

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

II. О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

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

В предыдущем сообщении [1] были изложены результаты экспериментального изучения катионной совместной полимеризации стирола с другими мономерами. В настоящем сообщении дается обсуждение полученных результатов.

Относительная реакционная способность мономеров. Как следует из полученных ранее данных (см. [1], табл. 1 и 2), сополимеры стирола с α -метилстиролом и стирола с изобутиленом сильно обогащены более активным компонентом — α -метилстиролом или изобутиленом. Обогащение значительно больше в области малого исходного содержания более активного мономера. Это объясняется стерическими затруднениями, возникающими при взаимодействии мономера, имеющего два заместителя у углеродного атома при двойной связи с собственным карбониевым ионом. Стерический эффект проявляется и при раздельной полимеризации этих мономеров в виде пониженного теплового эффекта реакции [2, 3]. О наличии стерических затруднений свидетельствуют также значения констант совместной полимеризации для изученных систем. Согласно константам сополимеризации реакционная способность молекул α -метилстирола и изобутилена относительно карбониевого иона стирола значительно выше, чем относительно собственных карбониевых ионов.

На основании значений констант сополимеризации изученные мономеры по относительной реакционной способности можно расположить в следующий ряд: α -метилстирол > изобутилен > стирол.

Ингибирующий эффект. На примере системы стирол — α -метилстирол [1] было показано, что небольшие добавки более активного мономера к стиролу вызывают снижение начальной скорости полимеризации (см. [1], рис. 3) сопровождаемое уменьшением молекулярного веса. Эффект частичного ингибирования полимеризации менее активного мономера малыми добавками более активного мономера хорошо известен в радикальной полимеризации. Он обусловлен антибатностью между активностями мономера и соответствующего ему радикала.

В ионной полимеризации вследствие отсутствия метода определения индивидуальных констант роста и обрыва цепи такая антибатность не могла быть установлена прямыми методами. Замеченный нами эффект снижения начальной скорости полимеризации стирола малыми добавками α -метилстирола является косвенным указанием на то, что такая антибатность тут также имеет место.

Эффект возрастания скорости полимеризации во времени. Возрастание скорости полимеризации во времени, наблюдавшееся нами на системах стирол — α -метилстирол и стирол — изобутилен, а также при раздельной полимеризации стирола при более высоких температурах [1], имеет кажущуюся аналогию в радикальной полимеризации, однако эта аналогия

только внешняя. Возрастание скорости в радикальной полимеризации наблюдается при достижении значительных степеней превращения и связано с затрудненностью рекомбинации радикалов при увеличении общей вязкости системы. Оно сопровождается увеличением молекулярного веса.

Исследованный нами эффект ускорения, как было показано, связан с сильным возрастанием скорости иницирования полимеризации и является поэтому специфичным для катионной полимеризации¹.

Сходство кинетических кривых для случаев полимеризации стирола в присутствии малых добавок более активных мономеров и его раздельной полимеризации при более высоких температурах приводит к заключению о том, что в основе наблюдавшихся эффектов возрастания скорости лежит общая причина. Малые добавки активных мономеров только расширяют область проявления эффекта ускорения в сторону более низких температур. Тот факт, что такие малые добавки α -метилстирола и изобутилена, как 1 : 20 и 1 : 50, по отношению к стиролу вызывают возрастание скорости полимеризации последнего в десятки раз, приводит к заключению о том, что здесь имеет место избирательное комплексообразование катализатора с более активными мономерами.

Большинство катализаторов катионной полимеризации — галогениды Al, B, Ti, Sn, Sb, Fe, являющиеся соединениями координационно ненасыщенными, способны образовывать ряд комплексных соединений с различными молекулами (H_2O , HCl, бензол, эфиры, спирты, амины). Известны и π -комpleксы катализаторов этого типа с олефинами [4—8]. Недавно Терениным и сотрудниками [9, 10] методом инфракрасной спектроскопии было установлено образование π -комплекса $SnCl_4$ с циклогексеном (частота двойной связи циклогексена при взаимодействии его π -электронов со $SnCl_4$ снижается на 115—125 cm^{-1}). Учитывая электроноакцепторную природу катализатора и электронодонорную природу мономера в катионной полимеризации, двое из нас в 1949 г. [11] пришли к выводу о том, что катализатор в растворе мономера находится в виде π -комплекса с ним, а иницирование осуществляется путем взаимодействия такого π -комплекса с молекулой мономера [12].

Мы предполагаем, что в растворе, содержащем относительно высокую молярную долю стирола, при смешении мономеров с катализатором образуются комплексы $SnCl_4$ со стиролом. Так как координационное число Sn^{IV} равно 6, то молекула $SnCl_4$ может присоединить две молекулы мономера². Однако присоединение второй молекулы стирола к π -комплексу требует, по-видимому, значительной энергии активации, вследствие чего этот процесс протекает со значительной скоростью лишь при более высокой температуре.

Более активные мономеры — α -метилстирол и изобутилен, — обладая большей плотностью электронного облака на двойной связи, более склонны к комплексообразованию, чем стирол, и, по-видимому, могут присоединяться к комплексу стирола с $SnCl_4$ при более низких температурах³.

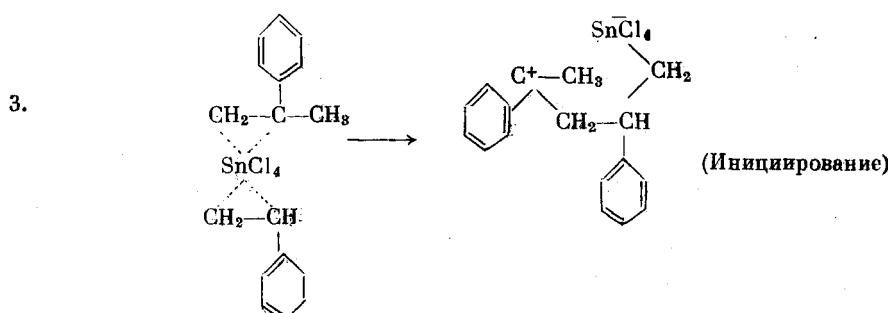
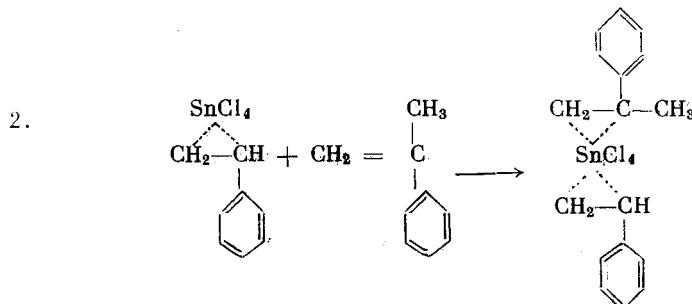
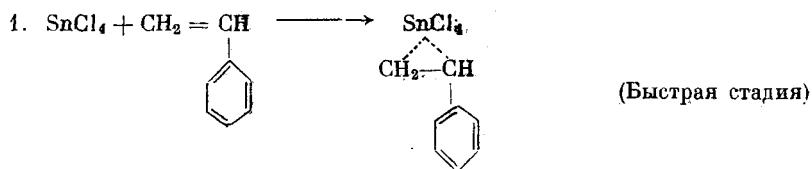
Схемы процессов иницирования для рассматриваемых случаев можно представить следующим образом.

¹ Это возрастание скорости иницирования во много раз больше некоторого возрастания скорости полимеризации, вызванного ростом средней степени полимеризации при исчерпывании малых добавок α -метилстирола в ходе процесса.

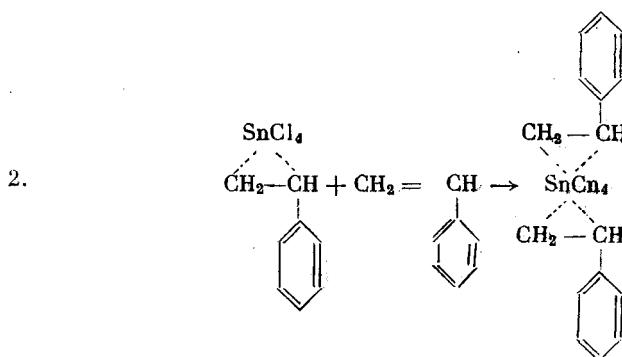
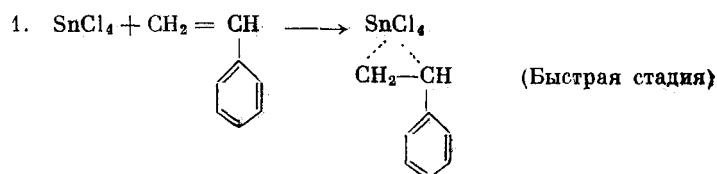
² Как известно, $SnCl_4$ образует комплексы с различными молекулами, содержащими электронодонорные группы. В этих комплексах координационное число Sn равно 6. Примером таких соединений являются комплексы $SnCl_4$ с пиридином ($SnCl_4 \cdot 2Py$) и простыми и сложными эфирами ($SnCl_4 \cdot 2\text{ЭФ}$), имеющие *цикло*-строение.

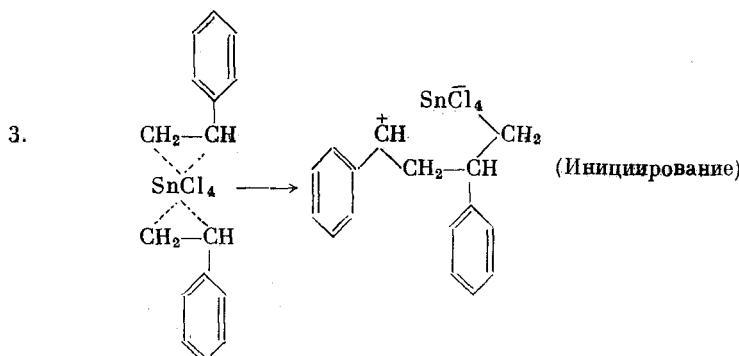
³ Возможно, что π -комплекс катализатора со стиролом связан также с одной молекулой растворителя. Присоединение второй молекулы мономера в этом случае будет связано с замещением молекулы растворителя на мономер. Однако, согласно кинетическим данным, если такие комплексы катализатора с хлористым этилом и существуют, то они являются относительно непрочными и не влияют на кинетику процесса.

I. Полимеризация стирола в присутствии малых добавок α -метилястирола



II. Полимеризация стирола при 40°





Рост и обрыв цепи происходят обычным образом. Было найдено (см. [1], рис. 5, 6, 13, 15), что величина стационарного периода τ следующим образом зависит от концентраций компонентов.

1) Для полимеризации стирола в присутствии малых добавок α -метилстирила

$$\frac{1}{\tau_1} = k_1 [\text{SnCl}_4] \cdot [\alpha\text{-метилстирол}]$$

и не зависит от концентрации стирола.

2) Для полимеризации стирола в присутствии малых добавок изобутилена

$$\frac{1}{\tau_2} = k_2 [\text{SnCl}_4] \cdot [\text{изобутилен}]$$

и не зависит от концентрации стирола.

3) Для раздельной полимеризации стирола при 40°

$$\frac{1}{\tau_3} = k_3 [\text{SnCl}_4] \cdot [\text{стирол}].$$

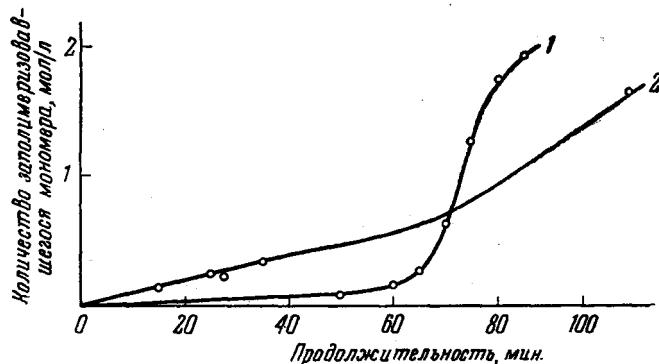
Если принять, что $[\text{SnCl}_4] = [\text{SnCl}_4 \cdot \text{стирол}]$ (что следует из кинетических данных), то полученные зависимости τ от концентраций компонентов указывают на то, что время τ связано со скоростью образования двойных комплексов катализатора с мономерами. В присутствии двойных комплексов процесс инициирования представляет собой мономолекулярную реакцию и протекает с более высокими скоростями инициирования по сравнению с бимолекулярным механизмом инициирования в присутствии монокомплексов.

Для подтверждения предложенного механизма нами был поставлен опыт, в котором порядок комплексообразования был изменен. Катализатор вводили в растворитель с малым количеством α -метилстирила, раствор выдерживали в течение времени, равного индукционному периоду при этих условиях¹ и затем вводили большое количество стирола. При этом не удается осуществить столь высоких скоростей, как при одновременном смешении мономеров. Как и следовало ожидать, начальная скорость при этом была значительно выше начальной скорости, наблюдавшейся при обычном порядке смешения мономеров, а рост скорости во времени был не очень велик (рис.).

При обычном порядке смешения мономеров предполагается, что инициирование осуществляется на комплексе $\text{SnCl}_4 \cdot$ стирол, тогда как при первоначальном введении α -метилстирила образуется комплекс $\text{SnCl}_4 \cdot \alpha$ -метилстирол, более активный в инициировании. Переход комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot \alpha$ -метилстирол в двойной комплекс путем присоединения еще одной молекулы α -метилстирила маловероятен вследствие того, что, как следует из

¹ Контрольным опытом было показано, что полимеризация α -метилстирила в этих условиях незначительна.

вышеизложенных данных, α -метилстирол не образует двойных комплексов даже при 40°. Присоединение же в качестве второй молекулы молекулы стирола протекает с измеримой скоростью лишь при более высоких температурах. Некоторое нарастание скорости, имеющее место в этом опыте, по-видимому, частично вызвано увеличением скорости роста цепи по мере исчерпывания α -метилстирола.



Опыты с различным порядком введения мономеров
 $[\text{SnCl}_4] = 0,002$ моль/л. Суммарная концентрация мономеров 2,5 моль/л. Исходное молярное отношение стирол : α -метилстирол 20 : 1, 0°; 1 — мономеры вводили одновременно; 2 — первоначально вводили α -метилстирол

Объяснение нарастания скорости полимеризации в исследованных системах образованием двойных комплексов катализатора с мономерами находит свое подтверждение в тормозящем действии добавок H_2O и HCl на этот эффект (см. [1], рис. 4). Образование π -комплексов мономеров с катализатором в этих условиях затруднено вследствие конкурирующего комплексообразования с молекулами H_2O и HCl , которые способны давать очень прочные комплексы с катализатором. Различные авторы при исследовании катионной полимеризации стирола со SnCl_4 в разных неполярных растворителях [13—16] наблюдали индукционные периоды, в течение которых полимеризация не имела места. Окамура и сотрудники считают, что наблюдавшаяся ими обратная пропорциональность между величиной индукционного периода и концентрациями катализатора и мономера обусловлена пониженной скоростью образования комплексов мономер — катализатор в малополярных растворителях.

Наличие индукционных периодов в малополярных растворителях дает возможность сравнить способность к комплексообразованию стирола и α -метилстирола. Из рис. 10 [1] видно, что даже при меньшей концентрации катализатора индукционный период в случае α -метилстирола почти отсутствует, тогда как в случае стирола он равен 1,5 часам. Эти данные подтверждают наше предположение о значительно большей способности к комплексообразованию у α -метилстирола по сравнению со стиролом. Вследствие сильного снижения скорости образования даже монокомплексов в малополярных растворителях образование двойных комплексов в этих же условиях маловероятно. Это подтверждается опытными данными. Как видно из рис. 9 [1] при 0° ускорения процесса при полимеризации стирола в присутствии малых количеств α -метилстирола наблюдать не удалось.

Из данных о константах сополимеризации изобутилена и α -метилстирола со стиролом следует, что реакционная способность молекулы изобутилена по отношению к стирольному карбониевому иону меньше, чем реакционная способность α -метилстирола.

Предполагая, что в катионной полимеризации существует симбатность между способностью мономеров к комплексообразованию и их реакцион-

ной способностью, можно заключить, что способность изобутилена к комплексообразованию с SnCl_4 меньше, чем для α -метилстирола. С точки зрения различной способности к комплексообразованию у α -метилстирола и изобутилена становится понятной различная зависимость эффекта возрастания скорости полимеризации от исходного соотношения мономеров в случае систем стирол — α -метилстирол и стирол — изобутилен.

Наибольшие максимальные скорости полимеризации в системе стирол — изобутилен наблюдались при молярном соотношении стирол : изобутилен 2,5 : 1, тогда как в системе стирол — α -метилстирол наибольшие значения скоростей были получены при значительно меньшем исходном содержании α -метилстирола. Изобутилен как менее активный мономер образует, по-видимому, менее прочные комплексы с SnCl_4 , чем α -метилстирол. В системе стирол — α -метилстирол при соотношениях стирол : α -метилстирол, равных 2,5 : 1 и 4 : 1, весь SnCl_4 связан в комплексе с α -метилстиролом и образование двойных комплексов, а следовательно, и ускорение процесса, при этих соотношениях не наблюдается.

Можно предположить, что в системе стирол — изобутилен, ввиду меньшей прочности комплексов SnCl_4 · изобутилен, в этой области концентраций существует определенное равновесное распределение SnCl_4 между его комплексами с изобутиленом и со стиролом. Наличие комплексов со стиролом создает условия для образования двойных комплексов, что приводит к эффектам сильного возрастания скорости при этих соотношениях. Сравнение данных для системы стирол — изобутилен с ранее полученными данными для системы стирол — изопрен [17] указывает на значительное сходство в кривых зависимости максимальной скорости полимеризации от исходного соотношения мономеров. Наибольшие значения максимальных скоростей в системе стирол — изопрен лежат в той же области концентраций и их абсолютное значение того же порядка, что и для системы стирол — изобутилен. Сходство в поведении изопрена и изобутилена находят свое объяснение в сходстве строения комплексов, образованных с изобутиленом и с изопреноем в случае присоединения его по месту 1—2. Следует, однако, отметить, что изобутилен как более активный мономер по сравнению с изопреноем является лучшим комплексообразователем, вследствие чего образование двойных комплексов стирол · SnCl_4 · изобутилен имеет место и при относительно низкой молярной доле изобутилена (при соотношениях стирол : изобутилен, равных 20 : 1 и 50 : 1).

Предложенный механизм инициирования дает возможность объяснить ряд кинетических эффектов, которые наблюдались в предыдущих работах по раздельной полимеризации изопрена [18] и его совместной полимеризации с бутадиеном [19]. Так, было обнаружено, что раздельная полимеризация изопрена при 0° идет с нарастанием скорости полимеризации во времени. Этот эффект резко возрастает при увеличении концентраций катализатора и мономера.

Молекула изопрена имеет две двойные связи — 1—2 и 3—4, отличающиеся плотностью π -электронов, вследствие наличия CH_3 -группы при втором углеродном атоме, и поэтому раствор изобутилена можно рассматривать как раствор смеси двух мономеров с разной активностью, взятых в молярном отношении 1 : 1. Можно предполагать, что вследствие более высокой электронной плотности связь 1—2 более активна при катионной полимеризации и соответственно при образовании π -комплексов с SnCl_4 . Поэтому в растворе SnCl_4 в изопрене относительная концентрация комплексов 3—4, по-видимому, невелика. Эти комплексы, образованные SnCl_4 со связью 3—4 изопрена, могут переходить в двойные комплексы путем присоединения второй молекулы изопрена по месту 1—2, что приводит к возрастанию скорости полимеризации во времени. Чем больше концентрация катализатора и мономера, тем больше абсолютная концентрация комплексов 3—4 и тем больше эффект ускорения. Переход комплексов SnCl_4 с двойной связью 1—2 изопрена в двойные комплексы путем

взаимодействия со второй молекулой изопрена (по аналогии с изобутиленом и α -метилстиролом) затруднен из-за стерических причин. При прибавлении бутадиена к раствору изопрена мы увеличиваем число монокомплексов, которые могут переходить в двойные при присоединении молекулы изопрена и тем самым должны увеличить эффект ускорения, что и наблюдалось на опыте.

Анализ приведенных данных указывает на то, что для катализатора SnCl_4 существует иная зависимость способности мономеров к комплексообразованию, чем наблюдавшаяся ранее Андерсоном [6], Гельман [20] и Винштейном и Люкасом [8] для соединений Pt и Ag, что обусловлено, по-видимому, различной природой связи образуемых комплексов. Так, например, Андерсон для комплексов хлоридов платины с ненасыщенными соединениями дает следующий ряд по способности мономеров к комплексообразованию: этилен > стирол > α -метилстирол. Винштейн и Люкас для солей серебра и Гельман для солей платины получили аналогичную зависимость способности мономера к комплексообразованию от его строения.

Из этих данных следует, что для солей платины и серебра способность мономеров к комплексообразованию убывает по мере возрастания числа электроположительных заместителей у углеродного атома при двойной связи, что находится в соответствии с предложенной Дьюаром и развитой Чаттом гипотезой о строении этих комплексов [21].

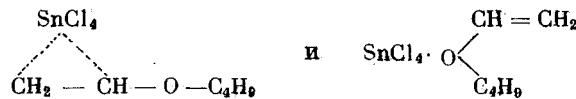
Полученный нами обратный порядок мономеров по их способности к комплексообразованию с SnCl_4 (α -метилстирол > изобутилен > изопрен > бутадиен, стирол) свидетельствует о том, что эти молекулярные соединения являются π -комплексами, в которых преобладает иной тип связи, обусловленный только смещением π -электронов к атому Sn. Предполагаемое для Pt и Ag взаимодействие d -электронов этих элементов с ненасыщенными молекулами тут, по-видимому, отсутствует.

Ранее [1] было показано, что система стирол — винил-*n*-бутиловый эфир ведет себя иначе, чем системы стирол — *a*-метилстирол и стирол — изобутилен.

Особенности полимеризации системы стирол — винил-*n*-бутиловый эфир становятся понятными, если учесть два факта: 1) очень высокую активность двойной связи эфира; 2) способность эфира образовывать весьма прочные комплексы за счет эфирного атома кислорода [22].

Высокая активность двойной связи винил-*n*-бутилового эфира приводит к очень высоким скоростям реакции, благодаря которым основная масса его полимеризуется в первые минуты после начала реакции. С другой стороны, такая активная двойная связь должна давать довольно прочные комплексы с катализатором (более прочные, чем комплексы за счет атома кислорода), которые и ведут полимеризацию. После исчерпания эфира весь SnCl_4 оказывается связанным с кислородными атомами образовавшегося сополимера. В присутствии таких комплексов полимеризация стирола не имеет места.

Изменение цвета раствора, наблюдающееся по мере протекания реакции, связано, по-видимому, с тем, что комплексы



а также карбониевые ионы винил-*n*-бутилового эфира имеют различную окраску.

Как следует из полученных нами кинетических данных, высокие скорости инициирования, наблюдавшиеся нами в выпеприведенных системах, связаны с существенной ролью двойных комплексов SnCl_4 с мономерами в процессах инициирования. Из данных по раздельной полимеризации

α -метилстирола и изобутилена следует, что образование таких двойных комплексов из мономеров, содержащих два заместителя при одном углеродном атоме у двойной связи (изобутилен, α -метилстирол), затруднено из-за стерических причин.

Для возникновения таких двойных комплексов существенным является наличие монокомплекса, состоящего из молекулы катализатора и мономера, содержащего лишь один заместитель у углеродного атома при двойной связи и, как правило, относительно мало активного в полимеризации. При этом образование двойного комплекса может происходить либо путем присоединения второй молекулы того же мономера при повышенных температурах, либо путем прибавления малых добавок более активных в полимеризации и комплексообразовании мономеров (α -метилстирол, изобутилен), что приводит к образованию двойного комплекса с молекулами разных мономеров.

Выводы

Исследованы вопросы механизма карбониевой полимеризации на примере двух систем стирол — α -метилстирол и стирол — изобутилен.

Определены константы сополимеризации этих мономерных пар, характеризующие относительную реакционную способность мономеров. Показано, что в катионной полимеризации, так же как и в радикальной, активность карбониевого иона антибатна активности мономера.

Установлены специфичные особенности полимеризации стирола в присутствии малых добавок α -метилстирола и изобутилена.

Обнаружены эффекты резкого возрастания скорости инициирования стирола в присутствии малых добавок более активных мономеров даже при относительно низких температурах, а также скорости раздельной полимеризации стирола при повышенных температурах. Непосредственными опытами показано наличие избирательного комплексообразования мономеров с катализатором.

На основе анализа экспериментальных данных эффекты резкого возрастания скорости инициирования полимеризации стирола в присутствии малых добавок более активного мономера, а также скорости раздельной полимеризации стирола при повышенной температуре объяснены на основании предположения об образовании комплексов катализатора с двумя молекулами мономера.

Приведенные результаты находятся в соответствии с ранее развитыми представлениями о возможности протекания катионной полимеризации без добавок сопакализатора и указывают на пути осуществления высоких скоростей катионной полимеризации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1332, 1959.
2. F. S. Dainton, R. H. Tomlison, J. Chem. Soc., 151, 1953.
3. A. J. Evans, M. Polanyi, J. Chem. Soc., 1947, 252.
4. P. H. Plesch. «Cationic polymerizations and related complexes», London, 1953.
5. S. Skaggs, L. Freundlich, Ann. d. chem., 431, 243, 1923.
6. J. S. Anderson, J. Chem. Soc., 1936, 1042.
7. H. J. Taufen, M. J. Millga, F. F. Claveland, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3500, 1941.
8. S. Winstein, H. Lucas, J. Amer. Chem. Soc., 60, 836, 1938.
9. В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин, Д. С. Быстров, Оптика и спектроскопия, 3, 480, 1951.
10. А. Н. Теренин, В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1100, 1958.
11. А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 23, 516, 1949.
12. А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев. Докл. АН СССР, 106, 1034, 1956.

13. S. Okamura, T. Higashimura. *J. Polymer Sci.*, **21**, 98, 1956.
14. G. W. Williams. *J. Chem. Soc.*, 1938, 1046.
15. A. R. Гантмакер, С. С. Медведев, *Ж. физ. химии*, **25**, 1328, 1951.
16. R. O. Colclough, F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 91, 1952.
17. Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, *Ж. физ. химии*, **30**, 8, 1956.
18. А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, *Ж. физ. химии*, **26**, 2, 1952.
19. А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, *Докл. АН СССР*, **100**, 275, 1955.
20. А. Д. Гельман, *Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами*, Изд. АН СССР, М., 1945.
21. M. J. O. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, **81**, 79, 1951.
22. H. Ulich, E. Hertel, W. Nespetal, *Z. phys. chemie*, **17**, 21, 1932.

**CHARACTERISTICS OF THE MECHANISM OF CATIONIC POLYMERIZATION. II.
MECHANISM OF THE ELEMENTARY REACTIONS OF CATIONIC POLYMERIZATION**

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

S u m m a r y

In the paper problems concerning the mechanism of cationic polymerization have been studied on the example of two systems: styrene — α -methylstyrene and styrene—isobutylene.

Based on the copolymerization constants the monomers may be arranged in the following series with respect to their reactivities: α -methylstyrene > isobutylene > styrene.

The steric effect has been shown to considerably influence the copolymer composition of the systems.

From an analysis of the experimental material the sharp increase in the initiation rate of styrene polymerization in the presence of small additions of the more active monomer (α -methylstyrene or isobutylene) and of the rate of polymerization of pure styrene at 40° has been explained on the assumption of the formation of a complex between the catalyst and two molecules of the monomer.

On the basis of the experimental data ways have been considered for carrying out cationic polymerization at high velocities.