

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### I. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СИСТЕМ $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛ — СТИРОЛ, И ЗОБУТИЛЕН — СТИРОЛ И ВИНИЛ-*n*-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР — СТИРОЛ

*E. B. Людвиг, A. P. Гантмахер, C. C. Медведев*

Изучению кинетики катионной полимеризации ненасыщенных соединений посвящено в настоящее время довольно значительное число исследований. Однако в большинстве работ при рассмотрении процесса не учитывается возможность образования  $\pi$ -комплексов катализатора с мономером и их влияние на инициирование полимеризации.

Сочетание исследований кинетики раздельной и совместной полимеризации ряда мономеров дало нам возможность обнаружить ряд новых кинетических эффектов, которые трудно объяснить без учета явлений комплексообразования катализатора с мономерами.

Настоящая работа посвящена исследованию совместной катионной полимеризации трех систем: стирол —  $\alpha$ -метилстирол; стирол — изобутилен; стирол — винилбутиловый эфир. Была исследована кинетика совместной полимеризации этих систем в хлористом этиле в присутствии хлорного олова как катализатора, определены составы и молекулярные веса полученных сополимеров. Кинетику совместной полимеризации исследовали при помощи дилатометрического метода, как описано ранее [1]. Составы совместных полимеров определяли методом инфракрасной спектроскопии путем сравнения спектров сополимеров со спектрами смесей раздельных полимеров. Для съемок брали 15%-ные растворы полимеров в четыреххлористом углероде. Молекулярные веса сополимеров находили осмотическим методом; в качестве растворителя применяли метилэтилкетон.

Система стирол —  $\alpha$ -метилстирол. Составы совместных полимеров даны в табл. 1.

Как видно из табл. 1, составы сополимеров сильно обогащены более активным компонентом —  $\alpha$ -метилстиролом, причем обогащение значительно больше в области малого исходного содержания  $\alpha$ -метилстирола. На основании данных о составах были вычислены константы совместной полимеризации  $\alpha = 0,05$  (стирол) и  $\beta = 2,90$  ( $\alpha$ -метилстирол).

Молекулярные веса сополимеров даны в табл. 2.

Скорости совместной полимеризации в области молярных соотношений компонентов от 1 : 4 до 4 : 1 при 0° характеризуются серией кривых, показанных на рис. 1. Процесс полимеризации протекает без индукцион-

Таблица 1  
Составы сополимеров системы стирол —  $\alpha$ -метилстирол

Опыт №	Содержание $\alpha$ -метилстирола, мол. %		Выход сополимеров %
	в исходной смеси мономеров	в сополимере	
89	4,4	15,8	5,9
16	8,5	36,1	2,3
14	18,9	57,1	12,9
10	47,7	77,0	20,3
1	57,2	83,3	9,2
17	68,1	83,6	27,3

ного периода с постепенно уменьшающейся скоростью. Кинетическая картина, однако, резко меняется при переходе в область малых концентраций  $\alpha$ -метилстирола (рис. 2). Начальная скорость полимеризации в этом случае понижена по сравнению со скоростью раздельной полимеризации стирола. На рис. 3 показана зависимость начальных скоростей полимеризации от исходного соотношения мономеров. Снижение скорости в области малых концентраций  $\alpha$ -метилстирола (минимум на кривой) сопровождается уменьшением молекулярного веса (табл. 2, опыты 94 и 89) и связано, следовательно, с уменьшением скорости роста цепи.

Кривые полимеризации в целом в области малого содержания  $\alpha$ -метилстирола имеют вид, характерный для нестационарных процессов. После некоторого индукционного периода следует сильное возрастание скорости полимеризации во времени. Скорость при этом увеличивается в десятки раз по сравнению со скоростью раздельной полимеризации стирола.

Сравнение средних степеней полимеризации полимеров, полученных при наличии ускорения, со средними степенями полимеризации полистирола, полученного без ускорения в тех же условиях (табл. 2, опыты 63, 67 и 94) показывает, что эффект ускорения полимеризации во времени не связан с ростом молекулярного веса и обусловлен возрастанием скорости

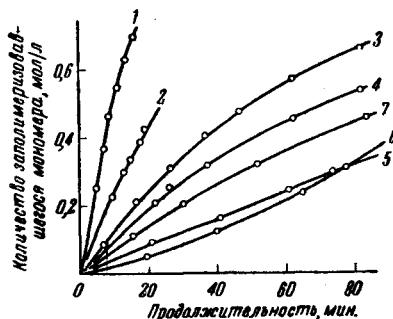


Рис. 1

Рис. 1. Скорости совместной полимеризации системы стирол —  $\alpha$ -метилстирол  $[SnCl_4] = 0,002$  моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л, температура 0°. Исходное молярное отношение стирол:  $\alpha$ -метилстирол: 1—0 : 1; 2—1 : 4; 3—1 : 2,5; 4—1 : 1; 5—2,5 : 1

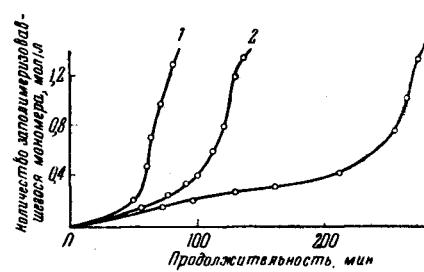


Рис. 2

Рис. 2. Скорости совместной полимеризации системы стирол —  $\alpha$ -метилстирол при малых концентрациях  $\alpha$ -метилстирола.  $[SnCl_4] = 0,002$  моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л, 0°. Исходное молярное отношение стирол:  $\alpha$ -метилстирол: 1—26 : 1; 2—49 : 1; 3—124 : 1

инициирования. С этим заключением согласуются результаты опытов по влиянию на эффект ускорения небольших количеств  $H_2O$  и  $HCl$ .

Как видно из рис. 4, добавление этих веществ в количествах, соизмеримых с концентрацией катализатора, полностью или в значительной степени уничтожает эффект ускорения. Известно, что молекулы  $H_2O$  и  $HCl$  легко дают комплексы с катализаторами Фриделя—Крафтса. Связывая катализатор в комплекс, они тем самым должны изменять условия

инициирования и, следовательно, влиять и на все процессы, связанные с актами инициирования. Поэтому их влияние на нарастание скорости во времени в данном случае находится в согласии с заключением о том, что это нарастание обусловлено актами инициирования.

S-образная форма кинетических кривых свидетельствует о том, что в начальной стадии процесса происходит накопление образований более активных, чем те, которые могут присутствовать при раздельной полимеризации стирола в тех же условиях. Характеристикой скорости этого накопления может служить наблюдаемый индукционный период. Была исследована зависимость индукционного периода от исходных концентраций компонентов.

Рис. 5 и 6 показывают, что существует обратная пропорциональность между индукционным периодом и концентрациями  $\alpha$ -метилстирола и  $\text{SnCl}_4$ . От исходной концентрации стирола индукционный период не зависит.

Таким образом:

$$\frac{1}{\tau} = k[\text{SnCl}_4] \cdot [\alpha\text{-метилстирол}]$$

Проведение полимеризации исследуемой системы в широком интервале температур (от  $-78^\circ$  до  $35^\circ$ ) показало очень сильную зависимость эффекта ускорения от температуры, причем сильно температурозависимыми оказываются как индукционный период, так и величина максимальной скорости.

На рис. 7 показан ход полимеризационных кривых при разных температурах.

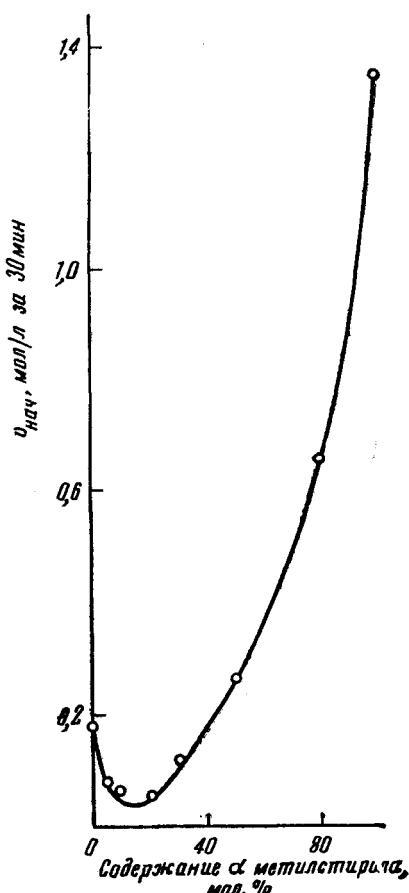


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от состава для системы стирол —  $\alpha$ -метилстирол

$[\text{SnCl}_4] = 0,002$  моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л, температура  $0^\circ$

Рис. 4. Влияние добавок  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  на эффект ускорения. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л,  $0^\circ$

1—0,002 моль/л  $\text{SnCl}_4$ , 0,004 моль/л  $\text{HCl}$ ; 2—0,002 моль/л  $\text{SnCl}_4$ , 0,010 моль/л  $\text{HCl}$ ; 3—0,006  $\text{SnCl}_4$ , 0,012 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ . Цифры на кривых указывают молярное соотношение стирол :  $\alpha$ -метилстирол.

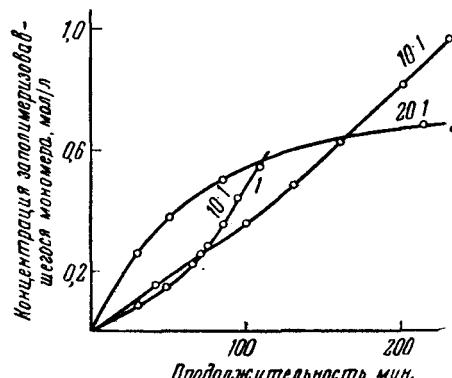


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от состава для системы стирол —  $\alpha$ -метилстирол

На рис. 8 дана зависимость между  $\ln 1/\tau$  и  $1/T$ , которая приводит к значению энергии активации реакции, равному 7,8 ккал/моль.

На величину рассматриваемого эффекта очень большое влияние оказывает диэлектрическая постоянная среды и природа растворителя.

На рис. 9 показан ход процесса полимеризации рассматриваемой системы в четырех растворителях — хлористом этиле, дихлорэтане, четыреххлористом углероде и бензole при 0°. Как видно из рис. 9, индукционный период процесса в дихлорэтане намного меньше, чем в хлористом этиле, а в таких малополярных растворителях, как  $\text{CCl}_4$  и бензол, ускорения не удалось наблюдать даже при очень длительном проведении процесса (при 0°).

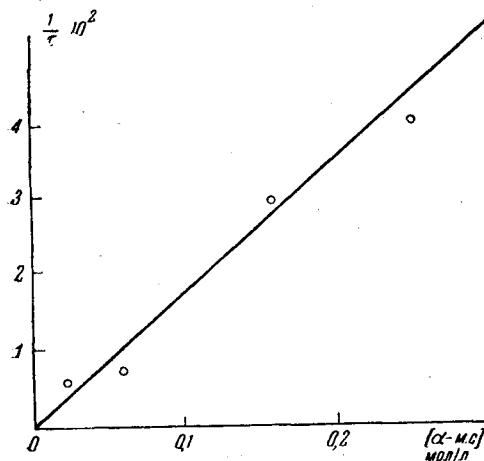


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость индукционного периода от концентрации  $\alpha$ -метилстирола  $[\text{SnCl}_4] = 0,002$  моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л, 0°

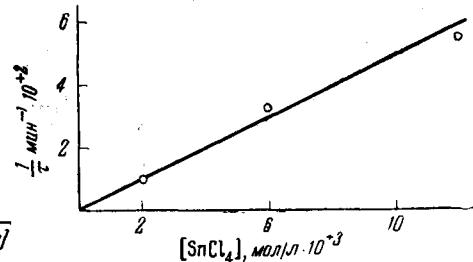


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость индукционного периода от концентрации  $\text{SnCl}_4$   
Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л. Исходное молярное  
отношение стирол:  $\alpha$ -метил стирол 20 : 1, 0°

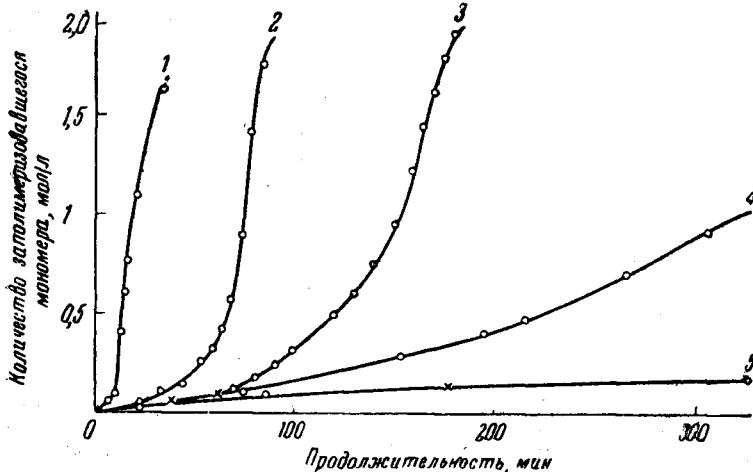


Рис. 7. Зависимость эффекта возрастания скорости полимеризации от температуры

$[\text{SnCl}_4] = 0,002$  моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л. Исходное молярное отношение стирол:  $\alpha$ -метилстирол 20 : 1; 1 — 20°; 2 — 10°;  
3 — -20°; 4 — -30°; 5 — -78°

При полимеризации изучаемой системы в  $\text{CCl}_4$  процесс начинался почти сразу после смешения мономеров, хотя и с очень малой скоростью, тогда как раздельная полимеризация стирола протекает с большим периодом полного отсутствия полимеризации (1,5 часа при 0°).  $\alpha$ -Метилстирол в тех же условиях почти не дает такого периода (рис. 10).

Система стирол — изобутилен. Составы совместных полимеров для данной системы даны в табл. 3.

Сополимеры обогащены более активным компонентом — изобутиленом, причем, так же как и в системе стирол —  $\alpha$ -метилстирол, обогащение тем больше, чем меньше исходное содержание более активного мономера.

На основании данных о составах сополимеров были вычислены константы совместной полимеризации  $\alpha_1 = 0,17$  (стирол),  $\beta_1 = 1,6$  (изобутилен).

При определении составов сополимеров методом инфракрасной спектроскопии было обнаружено, что, в то время как сополимеры хорошо растворимы в  $CCl_4$ , смеси раздельных полимеров того же состава в различных растворителях ( $CCl_4$ ,  $C_2H_4Cl_2$ ,  $CS_2$  и др.) образуют расслаивающиеся системы, в результате чего при съемках спектров для градуировочной кривой всегда наблюдалась микронеоднородность, проявляющаяся в мутности раствора. Поэтому для проверки полученных данных о составах были получены сополимеры изобутилена с *n*-хлорстиролом. Составы сополимеров этой системы представлены в табл. 4.

Вычисленные на основании этих составов константы полимеризации  $\alpha_2 = 0,05$  (*n*-хлорстирол) и  $\beta_2 = 2,90$  (изобутилен) дают возможность

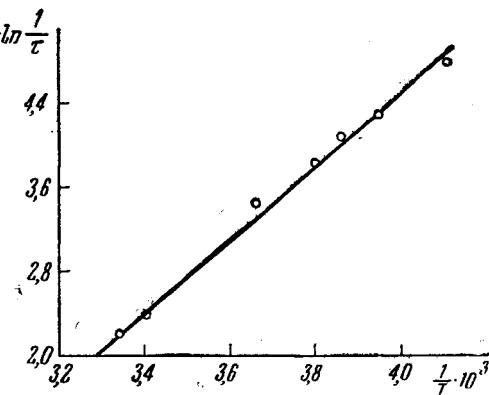


Рис. 8. Влияние температуры на индукционный период в системе стирол —  $\alpha$ -метилстирол

$[SnCl_4] = 0,002$  моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л. Исходное молярное отношение стирол :  $\alpha$ -метилстирол 20 : 1, 0°

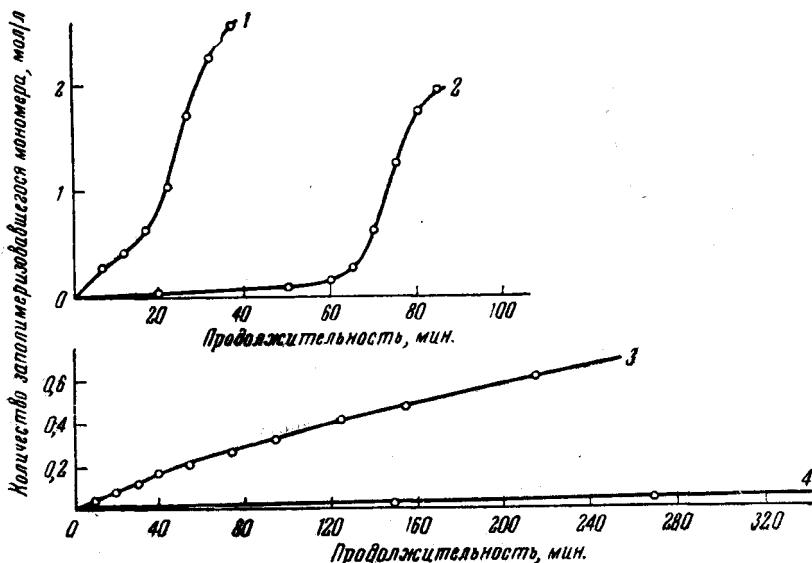


Рис. 9. Влияние природы растворителя на эффект ускорения при 0°

1—2-дихлорэтан; 2 — хлористый этил; 3 — бензол; 4 — четыреххлористый углерод  
 $[SnCl_4] = 0,002$  моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л. Исходное молярное отношение стирол :  $\alpha$ -метилстирол 20 : 1, 0°

проверить правильность полученных результатов при сравнении их с литературными данными.

По данным Оверберджера и сотр. [2] для системы стирол — *n*-хлорстирол  $\alpha_3 = 2,5$  (стирол),  $\beta_3 = 0,30$  (*n*-хлорстирол). Предполагая, что соотношение между реакционной способностью стирола (ст.) и изобутилена

Таблица 3

## Состав сополимеров системы стирол — изобутилен

Содержание изобутилена, мол. %		Выход сополимера, %
в исходной смеси мономеров	в сополимере	
45,7	63,7	28
60,8	73,7	21
78,1	84,1	51
26,8	54,1	21
19,8	37,1	10

Таблица 4  
Состав сополимеров системы изобутилен — *n*-хлорстирол

Содержание изобутилена, мол. %		Выход сополимера, %
в исходной смеси мономеров	в сополимере	
20,1	50,5	22
29,2	64,7	23
33,8	62,3	11
42,0	72,4	10

(из.) по отношению к карбониевым ионам стирола и *n*-хлорстирола (*n*-Хс.) имеет одно и то же значение, мы получаем для константы  $\alpha_1$  следующее значение:

$$\alpha_1 = \frac{k_{\text{ст. ст.}}}{k_{\text{ст. из.}}} = \frac{k_{n\text{-Хс. ст.}}}{k_{n\text{-Хс. из.}}} = \frac{\alpha_2}{\beta_3} = 0,17,$$

что согласуется с приведенным выше значением  $\alpha_1$ , полученным нами из спектроскопических данных.

Скорости совместной полимеризации стирола с изобутиленом как функция от состава исходной смеси при 0° представлены на рис. 11.

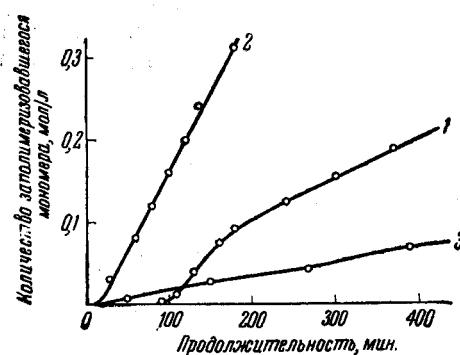


Рис. 10

Рис. 10. Скорости полимеризации в  $\text{CCl}_4$  при 0°

1 — 0,055 моль/л  $\text{SnCl}_4$ , 2,5 моль/л стирола; 2 — 0,006 моль/л  $\text{SnCl}_4$ , 2,5 моль/л  $\alpha$ -метилстирола;  
3 — 0,055 моль/л  $\text{SnCl}_4$ , 2,3 моль/л стирола и 0,12 моль/л  $\alpha$ -метилстирола.

Рис. 11. Зависимость максимальных скоростей от состава исходной смеси для системы стирол — изобутилен

$[\text{SnCl}_4] = 0,002$  моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л

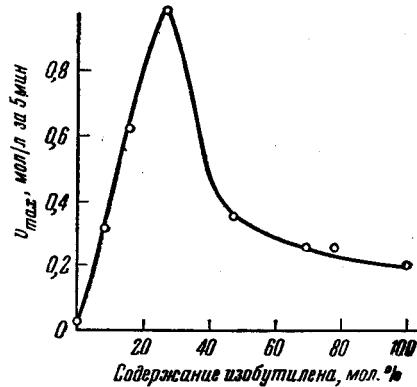


Рис. 11

Как видно из рисунка, здесь, так же как и в системе стирол —  $\alpha$ -метилстирол, наблюдаются высокие скорости полимеризации в области меньшего исходного содержания более активного мономера. Однако область проявления этого эффекта сдвинута по сравнению с системой стирол —  $\alpha$ -метилстирол в сторону большего исходного содержания активного мономера. Так, наивысшие скорости в системе стирол — изобутилен получаются при молярном соотношении стирол : изобутилен 2,5 : 1, тогда как в системе стирол —  $\alpha$ -метилстирол они лежат в области гораздо меньшего исходного содержания  $\alpha$ -метилстирола.

Кинетические кривые полимеризации для молярных соотношений стирол : изобутилен от 2,5 : 1 до 50 : 1 представлены на рис. 12.

На рис. 13 показана зависимость наблюдаемого индукционного периода от концентрации изобутилена.

Полимеризация стирола при 40°. Стирол является одним из наиболее широко исследованных мономеров. Раздельной полимеризации стирола по катионному механизму с различными катализаторами,

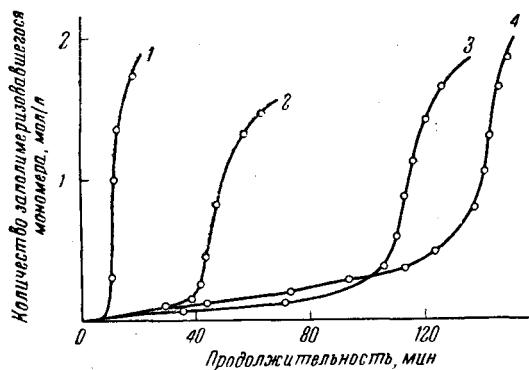


Рис. 12

Рис. 12. Скорости совместной полимеризации системы стирол — изобутилен при малых концентрациях изобутилена при 0°.  
[SnCl<sub>4</sub>] = 0,002 моль/л. Исходное молярное отношение стирол: изобутилен: 1 — 2,5 : 1; 2 — 10 : 1; 3 — 20 : 1; 4 — 50 : 1

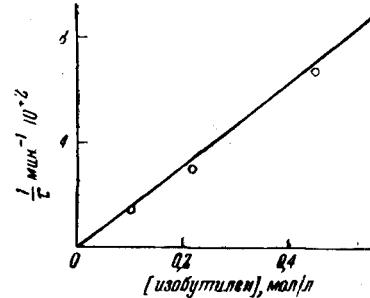


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость индукционного периода от концентрации изобутилена  
[SnCl<sub>4</sub>] = 0,002 моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л, 0°  
растворителями и добавками посвящен ряд работ [1, 3—8]. Однако большинство предыдущих исследований проводилось при температурах, не превышающих 30°, и при концентрации мономера не выше 1,8 моль/л, причем брались сравнительно небольшие степени превращения.

В работе двух из нас [1] полимеризация стирола при 20° и концентрации мономера 2,5 моль/л с катализатором SnCl<sub>4</sub> в хлористом этиле шла с некоторым нарастанием скорости полимеризации во времени, однако

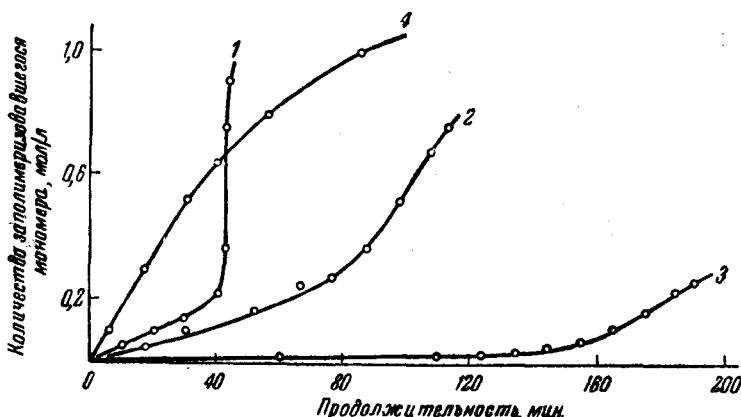


Рис. 14. Раздельная полимеризация стирола и α-метилстирола при 40°

[SnCl<sub>4</sub>] = 0,002 моль/л: 1 — 2,5 моль/л стирола; 2 — 1,5 моль/л стирола;  
3 — 1 моль/л стирола; 4 — 2,5 моль/л α-метилстирола

при концентрации катализатора 0,002 моль/л оно было не очень резким и начиналось через несколько часов после начала реакции.

Нами была проведена полимеризация стирола при 40° (концентрация мономера 2,5 моль/л, концентрация SnCl<sub>4</sub> 0,002 моль/л). Полученные в

в этих условиях кинетические кривые имеют вид, сходный с кривыми полимеризации стирола при более низких температурах в присутствии малых количеств более активного мономера — *α*-метилстирола или изобутилена (рис. 14).

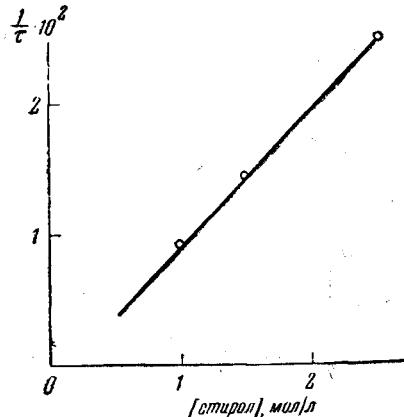


Рис. 15. Зависимость индукционного периода от концентрации стирола;  $[SnCl_4] = 0,002$  моль/л, 0°

Система стирол — *n*-бутиловый эфир. Изучение системы стирол — *α*-метилстирол и стирол — изобутилен показало, что небольшие добавки к стиролу более активных мономеров вызывают резкое возрастание скорости полимеризации последнего. В связи с этим представляло интерес исследование кинетики сополимеризации стирола с одним из наиболее активных мономеров к катионной полимеризации *n*-бутилвинилового эфира. Нами было показано, что раздельная

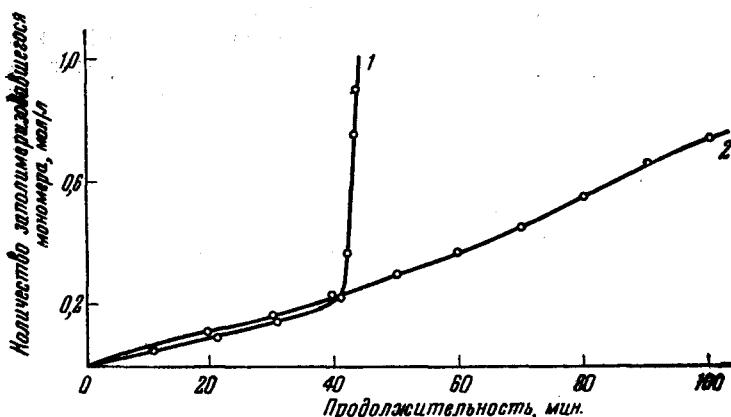


Рис. 16. Влияние воды на эффект ускорения полимеризации стирола

$[SnCl_4] = 0,002$  моль/л, стирол = 2,5 моль/л, 40°:  
1 — в отсутствие воды; 2 — в присутствии 0,006 моль/л воды

полимеризация *n*-бутилвинилового эфира и его совместная полимеризация со стиролом с катализатором  $SnCl_4$  протекают с очень большой скоростью. При введении катализатора реакционная смесь разогревается и приобретает темно-красный и затем фиолетовый цвет. Реакция заканчивается в несколько минут. Даже при полимеризации смеси, содержащей 50 мол. частей стирола и 1 мол. часть эфира, начальная скорость настолько велика, что основная масса эфира полимеризуется в первые минуты.

Система стирол — *n*-бутилвиниловый эфир имеет две характерные особенности: 1) полимеризация прекращается после исчерпывания всего

эфира; 2) цвет раствора меняется по мере протекания реакции от зеленого через оранжевый и красный к фиолетовому.

### Выводы

1. Исследована совместная катионная полимеризация трех систем стирол —  $\alpha$ -метилстирол, стирол — изобутилен и стирол — *n*-винилбутиловый эфир, а также раздельная полимеризация стирола при 40°.

2. Определены константы сополимеризации для систем стирол —  $\alpha$ -метилстирол и стирол — изобутилен.

$$\begin{aligned}\alpha &= 0,05 \text{ (стирол), } \beta = 2,90 \text{ (\alpha-метилстирол)} \\ \alpha &= 0,17 \text{ (стирол), } \beta = 1,60 \text{ (изобутилен).}\end{aligned}$$

3. При изучении скоростей совместной полимеризации обнаружен эффект частичного снижения начальных скоростей полимеризации в области малого содержания более активного компонента, связанный с уменьшением скорости роста цепи.

4. Обнаружено резкое возрастание во времени скорости полимеризации стирола в присутствии небольших количеств более активного мономера, изобутилена или  $\alpha$ -метилстирола, а также в случае раздельной полимеризации стирола при +40°. На основании измерения молекулярных весов показано, что эффект ускорения связан с возрастанием скорости иницирования.

5. Исследовано влияние на эффект ускорения температуры, концентраций компонентов, добавок  $H_2O$  и  $HCl$  и природы растворителя.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
1 VI 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Gantmakher, C. S. Medvedev, Ж. физ. химии, 23, 516, 1949.
2. T. Overberger, L. H. Argond, D. Tappner, J. J. Taylor, T. Alfrey, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4848, 1952.
3. P. H. Plesh, J. Chem. Soc., 1953, 1653, 1669, 1662.
4. D. Pepper, Trans. Faraday Soc., 45, 337, 404, 1949.
5. J. George, H. Wechsler, J. Polymer Sci., 6, 725, 1951.
6. D. O. Jordan, A. R. Matieson, J. Chem. Soc., 1952, 611, 621.
7. G. W. Williams, J. Chem. Soc., 1938, 246, 1064, 1940, 775; 1948, 1867, 1952, 1707.
8. S. Okamura, T. Higashimura, J. Polymer Sci., 21, 98, 1956.

### CHARACTERISTICS OF THE MECHANISM OF CATIONIC POLYMERIZATION. I. COPOLYMERIZATION OF THE SYSTEMS METHYLSTYRENE — STYRENE, ISOBUTYLENE — STYRENE AND *n*-VINYLBUTYL ETHER — STYRENE

*E. B. Ludvig, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev*

#### Суммарный

In the work the copolymerization has been studied of the systems styrene —  $\alpha$ -methylstyrene, styrene — isobutylene and styrene — vinyl *n*-butyl ether, as well as the individual polymerization of pure styrene at 40° in ethyl chloride with a  $SnCl_4$  catalyst. The compositions of the copolymers have been determined and the copolymerization constants for the systems styrene —  $\alpha$ -methylstyrene and styrene — isobutylene have been computed, the values being:  $\alpha_1 = 0.05$  (styrene),  $\beta_1 = 2.90$  ( $\alpha$ -methylstyrene)  $\alpha_2 = 0.17$  (styrene),  $\beta_2 = 1.60$  (isobutylene).

The copolymerization rates as a function of the initial composition have been studied. A sharp increase in rate with time has been observed on adding small quantities of the more active components to styrene, and in the polymerization of styrene alone at 40°C.

The influence on this effect of temperature, component concentrations,  $H_2O$  and  $HCl$  additions and of the nature of the solvent has been studied.