффекта: стабилизацию ионной пары в электростатическом поле центрального иона металла и стабилизацию ионной пары внешней, координационной, сферой (сольватной оболочкой) комплекса. Интенсивность электростатического поля уменьшается в ряду $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ [10]. В этом же ряду при полимеризации в массе возрастают начальная скорость, максимальная конверсия и уменьшается молекулярная масса

(табл. 3). Ионы Ca^{2+} по данным ИК- и ПМР-спектроскопии, незначительно влияют на связь О—Н в кислоте, по-видимому, вследствие слабой напряженности его поля. Активации процесса при этом не наблюдается.

С другой стороны, влияние иона Fe^{3+} слишком велико, следствием чего является дезактивация ионной пары. Полученные результаты позво-

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола в масце от времени в присутствии системы ТФУК— $\text{Me}(\text{OCOCF}_3)_x$ (соотношение 100 : 1):
 1 — $\text{Ni}(\text{OCOCF}_3)_2$,
 2 — $\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2$,
 3 — $\text{Cu}(\text{OCOCF}_3)_2$,
 4 — $\text{Ca}(\text{OCOCF}_3)_2$,
 5 — $\text{Fe}(\text{OCOCF}_3)_3$



ляют обосновать максимальную активность, которая наблюдается только для металлов первого переходного ряда. Таким образом, влияние ионов металла обусловлено образованием активной ионной пары в сфере комплекса, а сложные зависимости находят объяснение в рамках представле-

Таблица 3

Параметры полимеризации стирола в масце в присутствии системы ТФУК — $\text{Me}(\text{OAcF}_3)_x$

$\text{Me}(\text{OAcF}_3)_x$	Хим. сдвиг ТФУК в присутствии соли, δ м.д.	$w_{\text{нач}}$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	Максимальная конверсия, %	M_n
$\text{Ca}(\text{OCOCF}_3)_2$	—	0,150	5	—
$\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2$	12,08	9,420	55	18 600
$\text{Ni}(\text{OCOCF}_3)_2$	11,69	3,350	46	10 000
$\text{Cu}(\text{OCOCF}_3)_2$	11,42	0,440	33	19 000
$\text{Fe}(\text{OCOCF}_3)_3$	—	0,086	0,85	23 200

ний о стабилизирующих эффектах иона металла. Совокупность всех эффектов позволяет направленно воздействовать на ММР и кинетику полимеризации, варьируя природу центрального иона металла катализитического комплекса.

Установленные в настоящем исследовании закономерности являются общими для неполярных мономеров. В частности, это подтверждается полимеризацией α -метилстиrolа, индена и других мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. Ф., Белогородская К. В., Колосова Т. О., Румянцев В. Д., Соколов В. Н. Полимеризация стирола в масце в присутствии трифторуксусной кислоты и ацетата никеля.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 18, № 1, с. 111.
2. Николаев А. Ф., Белогородская К. В., Шамаева З. Г., Пчелинцев В. В. О полимеризации стирола в присутствии каталитической системы ацетат меди — ТФУК.— Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, 1418.
3. Таркова Е. М., Белогородская К. В., Подосенова Н. Г., Будгов В. П., Николаев А. Ф. Молекулярно-массовое распределение полистирола и природа активных центров.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 11.

4. Шамаева З. Г. Полимеризация стирола в присутствии новых комплексно-катализитических систем трифтторуксусная кислота – соли переходных металлов: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978, 85 с.
5. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977, с. 278.
6. Лебедев Б. В., Митягов В. Я. Термодинамика органических соединений. Горький. – Межвузовский сб., 1976, вып. 5, с. 86.
7. Абрамов Е. В., Мирзян А. С. Калориметр, основанный на измерении теплового потока. – В кн.: Тр. Казахского гос. ун-та, Алма-Ата, Изд-во Казахского гос. ун-та, 1971, вып. 3, с. 15.
8. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975, с. 199.
9. Справочник химика / Под ред. Никольского Б. П. М.: Химия, 1951, т. 2.
10. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971, с. 138.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
5.V.1980

INFLUENCE OF ACID COMPLEXES OF METALS OF THE FIRST
TRANSITIONAL RANGE ON THE POLYMERIZATION OF STYRENE

*Belgorodskaya K. V., Shamaeva Z. G., Kryzhanovskii A. V.,
Nikolaev A. F.*

Summary

The results of kinetic studies of the polymerization on the data about the enthalpy of the system are discussed. The mechanism of the polymerization is proposed taking into account the activation of acids as a result of the formation of complexes with salts of metals and possible types of active centers being formed in reaction bulk.
