

УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Б. БОГОМОЛОВА, А. Р. ГАНТМАХЕР

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСОВ, АКТИВИРОВАННЫХ МОНОМЕРОМ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 6 III 1974)

При исследовании катионной полимеризации углеводородных мономеров (1^{-4}) в присутствии каталитических систем галогениды металлов IV группы — сокатализатор было показано, что путем вариации условий можно осуществить два направления процесса — стационарное и нестационарное, протекающее с возрастанием скорости во времени. Кинетическим методом на примере каталитической системы $\text{SnCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ было установлено (1), что этим различными направлениям полимеризации соответствуют два типа каталитических комплексов с большим (I) и меньшим (II) содержанием воды, причем комплексы II предполагаемого состава $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{M}$, образующиеся с участием мономера (M), были значительно активнее комплексов I состава $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В настоящей работе впервые удалось изучить кинетические закономерности процесса под влиянием комплексов II в стационарных условиях на примере полимеризации α -метилстирола в смешанном углеводородном растворителе. В ряду углеводородных мономеров α -метилстирол обладает относительно высокой основностью, что обуславливает его высокую активность в катионной полимеризации и должно способствовать образованию комплексов II. Катионная полимеризация α -метилстирола в присутствии каталитических систем галогениды металлов IV группы — вода протекает с очень высокой скоростью не только в галоидалькильных, но и в ароматических растворителях, в связи с чем кинетические закономерности этих процессов весьма мало изучены (5).

Для исследования кинетики катионной полимеризации α -метилстирола в работе был выбран dilatометрический метод. В связи с необходимостью проводить процесс при относительно невысоких скоростях и в гомогенных

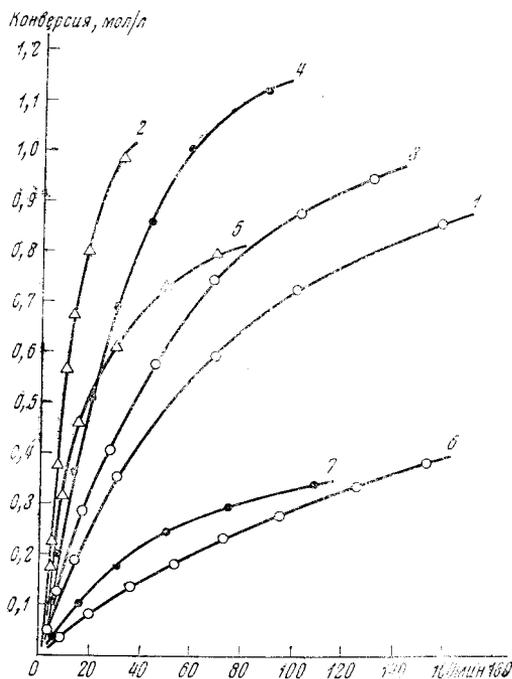


Рис. 1. Влияние концентрации добавленной воды на скорость полимеризации при температурах 0° (1, 2) и -20° (3-7) и начальных концентрациях катализатора 0,05 мол/л (1-5) и 0,003 мол/л (6, 7); $[\text{M}] = 1,5$ мол/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,0015$ мол/л (1, 3, 6); 0,003 мол/л (4, 7); 0,010 (2, 5). $[\text{M} + \text{S}] = 3,7$ мол/л

условиях, т. е. при практически полной растворимости поли- α -метилстирола и комплекса SnCl_4 с водой (который плохо растворим в алифатических растворителях, ограниченно растворим в ароматических средах), изучение закономерностей процесса проводили в смешанном растворителе — метилциклогексан — толуол при постоянной суммарной концентрации мономера (M) и ароматического растворителя (S); кинетику процесса изучали в интервале температур $+20 \div -20^\circ \text{C}$. Мономер и углеводородные растворители в последней стадии очистки обрабатывали этиллитием. Дозировку компонентов и исследование кинетики полимеризации проводили в условиях вакуума; вода и SnCl_4 дозировались в тонкостенных стеклянных шариках, разбиваемых в нужный момент бойком. При концентрациях меньших или равных $0,003$ мол/л вода вводилась в виде раствора в бензоле; при $[\text{H}_2\text{O}] > 0,003$ мол/л вода непосредственно растворялась в смеси мономер — растворитель. Температурную зависимость процесса изучали как варьируя температуру в различных опытах, так и изменяя ее по ходу одного опыта.

Как следует из полученных данных (рис. 1), при прочих постоянных концентрациях компонентов в выбранных условиях скорость полимеризации α -метилстирола увеличивалась с ростом концентрации SnCl_4 и воды. Рост скорости с увеличением концентрации воды наблюдался как при 0° , так и при -20° . Однако при -20° , в связи с понижением растворимости комплекса SnCl_4 с водой при низких температурах, в области $[\text{H}_2\text{O}] > 0,003$ мол/л наблюдалось запределывание этой зависимости (рис. 1, 5, 7).

Следует отметить, что возрастание скорости полимеризации с увеличением $[\text{SnCl}_4]$ наблюдалось не только при значениях $[\text{SnCl}_4]/[\text{H}_2\text{O}] = N \leq 1$, но и при $N > 2$, т. е. в условиях избытка свободного SnCl_4 , так как уже при $N = 0,5$ практически вся вода связана в комплексы со SnCl_4 (преимущественно в виде комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)).

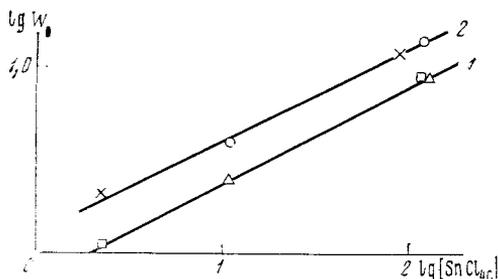
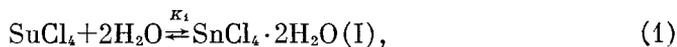


Рис. 2. Зависимость начальных скоростей полимеризации от $[\text{SnCl}_4] = [\text{SnCl}_4] - [\text{H}_2\text{O}]/2$ при 0° (1) и -20° (2); $[M] = 1,5$ мол/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,002$ мол/л; $[M+S] = 4,6$ мол/л (одинаковыми обозначениями даны точки, полученные по ходу одного опыта путем последовательного разбивания шариков с катализатором внутри дилатометра)

Рост скорости полимеризации с увеличением значения N при постоянной концентрации воды можно объяснить, как предполагалось ранее для нестационарной полимеризации стирола (4), сдвигом равновесия реакций комплексообразования в системе SnCl_4 — вода — мономер (приведенные ниже реакции (1), (2)) в сторону повышения концентрации высокоактивных комплексов предполагаемого состава $\text{SnCl}_4 \cdot M \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). Эти данные указывают на существенную роль комплексов II в процессе



Наличие комплексов $\text{SnCl}_4 \cdot M$ для стирола и α -метилстирола было установлено спектрофотометрическим методом (7). В изучаемой системе каталитической активностью обладают только комплексы четыреххлористого олова, содержащие воду (4).

Вследствие значительно более высокой основности воды по сравнению с мономером в системе должны преобладать комплексы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

причем

$$[\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cong [\text{H}_2\text{O}]/2. \quad (3)$$

В выбранных условиях ($[\text{Mo}] \gg [\text{SnCl}_4]$)

$$[\text{SnCl}_4 \cdot \text{M}] = [\text{SnCl}_{4c}] \cdot [\text{M}] / ([\text{M}] + K_3), \quad (4)$$

где

$$[\text{SnCl}_{4c}] \cong [\text{SnCl}_4] - [\text{H}_2\text{O}]/2 \quad (5)$$

(K_3 — константа нестойкости комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot \text{M}$).

Из уравнений (1)–(5) следует, что концентрация комплексов II должна определяться соотношением

$$[\text{SnCl}_4 \cdot \text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}] = k \left[\frac{\text{H}_2\text{O}}{2} \right]^{1/2} [\text{SnCl}_{4c}]^{1/2} \frac{[\text{M}]}{K_3^{1/2} ([\text{M}] + K_3)^{1/2}} \quad (6)$$

При $K_3 \gg [\text{M}]$ концентрация комплексов II должна быть пропорциональна $[\text{M}]$, при $K_3 \ll [\text{M}]$ пропорциональна $[\text{M}]^{1/2}$.

В выбранных условиях значения начальных концентраций M были измеримы с величиной K_3 , определенной из данных спектрофотометрического исследования комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot \text{M}$ (7), поэтому концентрация комплексов II должна быть пропорциональна $[\text{M}]^{n'}$, где n' определяется неравенством

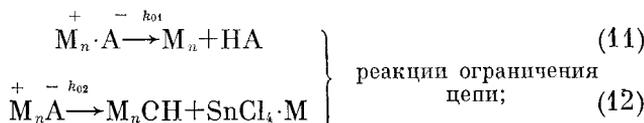
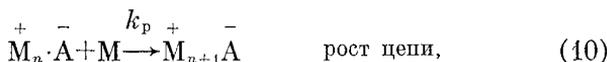
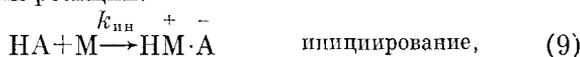
$$1 > n' > 1/2. \quad (7)$$

Зависимость скорости полимеризации от концентрации компонентов при определяющей роли комплексов II должна описываться уравнением

$$W = k' [\text{H}_2\text{O}/2]^{1/2} [\text{SnCl}_{4c}]^{1/2} [\text{M}]^n, \quad (8)$$

где значение n зависит от механизма инициирования.

Для применявшейся в работе углеводородной среды вероятной является следующая схема элементарных реакций:



HA — комплекс $\text{SnCl}_4 \cdot \text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}$; A — $\text{SnCl}_4 \cdot \bar{\text{M}} \cdot \text{OH}$; M_n — молекула, содержащая конечную двойную связь. Конечные двойные связи могут образовываться также в результате реакции передачи цепи через мономер.

Из приведенной схемы элементарных реакций с учетом (6), (7) следует, что значение n в уравнении (8) должно определяться неравенством

$$2,5 < n < 3. \quad (13)$$

Оценить порядок скорости полимеризации по концентрации воды не удалось вследствие ограниченной растворимости комплекса $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в изучавшейся системе. Данные по зависимости скорости полимеризации α -метилстирола от концентрации SnCl_4 приведены на рис. 2. Как следует из полученных результатов, порядок скорости полимеризации по $[\text{SnCl}_4]$ и, соответственно, $[\text{SnCl}_{4c}]$ как при 0° , так и при -20° близок к половине.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера изучалась при $[\text{H}_2\text{O}] = 0,002$ мол/л, значениях N , равных 1,5 и 25 при температурах 0° и -20° и $[\text{M} + \text{S}] = 4,6$ мол/л. Порядок начальной скорости по мономеру был несколько меньше трех.

На основании полученных кинетических данных можно заключить (см. соотношения (8), (13)), что в выбранных условиях преобладают комплексы I, но определяющую роль в процессе играют комплексы II. Из сопоставления начальных концентраций воды и молекулярных весов образующихся олигомеров следует, что большинство реакций ограничения цепей в изучавшихся системах при широкой вариации значений N (1,5–50) проходило без расходования воды, т. е. $k_{02} \ll k_{01}$ (реакции (11), (12)). Наличие конечных двойных связей в олигомерах α -метилстирола было установлено методом иодометрического титрования⁽⁸⁾. Молекулярные веса образующихся олигомеров возрастали с понижением температуры полимеризации.

Согласно результатам исследований температурной зависимости полимеризации α -метилстирола в интервале температур $+20 \div -20^\circ$ для значений N , равных 1,5 и 25 при $[H_2O]=0,002$ мол/л, $[M]=1,5$ мол/л, $[M+S]=4,6$ мол/л, суммарная энергия активации процесса отрицательна и составляет приблизительно -7 ккал/моль. Отрицательная энергия активации наблюдалась и в других исследованиях полимеризации α -метилстирола⁽⁴⁾.

Таким образом, в стационарных условиях полимеризации углеводородных мономеров на примере полимеризации α -метилстирола под влиянием каталитической системы $SnCl_4-H_2O$ кинетическим методом удалось показать наличие разного типа комплексов с большим и меньшим содержанием воды и исследовать кинетические закономерности процесса в условиях определяющей роли более активного комплекса с меньшим содержанием воды $SnCl_4 \cdot M \cdot H_2O$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карцова
Москва

Поступило
27 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Б. Людви́г, А. Р. Га́нтма́хер, С. С. Ме́дведев, ДАН, т. 156, 1163 (1964).
² А. Р. Га́нтма́хер, С. С. Ме́дведев, ЖФХ, т. 26, 173 (1952). ³ R. G. W. Norrish, K. E. Russel, Nature, v. 160, 543 (1947). ⁴ Катно́нная полиме́риза́ция, Ред. П. Плетш, М., 1966. ⁵ F. S. Dainton, R. H. Tomlinson, J. Chem. Soc., 1953, 151. ⁶ В. Н. Васи́льева, М. А. Я́цковская, С. С. Ме́дведев, ДАН, т. 188, 351 (1969). ⁷ Т. Б. Богомо́лова, А. Р. Га́нтма́хер, Е. Б. Лю́дви́г, Высокомолек. соед., А, т. 14, 2210 (1972). ⁸ А. А. Васи́льев, ЖОХ, т. 17, 923 (1947).