

А. Р. ГАНТМАХЕР и член-корреспондент АН СССР С. С. МЕДВЕДЕВ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОВМЕСТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СИСТЕМ: ИЗОПРЕН—БУТАДИЕН, СТИРОЛ—БУТАДИЕН

При исследовании карбониевой полимеризации под влиянием катализаторов кислотного типа  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  и др., в ряде работ были установлены основные закономерности этих цепных процессов, указывающие на их ионный характер (<sup>1-5</sup>). На основании этих исследований предполагается, что активным центром в карбониевой полимеризации является соединение с трехвалентным положительным углеродом на конце.

Кинетика совместной каталитической полимеризации до сих пор не изучалась. Опубликовано лишь несколько работ, посвященных определению составов сополимеров и расчету констант сополимеризации для соответствующих систем.

Нами были начаты исследования зависимости скорости совместной каталитической полимеризации от состава исходной смеси в сочетании с определением скоростей раздельной полимеризации соответствующих мономеров, так как сопоставление данных по кинетике совместной и раздельной полимеризации дает более полное представление о механизме процесса. Изучалась скорость совместной полимеризации систем изопрен — бутadiен, стирол — бутadiен, а также кинетика раздельной полимеризации этих мономеров. Полимеризация проводилась в хлористом этиле с катализатором  $\text{SnCl}_4$  при 0° дилатометрическим методом.

При исследовании раздельной карбониевой полимеризации изопрена и стирола нами наблюдалось возрастание скорости реакции во времени, не имеющее места при радикальной полимеризации этих соединений. Для стирола это явление наблюдалось при температурах 20° и выше в области высоких концентраций стирола (~2,5 мол/л и выше) (<sup>5</sup>). Для изопрена возрастание скорости во времени имело место и при низких концентрациях изопрена (~0,5 мол/л и выше) при 0°. Возрастание скорости полимеризации изопрена и стирола во времени не наблюдалось при низких температурах (—80°), а также в присутствии добавок  $\text{HCl}$  (<sup>6</sup>). Было установлено, что это явление обусловлено возрастанием скорости иницирования. При исследовании скорости совместной полимеризации изопрена с бутadiеном и стирола с бутadiеном нами также были обнаружены некоторые особенности в кинетике, не имеющие места при радикальной полимеризации этих систем.

Согласно нашим данным, полимеризация бутadiена в растворе хлористого этила с катализатором  $\text{SnCl}_4$  в интервале температур 0 — +20° не имеет места. Для протекания полимеризации бутadiена с этим сравнительно мало активным катализатором нужны более высокие температуры. При замещении водорода при втором углеродном атоме на группу  $\text{CH}_3$  реакционная способность молекулы диена резко возрастает: изопрен полимеризуется со  $\text{SnCl}_4$  при 0 и —80°. При добавлении относительно

больших количеств бутадиена к изопрену (концентрация изопрена 15—20 мол.%) наблюдалось возрастание начальной и максимальной скорости (см. рис. 1 А), обусловленное ростом молекулярного веса и скорости иницирования полимеризации изопрена (бутадиен в этих условиях не образует начальных активных центров). Добавление относительно больших количеств бутадиена к стиролу (концентрация стирола 20 мол.%) приводит к снижению скорости полимеризации стирола (см. рис. 1 Б). При этом понижалась скорость иницирования полимеризации стирола. При радикальной полимеризации добавление второго мономера не влияет на скорость иницирования полимеризации первым компонентом системы.

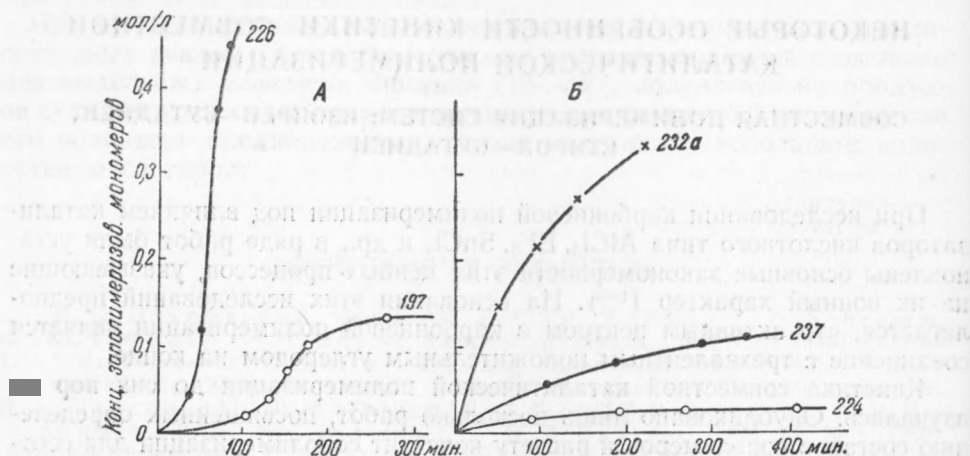


Рис. 1

| №№ опытов | Нач. конц. изопрена, мол/л | Нач. конц. бутадиена, мол/л | Конц. $\text{SnCl}_4$ , мол/л | №№ опытов | Нач. конц. стирола, мол/л | Нач. конц. бутадиена, мол/л | Конц. $\text{SnCl}_4$ , мол/л |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 197       | 0,4074                     | 0                           | 0,0340                        | 224       | 0,4842                    | 2,25                        | 0,0396                        |
| 226       | 0,5661                     | 2,718                       | 0,0477                        | 232a      | 0,5964                    | —                           | 0,054                         |
|           |                            |                             |                               | 237       | 0,5783                    | 1,965                       | 0,0990                        |

Мы предполагаем, что эта особенность кинетики совместной карбониевой полимеризации обусловлена тем, что в растворах мономеров катализатор находится в виде его комплексов с мономерами.

Катализаторы  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  являются хорошими акцепторами электронов. Комплексы этих катализаторов с молекулами, являющимися донорами электронов, хорошо известны. Комплексы  $\text{SnCl}_4$  с различными арилзамещенными этиленами исследовались Скраупом и Фройндлихом<sup>(7)</sup>.

В работе, проводившейся нами в 1945 г., было установлено, что низкомолекулярный полиизопрен и полихлораллил, полученные при проведении полимеризации в растворе хлористого этила при  $-20^\circ$  в присутствии высокой концентрации  $\text{AlCl}_3$ , обладают значительной ненасыщенностью. Анализом было установлено, что ненасыщенность полихлораллила обусловлена отщеплением молекул  $\text{HCl}$ . Образующиеся при этом комплексы  $\text{AlCl}_3$  с низкомолекулярными полимерами хлораллила и изопрена нерастворимы в гексане и хорошо растворимы в хлористом этиле, этиловом эфире. В присутствии раствора комплексов  $\text{AlCl}_3$  с полихлораллилом в хлористом этиле полимеризация мало активных в каталитической полимеризации молекул хлораллила не имела места.

Изобутилен хорошо полимеризуется в присутствии этих комплексов. При этом имел место переход  $\text{AlCl}_3$  из комплекса к молекуле изобутилена с дальнейшим образованием активного центра. Изобутилен вытеснял  $\text{AlCl}_3$  также из весьма прочного комплекса  $\text{AlCl}_3$  с нитрилом акриловой кислоты (состав комплекса 1 : 1). В присутствии комплекса  $\text{AlCl}_3$  с низкомолекулярными полимерами полиизобутилена хлористый аллил полимеризовался, т. е. комплексы  $\text{AlCl}_3$  с полиизобутиленом были менее прочны, чем его комплексы с полихлораллилом, и молекулы хлористого аллила вытесняли  $\text{AlCl}_3$  из этих комплексов.

Инициирование при каталитической полимеризации рассматривается нами как взаимодействие комплекса мономер — катализатор с мономером.

Влияние одного из мономеров системы на скорость инициирования полимеризации вторым мономером обусловлено, повидимому, различной прочностью комплексов, образуемых катализатором с двойными связями этих молекул. Согласно литературным данным (<sup>8</sup>), прочность комплексов ионов металлов с ненасыщенными молекулами зависит от числа и строения заместителей у углеродных атомов при двойной связи; было показано, что с ростом числа заместителей прочность комплекса уменьшается вследствие наличия стерических препятствий к его образованию.

В молекуле изопрена две двойные связи, образующие комплексы с катализатором, различаются тем, что у углеродного атома 2 находится электроположительный заместитель  $\text{CH}_3$  ( $\text{CH}_2 = \overset{1}{\text{C}} - \overset{2}{\text{C}}(\text{CH}_3) = \overset{3}{\text{CH}} = \overset{4}{\text{CH}_2}$ ).

$\text{CH}_3$

Наличие двух электроположительных заместителей у одного из углеродных атомов, образующих двойную связь 1—2, обуславливает малую прочность ее комплекса со  $\text{SnCl}_4$  и высокую реакционную способность этой двойной связи. Наоборот, комплексы, образуемые двойной связью 3—4, более устойчивы, однако эта двойная связь мало реакционноспособна в каталитической полимеризации.

В системе изопрен — катализатор равновесие должно быть сдвинуто в сторону образования более прочных комплексов с двойной связью 3—4 изопрена, мало реакционноспособной в реакции инициирования полимеризации. В присутствии бутадиена устанавливается новое равновесное распределение комплексов с мономерами. Молекулы бутадиена образуют со  $\text{SnCl}_4$  комплексы менее прочные, чем комплексы катализатора с двойной связью 3—4 изопрена, ибо наличие заместителя  $\text{CH}_3$  при втором углеродном атоме молекулы изопрена должно увеличивать электронную плотность у двойной связи 3—4.

Поэтому в присутствии больших количеств бутадиена скорость инициирования изопрена возрастает вследствие реакции вытеснения  $\text{SnCl}_4$  из комплекса с бутадиеном молекулой изопрена по месту 1—2 с образованием активного центра.

В системе стирол — бутадиен прочность комплекса  $\text{SnCl}_4$  с бутадиеном, повидимому, больше, чем со стиролом. Как указывалось выше, молекула бутадиена мало активна в каталитической полимеризации. Поэтому при столкновении молекулы стирола с комплексом  $\text{SnCl}_4$  — бутадиен реакция инициирования полимеризации не имеет места, так как образование активного центра  $\text{SnCl}_4 - \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{CH}} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$  требует значительной энергии активации. Поэтому в присутствии бутадиена скорость инициирования полимеризации стиролом снижается. Таким образом, то обстоятельство, что скорость инициирования при совместной полимеризации не равна сумме скоростей раздельного инициирования полимеризации в тех же условиях, мы объясняем различной активностью комплексов катализатора с разными мономерами в реакции инициирования.

Возрастание числа активных центров во времени, наблюдаемое при раздельной полимеризации изопрена и совместной полимеризации его с бутадиеном при 0°, обусловлено, повидимому, особенностями инициирования полимеризации изопреном и возможным изменением условий инициирования в процессе полимеризации. Вследствие малой полярности среды при карбониевой полимеризации положительный ион растущей цепи всегда находится в поле отрицательного иона этой же цепи. Это возможно в том случае, если углеродная цепочка начального активного центра содержит не менее 4 углеродных атомов. Поэтому в образовании начального активного центра из молекул винилового ряда и катализатора должны участвовать 2 молекулы мономера; в реакции инициирования полимеризации диенами (изопрен) может участвовать одна молекула. При этом реакции образования такой ионной пары в мало полярных средах способствует сольватация образующегося карбониевого иона молекулами мономера. Возможно, что увеличение числа начальных активных центров во времени обусловлено образованием мало устойчивых комплексов  $\text{SnCl}_4$  с внутренними двойными связями в полимерной цепи. Вероятность образования начального активного центра при взаимодействии слабо связанного или свободного  $\text{SnCl}_4$ , выделяющегося при реакции обрыва цепи, с молекулой изопрена может быть очень велика, если учесть способность изопрена образовывать начальный активный центр при взаимодействии одной молекулы мономера с катализатором, а также высокую активность двойной связи 1—2 молекулы изопрена в реакции инициирования. Однако для выяснения механизма этого явления необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Установленные нами особенности кинетики раздельной и совместной карбониевой полимеризации мономеров обусловлены спецификой ионного механизма каталитической полимеризации.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
3 VII 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Williams, J. Chem. Soc. Lond., 775 (1940). <sup>2</sup> D. C. Pepper, Trans. Farad. Soc., **45**, 404 (1949). <sup>3</sup> D. C. Pepper, *ibid.*, **45**, 397 (1949). <sup>4</sup> А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, **25**, 1328 (1951). <sup>5</sup> А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, **23**, 516 (1949). <sup>6</sup> А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, **26**, 173 (1952). <sup>7</sup> S. Skraup, L. Freundlich, Ann. d. Chem., **431**, 243 (1923). <sup>8</sup> J. S. Anderson, J. Chem. Soc. Lond., 1042 (1936); S. Winstein, H. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **60**, 336 (1938).