Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 5

ХИМИЯ

Т. Э. ЛИПАТОВА, А. Р. ГАНТМАХЕР
и член-корреспондент АН СССР С. С. МЕДВЕДЕВ

СОВМЕСТНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СИСТЕМ: ИЗОПРЕН — СТИРОЛ, ИЗОПРЕН—α-МЕТИЛСТИРОЛ

Небольшое число исследований, опубликованных по совместной карбониевой полимеризации, посвящено определению составов сополимеров и расчету констант сополимеризации для соответствующих систем [1-4].

Настоящая работа посвящена изучению кинетики совместной каталитической полимеризации двух систем: изопрен — стирол, изопрен — α-метилстирол.

Исследовалась зависимость скорости совместной полимеризации от состава исходной смеси; определялись составы и молекулярные веса соответствующих сополимеров; полученные данные сопоставлялись с полученными нами результатами по исследованию раздельной полимеризации этих же мономеров. Такое сочетание кинетических исследований совместной и раздельной полимеризации, сопровождаемое определением молекулярных весов соответствующих полимеров, дает более полное представление о механизме каталитической полимеризации.

Исследование проводилось в растворе хлористого этила с катализатором $SnCl_4$ при 0° дилатометрическим методом. Молекулярные веса определялись осмотическим методом*. Составы сополимеров определялись методом инфракрасной спектроскопии, а также по уменьшению объема реакционной смеси при полимеризации. Расчет составов на основании спектральных данных проводился путем сравнения спектров сополимеров со спектрами смесей раздельных полимеров.

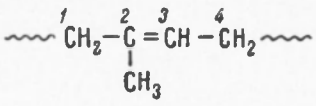
I. Состав сополимеров

1. Система изопрен-стирол. При анализе составов сополимеров было установлено, что в области высоких относительных количеств изопрена в исходной смеси сополимер обогащен стиролом; при относительно низком количестве изопрена в исходной смеси (меньше 20 мол.%) сополимер обогащен изопреном. Константы сополимеризации для этой системы, рассчитанные по интегральному уравнению составов [5]: $\alpha = 0{,}8$ (стирол) и $\beta = 0{,}1$ (изопрен), также указывают на стремление мономеров к чередованию в этой системе.

При рассмотрении причин этого явления мы пришли к заключению, что оно обусловлено участием в актах роста цепи третьего компо-

* Величины молекулярных весов изменялись в пределах 16 000—45 000.

пента — внутренних двойных связей полиизопрена. Согласно опубликованным данным спектрального и химического анализов ([6],[7]), полиизопрен (радикальный и каталитический) преимущественно содержит структуру 1—4.



При этом внутри полимера образуется двойная связь (2—3), принимающая активное участие в актах роста цепи при каталитической полимеризации; общая ненасыщенность полиизопрена, полученного при каталитической полимеризации, составляет 50% от теоретической ([6],[7]).

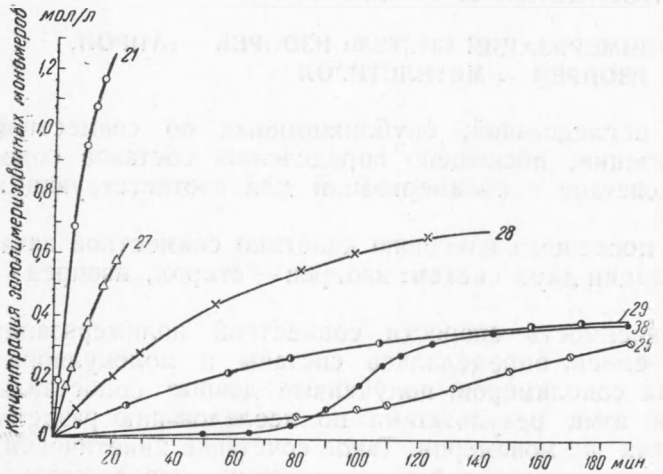
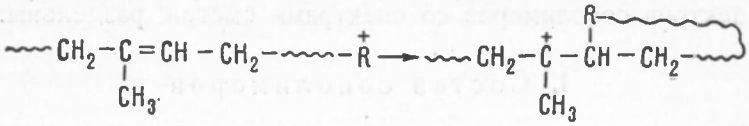


Рис. 1

Поэтому составы сополимеров стирола с изопреном являются результатом участия в актах роста цепи трех двойных связей и, соответственно, трех различных карбониевых ионов: стирола, изопрена и двойной связи полиизопрена.

При совместной полимеризации чередование мономерных звеньев в сополимере может быть обусловлено влиянием стерических или полярных факторов. При каталитической полимеризации влияние полярных факторов мало вероятно. Некоторое стремление к чередованию мономеров, наблюдаемое нами при совместной полимеризации изопрена со стиролом, обусловлено, повидимому, стерическими препятствиями, возникающими вследствие участия внутренних двойных связей сополимера в реакциях роста цепи. При этом внутри цепи образуется третичный карбониевый ион.



Вследствие пространственных затруднений, создаваемых заместителями у третичного карбониевого иона и соседнего с ним углеродного атома, с этим карбониевым ионом преимущественно реагирует молекула стирола. В области относительно высоких концентраций стирола в исходной смеси, когда число внутренних двойных связей в полимерной цепи мало, состав сополимеров в основном определяется относительной реакционной способностью мономеров. В этих условиях сополимер несколько обогащен изопреном как более реакционноспособным мономером.

2. Система изопрен — α-метилстирол. При анализе данных по составам сополимеров для системы изопрен — α-метилстирол также было установлено, что участие в реакциях роста внутренних

двойных связей полимерной цепи оказывает существенное влияние на состав сополимера. Внутренний карбониевый ион, образующийся при этом взаимодействии, преимущественно реагирует с малореакционноспособной группой 4 молекулы изопрена. α-метилстирол, являясь более реакционноспособным мономером, не реагирует с этим третичным карбониевым ионом, так как наличие двух заместителей у одного углеродного атома с двойной связью в молекуле α-метилстирола является препятствием для протекания этой реакции. При различных составах исходной смеси состав сополимера был всегда обогащен α-метилстиролом.

Константы сополимеризации, рассчитанные для этой системы на основании анализа составов: $\alpha = 7{,}1$ (α-метилстирол) и $\beta = 1{,}6$ (изопрен), как и константы сополимеризации для системы изопрен — стирол, не могут быть использованы для количественной оценки относительной реакционной способности мономеров вследствие участия в реакциях роста в этих системах третьего компонента — внутренней двойной связи полимерной цепи.

На основании анализа составов исследованные мономеры могут быть расположены в следующий ряд по убыванию их реакционной способности:

α-метилстирол > изопрен > > стирол

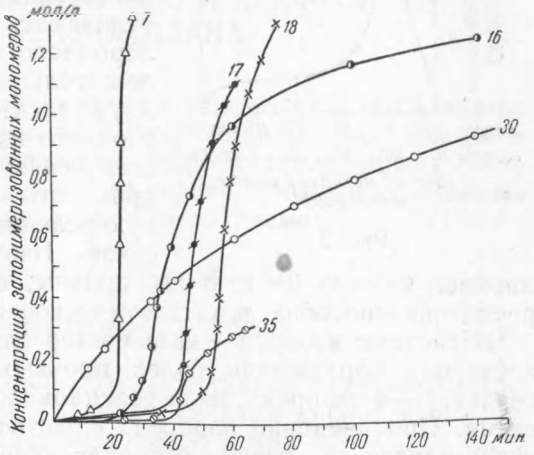


Рис. 2

II. Кинетика совместной карбониевой полимеризации

При исследовании скорости совместной и раздельной полимеризации систем изопрен — стирол и изопрен — α-метилстирол было установлено, что добавки изопрена понижают скорость полимеризации α-метилстирола и начальную скорость полимеризации стирола (рис. 1 и 2; цифры при кривых означают номера опытов, см. табл. 1). Сопоставление средних степеней и скоростей полимеризации в этих системах показало, что это замедляющее действие изопрена обусловлено уменьшением скорости инициирования полимеризации. Аналогичное влияние на скорость инициирования полимеризации стиролом оказывает бутадиен [8]. При радикальной полимеризации такое влияние второго компонента на скорость инициирования полимеризации первым мономером не имеет места — скорость инициирования совместной радикальной полимеризации равна сумме скоростей раздельного инициирования.

Таблица 1

№№ опытов	Концентрации в мол/л			
	стирол	α-метилстирол	изопрен	$SnCl_4$
7	2,06	—	0,485	0,0071
16	0,567	—	2,18	0,00735
17	1,45	—	0,92	0,0066
18	1,085	—	1,54	0,00705
21	—	2,28	—	0,00154
25	—	0,432	1,84	0,00264
27	—	2,12	0,51	0,00204
28	—	1,56	0,94	0,00161
29	—	1,106	1,185	0,00171
30	2,4	—	—	0,0069
35	2,46	—	—	0,00695
38	—	—	2,34	0,0036

Мы предполагаем, что эта особенность кинетики совместной карбониевой полимеризации обусловлена тем, что в растворах мономеров

катализатор находится в виде его комплексов с мономерами. Инициирование при карбониевой полимеризации рассматривается нами как взаимодействие комплекса мономер — катализатор с мономером.

Согласно литературным данным, прочность комплексов ионов металлов с ненасыщенными молекулами понижается с возрастанием числа заместителей у углеродных атомов, образующих двойную связь. Понижение скорости инициирования полимеризации стиролом и α-метилстиролом даже при относительно небольших концентрациях изопрена в исходной смеси объясняется тем, что в присутствии изопрена часть катализатора связана в виде комплексов с двойной связью изопрена 3—4, мало активных в реакции инициирования. Две двойные связи молекулы изопрена, образующие комплексы с катализатором, отличаются друг от друга тем, что у углеродного атома 2 находится электроположительный заместитель CH_3. Наличие двух электроположительных заместителей у одного из углеродных атомов, образующих связь 1—2, обусловливает малую прочность ее комплекса с $SnCl_4$ и высокую реакционную способность этой двойной связи. Наоборот, комплексы, образуемые двойной связью 3—4, более прочны, однако эта двойная связь мало реакционноспособна в каталитической полимеризации.



Рис. 3

В системе изопрен — катализатор равновесие должно быть смещено в сторону образования более прочных комплексов $SnCl_4$ с двойной связью 3—4 изопрена, мало реакционноспособных в реакции инициирования. При введении изопрена в растворы стирола или α-метилстирола устанавливается новое распределение комплексов катализатора с мономерами, причем при добавлении изопрена возрастает число более прочных комплексов (с двойной связью 3—4 изопрена) и скорость инициирования полимеризации стиролом и α-метилстиролом понижается.

При раздельной полимеризации изопрена наблюдалось возрастание скорости реакции во времени. При сополимеризации изопрена со стиролом при различных соотношениях компонентов это возрастание скорости во времени было выражено более резко (см. рис. 2). Сопоставление максимальных скоростей и средних степеней полимеризации совместных и раздельных полимеров позволяет сделать вывод, что возрастание скорости реакции обусловлено увеличением скорости инициирования. Было установлено, что с ростом относительного количества стирола возрастают начальная и максимальная скорости образования активных центров (см. рис. 3).

Установленные особенности кинетики совместной полимеризации в присутствии катализатора $SnCl_4$ обусловлены своеобразным ионным механизмом каталитической полимеризации.

Поступило
3 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. E. Florin, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1867 (1949). [2] R. E. Florin, ibid., **73**, 4468 (1951). [3] T. Alfrey, H. Wechsler, ibid., **70**, 4266 (1948). [4] F. C. Foster, J. Polym. Sci., 5, 369 (1950). [5] F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944). [6] А. П. Гантмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, 26, 173 (1952). [7] W. S. Richardson, A. Sacher, J. Polym. Sci., **10**, 353 (1953). [8] А. П. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **100**, № 2 (1955).