

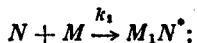
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ДИВИНИЛА

A. A. Коротков, Н. Н. Чеснокова

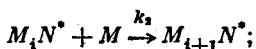
Сополимеры стирола и дивинила являются основой современных мас-совых синтетических каучуков, получаемых полимеризацией в эмульсии возбудителями перекисного типа. Естественно, что реакция сополимеризации смесей стирола и дивинила по механизму цепной радикальной полимеризации неоднократно была предметом исследований. Каталитическая сополимеризация этой системы подробно не изучалась. Известно, что при сополимеризации стирола и дивинила металлическим натрием [1, 2] и «алфиновым катализатором» [3], в отличие от цепной радикальной полимеризации, более активным мономером является стирол, так как полимер, образующийся в начальной стадии полимеризации, обогащен звеньями стирола. Наши предварительные опыты показали, что при полимеризации смесей стирола и дивинила бутиллитием образуется сополимер, обедненный звеньями стирола, т. е. стирол является менее активным мономером. Это противоречие и послужило основанием для постановки настоящего исследования, начатого с изучения кинетики раздельной полимеризации стирола и дивинила бутиллитием в бензоле, т. е. в условиях гомогенной полимеризации¹.

На примере полимеризации изопрена бутиллитием [5] показано, что кинетика гомогенной каталитической полимеризации удовлетворительно описывается, если допускается существование трех элементарных реакций:

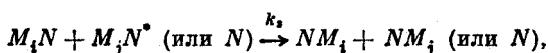
1) зарождения цепей:



2) роста цепей



3) обрыва цепей



где M и N — мономер и катализатор, $M_i N^*$ и $M_j N^*$ — активные растущие полимерные молекулы и NM_i и NM_j — металлоорганические высокомолекулярные соединения.

Наиболее существенным отличием гомогенной каталитической полимеризации бутиллитием от цепной радикальной является своеобразие реакции обрыва цепей. При радикальной полимеризации каждый акт обрыва цепей сопровождается исчезновением двух активных центров полимеризации, двух свободных радикалов. При каталитической полимеризации при обрыве цепей за счет взаимодействия активных молекул между собой каждый элементарный акт приводит к образованию двух молекул металлоорганических соединений (NM_i и NM_j), обладающих

¹ Основные результаты исследования доложены на IX конференции по высокомолекулярным соединениям [4].

свойствами исходного катализатора, т. е. способных вновь стать активными центрами полимеризации при взаимодействии с молекулой мономера.

Уравнение кинетики суммарной реакции полимеризации, состоящей из трех указанных элементарных реакций, имеет довольно сложный вид:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{k_2 n_0}{k_1 m_0} \frac{1}{\left(1 + \frac{k_3 n_0}{k_1 m_0}\right)^2} \cdot \left\{ \left(1 + \frac{k_3 n_0}{k_1 m_0}\right) k_1 \varphi - 1 + \exp \left[- \left(1 + \frac{k_3 n_0}{k_1 m_0}\right) k_1 \varphi \right] \right\},$$

где k_1 , k_2 и k_3 — константы скоростей элементарных реакций, m_0 и m — концентрация мономера в начальный момент и ко времени τ .

$n_0 = \sum_{i=0}^{\infty} [M_i N] + \Sigma [M_i N^*]$ — начальная концентрация катализатора, x — относительная глубина полимеризации и φ — условное время, величина которого определяется равенством: $\varphi = \int_0^t m d\tau$ и может быть вычислена с достаточной точностью графическим методом из экспериментальных данных [6].

Если допустить, что при полимеризации дивинила и стирола, даже в хорошем растворителе, каковым является бензол, $k_3 \ll k_1$, приведенное уравнение кинетики значительно упрощается. Так как в наших опытах $n_0 \ll 1 < m_0$, то $k_3 \cdot n_0 / k_1 \cdot m_0 \ll 1$, и поэтому этой величиной можно пренебречь в выражениях сумм и уравнение приобретает вид

$$x = \frac{k_2 \cdot n_0}{k_1 \cdot m_0} (k_1 \varphi + e^{-k_1 \varphi} - 1).$$

Уже при относительно небольшой глубине полимеризации оказывается справедливым неравенство

$$e^{-k_1 \varphi} \ll 1 < k_1 \varphi$$

и уравнение кинетики становится линейным:

$$x = \frac{k_2 \cdot n_0}{k_1 \cdot m_0} (k_1 \varphi - 1).$$

При экспериментальном изучении кинетики реакции всегда известны значения n_0 и m_0 , а отсчеты x_i и φ_i могут быть подобраны так, что сохраняется условие линейности уравнения. Поэтому аналитическим или графическим методом не представляет труда определить величину каждой из констант k_1 и k_2 с точностью не менее 10% (относительной).

Если $k_3/k_1 > 1$, а отношение $n_0/m_0 \ll 1$ и остается постоянным во всех опытах (в настоящем исследовании $n_0/m_0 \approx 0,01$), то при небольшом различии (несколько ккал/моль) между энергиями активации элементарных реакций зарождения и обрыва цепей можно принять, что выражение $1 + (k_3 \cdot n_0)/(k_1 \cdot m_0) = c \approx \text{const}$ и не зависит от температуры реакции в узком интервале температур. Тогда уравнение кинетики полимеризации принимает вид:

$$x = \frac{k_2}{c} \cdot \frac{1}{ck_1} \cdot \frac{n_0}{m_0} \{ ck_1 \varphi - 1 + e^{-ck_1 \varphi} \}.$$

Следовательно, в этом случае на основании экспериментальных данных оказывается возможным вычислить только величины k_2/c и $c \cdot k_1$. Поэтому достаточно достоверно могут быть найдены величины кажущихся энергий активации двух элементарных реакций, величины же предэкспоненциальных множителей будут отличаться от истинных для одной реакции в $1/c$ раз, для другой — в c раз. Ниже принимается, что $k_3 \ll k_1$.

Оказалось, что при раздельной полимеризации бутиллитием стирол является значительно более активным мономером по сравнению с диви-

нилом. Кинетические кривые при 10, 20 и 30° для первого практически совпадают с таковыми для второго при 30, 40 и 50°, соответственно (рис. 1). Если руководствоваться величинами констант элементарных реакций, вычисленных указанным ранее способом, то это различие в активности обусловлено более высокой активностью стирола как при реакции зарождения, так и роста цепей (см. табл. 1 и рис. 2).

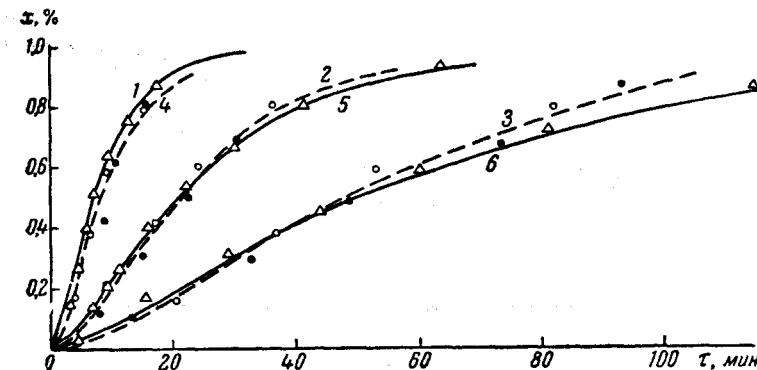


Рис. 1. Кинетические кривые раздельной полимеризации стирола (кривые 2, 3, 4) и дивинила (кривые 1, 5, 6)

1—50°; 2—20°; 3—10° и 4—30°; 5—40°; 6—30°
При построении кривых использованы константы скоростей элементарных
реакций, приведенные в табл. 1

Существенны следующие обстоятельства. При полимеризации стирола, как и следовало ожидать, кажущаяся энергия активации реакции зарождения цепей несколько (примерно на 2000 кал) выше таковой реакции роста цепей, при одинаковых в пределах ошибок опыта значениях предэкспоненциального множителя. При полимеризации дивинила реализуется несколько необычная зависимость: при относительно небольшой (11,5 ккал/моль) энергии активации реакции зарождения цепей оказалась очень высокой (18,0 ккал/моль) энергия активации реакции роста цепей. Значительная скорость суммарной реакции полимеризации обязана исключительно высокому значению величины предэкспоненциального множителя или, другими словами, исключительно благоприятным стерическим факторам образования переходного состояния. Это последнее обстоятельство приводит к очень любопытному явлению при сополимеризации стирола и дивинила бутиллитием. Независимо от температуры и соотношения концентраций мономеров (см. рис. 3, а, б, в), а также от концентрации катализатора, сперва полимеризуется дивинил с небольшим количеством стирола со скоростью, присущей дивинилу при раздельной полимеризации. После того как израсходуется основное количество дивинила и его концентрация в оставшемся мономере достигнет 5—8 %, начинает полимеризоваться стирол с примесью дивинила также со скоростью, присущей чистому стиролу. Вероятно, при полимеризации дивинила бутиллитием активный центр полимеризации, представляющий сложный комплекс ион-дипольного характера, оказывает влияние даль-

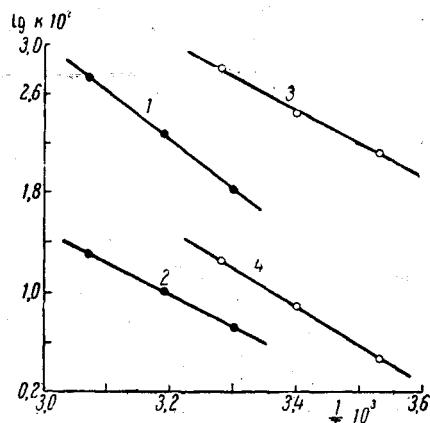


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от обратной абсолютной температуры для дивинила: 1 — для k_2 , 2 — для k_1 и для стирола, 3 — для k_2 и 4 — для k_1

него порядка. Можно допустить, что это влияние заключается в поляризации молекул дивинила, находящихся в поле активного центра полимеризации, и образовании вокруг последнего оболочки из ориентированных мономерных молекул. Поэтому, хотя силы отталкивания между реаги-

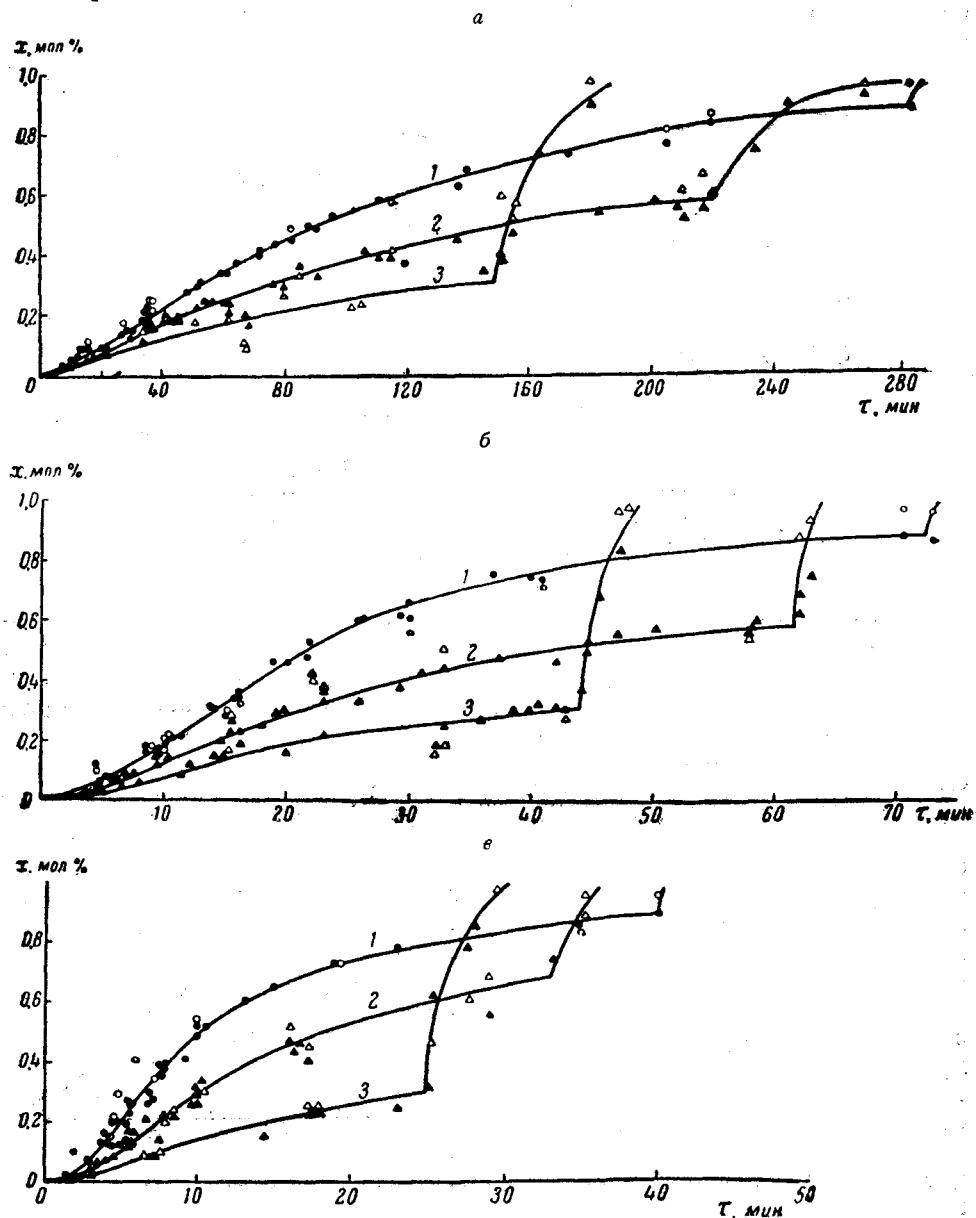


Рис. 3. Кинетические кривые совместной полимеризации стирола и дивинила.

Соотношение стирол/дивинил: 1 : 4 (1); 1 : 1 (2) и 1 : 0,33 (3). \blacktriangle — по сокращению объема реакционного раствора; $\circ \Delta$ — по весу образовавшегося полимера; а — при 30°; б — при 40°; в — при 50°

рующими молекулами относительно велики (кажущаяся энергия активации 18 ккал/моль), благодаря высокой ориентации мономерных молекул скорость реакции роста цепей оказывается достаточно высокой. При взаимодействии дивинила с литийорганическим соединением (исходным бутиллитием или образующимися при полимеризации новыми высокомолекулярными литийорганическими соединениями) подобная «сольватация»

отсутствует, что приводит к снижению кажущейся энергии активации реакции и частоты столкновений определенным образом ориентированных реагирующих молекул (фактор частоты на шесть порядков ниже, чем при реакции роста цепей).

Таблица 1

Значения величин констант скоростей элементарных реакций, кажущейся энергии активации и предэкспоненциальных множителей при полимеризации стирола и дивинила бутиллитием в бензole

Мономер	Стирол			Дивинил		
Температура реакции, °С	10,3	20,7	31,9	30,4	40,9	82,9
Исходная концентрация (моль/л):						
мономера	1,77 ¹	1,75 ¹	1,72 ¹	2,36	2,26	2,57
бутиллития	0,015 ¹	0,019 ¹	0,019 ¹	0,024	0,023	0,026
Величина констант (г·моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹):						
k_1	0,03	0,08	0,18	0,05	0,10	0,20
k_2	1,4	2,8	6,5	0,7	1,9	5,3
Величина предэкспоненциальногомножителя и энергии активации (ккал):						
реакции зарождения цепей	$1,07 \cdot 10^{10}$; 14,0			$1,05 \cdot 10^7$; 11,4		
реакции роста цепей	$0,8 \cdot 10^{10}$; 12,3			$0,7 \cdot 10^{13}$; 18,0		

¹ Среднее из двух опытов.

При полимеризации стирола подобной «сольватной» оболочки также не образуется. Поляризующее действие как литийорганических соединений, так и активных центров распространяется только на ближние молекулы мономера и поэтому в обоих случаях величина фактора частоты имеет один и тот же порядок (10^{10}). Однако силы отталкивания в переходном состоянии существенно меньше при реакции роста цепей, т. е. при взаимодействии молекул мономера с активными центрами. (Кажущаяся энергия активации 12 ккал/моль вместо 14 ккал/моль при взаимодействии с литийорганическими соединениями.)

При совместной полимеризации дивинила и стирола активные центры, будучи «экранированными сольватированной оболочкой» первого, оказываются мало доступными для молекул стирола, поэтому создается видимость более высокой активности дивинила.

Если исходить из обычно принятых представлений, что состав сополимера обусловлен только величиной констант сополимеризации α и β , т. е. соотношением констант скоростей реакций роста цепей, то не представляет труда графическим методом вычислить эти величины, используя полное интегральное уравнение сополимеризации [7]¹. На основании

¹ При графическом вычислении констант сополимеризации, а также при построении графика «состав сополимера — глубина полимеризации» удобно пользоваться интегральным уравнением сополимеризации в следующем виде:

$$\lg \frac{B_0 - (x - xy)}{B_0} - \beta \lg \frac{A_0 - xy}{A_0} = \left(\frac{1}{P} + \beta \right) \left\{ \lg \left(\frac{A_0}{B_0} - \frac{1}{P} \right) - \lg \left[\frac{A_0 \cdot xy}{B_0 \cdot (x - xy)} - \frac{1}{P} \right] \right\},$$

где $P = (1 - \alpha) / (1 - \beta)$, α и β — константы сополимеризации, A_0 и B_0 — относительная начальная концентрация мономеров ($A_0 + B_0 = 1$), x — глубина полимеризации в долях единицы и y — содержание звеньев первого мономера (A) в сополимере, также в долях единицы.

экспериментальных данных о составе сополимера при глубине полимеризации 10 и 20% и трех соотношениях стирол : дивинил, равных 0,77 : 0,23; 0,5 : 0,5 и 0,2 : 0,8, величины констант сополимеризации системы стирол — дивинил оказались следующими: $\alpha = 0,05$ и $\beta = 15$.

На графике «состав образующегося сополимера — глубина полимеризации» (см. рис. 4) только при высоком содержании стирола в исходной смеси экспериментальные точки в пределах ошибок опытов, обусловленных неточностью при дозировке мономеров и наличием ошибок при определении содержания звеньев стирола в сополимере, ложатся вокруг кривой, построенной на основании интегрального уравнения сополимеризации с использованием ранее приведенных значений констант α и β (сплошная кривая I). При равных исходных концентрациях стирола и дивинила большинство экспериментальных точек лежит выше так построенной кривой (кривая II), а при малом содержании стирола — вне кривой на большом ее протяжении (рис. 4, кривая

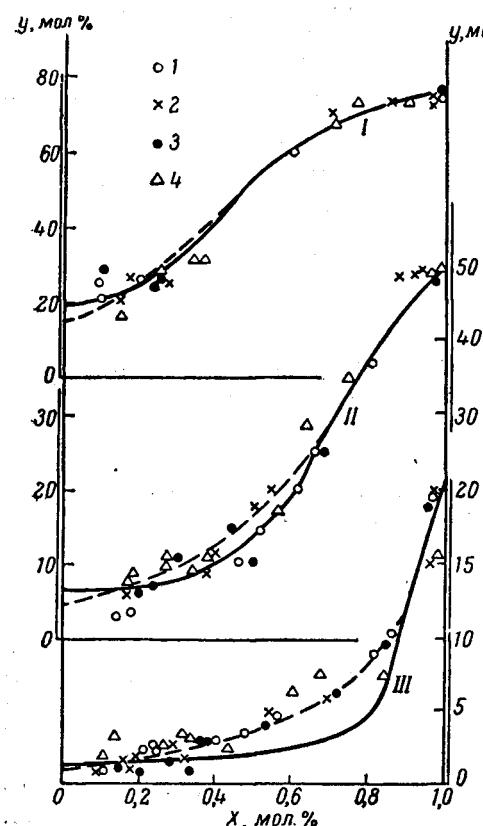
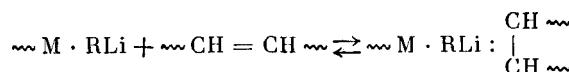


Рис. 4. Зависимость содержания звеньев стирола (y) от глубины полимеризации (x). Соотношение стирол/дивинил: I — 1 : 0,33; II — 1 : 1 и III — 1 : 4.

Экспериментальные точки: концентрация бутиллития 0,02 моль/л при 30°—I; 40°—2 и 50°—3; концентрация бутиллития 0,0033 моль/л при 50°—4. Сплошные кривые вычерчены для $\alpha = 0,05$ и $\beta = 15$, пунктирные для $\alpha_1 = 0,05$, $\beta_1 = 20$ и $\gamma_1 K = 4$

III). Методом подбора, увеличивая значения константы α или уменьшая β , можно найти такие их значения, при которых кривая III при глубине превращения, равной 0,6—0,8, пройдет район экспериментальных точек, но тогда кривые I, II и III будут лежать значительно выше точек в районе небольшой глубины превращения ($x \approx 0,2$). Расчетные кривые могут на всем их протяжении проходить вблизи экспериментальных точек для всех трех концентраций стирола в том случае, если величины α и β являются зависимыми от относительной концентрации дивинила и глубины превращения: α должна возрастать, а β — уменьшаться с повышением глубины превращения и концентрации дивинила. Такая зависимость возможна в том случае, если образующийся сополимер дивинила оказывает существенное влияние на протекание реакции сополимеризации. Известно [8], что симметрично двузамещенные этиленовые углеводороды способны с электроноакцепторными соединениями образовывать так называемые π -комплексные соединения. Например, псевдобутилен, подобно простым эфирам, ускоряет реакцию полимеризации дивинила бутиллитием [8]. При полимеризации дивинила бутиллитием главная часть мономерных молекул соединяется в 1,4-положение, т. е. полимерные молекулы содержат звенья, имеющие строение симметрично замещенных этиленовых углеводородов $\sim\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\sim$, поэтому можно допустить их участие в построении активного центра полимеризации:



Следовательно, при сополимеризации дивинила и стирола будут существовать два вида активных центров: а) «простые» — построенные из активных концевых групп полимерных молекул ($\sim M \cdot RLi$), и б) «сложные», содержащие дополнительно группы средней части полимерных молекул ($\sim M \cdot RLi : (CH_2)^\sim$). Каждый из видов активных центров должен характеризоваться своей величиной констант сополимеризации; примем для первого вида активных центров α_1 и β_1 , а для центров второго вида — α_2 и β_2 . Результирующие величины кажущихся констант сополимеризации будут определяться равенством

$$\alpha = \alpha_1 c + \alpha_2 (1 - c) \text{ и } \beta = \beta_1 c + \beta_2 (1 - c),$$

где c — относительная концентрация первого вида активных центров.

С другой стороны, концентрация последних связана с константой равновесия ранее приведенной реакции уравнением

$$K = \frac{(1 - c)}{c ([B_0] - [B])},$$

где $[B_0]$ и $[B]$ — концентрации дивинила начальная и к моменту испытания.

Положим, что $\alpha_2 = \gamma_1 \alpha_1$ и $\beta_2 = \gamma_2 \beta_1$, тогда решение полученной системы уравнений будет следующим:

$$\alpha = \frac{1 + \gamma_1 K ([B_0] - [B])}{1 + K ([B_0] - [B])} \alpha_1 \text{ и } \beta = \frac{1 + \gamma_2 K ([B_0] - [B])}{1 + K ([B_0] - [B])} \beta_1.$$

Всегда $([B_0] - [B]) < 1$, а равновесие реакции образования «сложных» активных центров смешено влево, т. е. также и $K < 1$; поэтому $K ([B_0] - [B]) \ll 1$. Следовательно, можно принять, что величины кажущихся констант сополимеризации с достаточной точностью описываются уравнениями:

$$\alpha = \alpha_1 \{1 + \gamma_1 K ([B_0] - [B])\} \text{ и } \beta = \beta_1 \{1 + \gamma_2 K ([B_0] - [B])\}.$$

Естественно, при нулевом превращении, т. е. когда $[B] = [B_0]$, $\alpha = \alpha_1$ и $\beta = \beta_1$. Полученным результатом можно воспользоваться для вычисления величин α и β в том случае, если $\alpha_1 \beta_1 = 1$, так как после подстановки значения α получается легко интегрируемое дифференциальное уравнение сополимеризации:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \alpha_1 \{1 + \gamma_1 K ([B_0] - [B])\} \cdot \frac{[A]}{[B]},$$

а после интегрирования:

$$\lg \frac{[A]}{[A_0]} = \alpha \left\{ (1 + \gamma_1 K [B_0]) \lg \frac{[B]}{[B_0]} + \frac{[B_0] - [B]}{2,303} \gamma_1 K \right\}.$$

Введя обозначения: x — глубина превращения волях единицы и y — относительное содержание в сополимере звеньев первого мономера (стирола), получим выражение, удобное для построения расчетных кривых:

$$\begin{aligned} -\lg [A_0] + \alpha_1 \{1 + \gamma_1 K [B_0]\} \lg [B_0] + \lg ([A_0] - xy) = \\ = \alpha \{1 + \gamma_1 K [B_0]\} \lg ([B_0] + xy - y) + \gamma_1 K \frac{x(1-y)}{2,303}. \end{aligned}$$

Так как произведение экспериментально найденных приближенных значений α и β при глубине превращения 10—20% оказалось близким

к единице ($\alpha \cdot \beta = 0,05 \cdot 15 = 0,75$), то было принято, что в нашем случае $\alpha_1 \cdot \beta_1 = 1$. Методом подбора найдено, что при значениях $\alpha_1 = 0,05$ и $\gamma_1 \cdot K = 4$ (соответственно $\beta_1 = 20$ и $\gamma_2 K = 0,25$) экспериментальные точки ложатся в пределах ошибок опытов вокруг расчетных кривых, независимо от соотношения концентраций мономеров, температуры сополимеризации (в узком интервале температур 30—50°) и концентрации катализатора (см. рис. 4, пунктирные кривые). Таким образом для случая сополимеризации стирола и дивинила бутиллитием в растворе бензола с достаточной достоверностью можно принять $\alpha_1 = 0,05$ и $\beta_1 = 20$.

Наличие произведения констант, равного единице, означает, что относительная активность активного центра полимеризации не зависит от концевого звена мономера. Иными словами, любой из двух мономеров дает центр полимеризации примерно равной активности. Это является существенным отличием от реакций сополимеризации по цепному, свободно-радикальному механизму, при котором активный мономер дает малоактивный центр полимеризации — свободный радикал и, наоборот, малоактивный мономер дает активный свободный радикал.

При большом различии в активности сополимеризующихся мономеров для случая цепной радикальной полимеризации наблюдается явление предела полимеризации: при относительно малом количестве возбудителя образующиеся свободные радикалы, реагируя с высокоактивным мономером, дают малоактивные радикалы, которые практически нацело исчезают за счет реакций рекомбинации или диспропорционирования. При рассматриваемой катализитической полимеризации подобные реакции отсутствуют, поэтому, естественно, отсутствует и предел полимеризации. После того как исчерпан мономер, более активный в сополимеризации, центры полимеризации остаются связанными с растущими молекулами и продолжают полимеризацию другого мономера. В результате получается блок-сополимер, молекулы которого построены из блока, состоящего в основном из звеньев дивинила, небольшого сополимерного участка и блока, состоящего из звеньев стирола. Прямое определение содержания блоков полистирола методом окисления [9] показало, что при высоком содержании звеньев стирола в сополимере главная их часть составляет блоки (табл. 2).

Таблица 2
Результаты опытов с определением содержания блоков полистирола в полимере

Темпера- тура реакции, °С	Исходная концен- трация, моль/л		Глубина полимериза- ции, %	Содержание звеньев стирола, мол. %	
	стирола	дивинила		общее	в блоках
30	0,48	1,78	97,7	19	0
30	1,06	0,99	14,5	3	0
30	0,91	0,93	52,0	15	0
30	1,02	1,08	67,1	25	1,7
40	1,06	0,93	88,5	49	24
30	1,03	1,00	97,8	53	35
30	1,47	0,45	19,8	26	0
30	1,43	0,45	60,0	60	45
40	1,52	0,52	70,5	71	49
30	1,37	0,42	99,0	84	67
40	1,45	0,47	97,2	72	63

При полимеризации чистого дивинила, растворенного в псевдобутилене, наблюдается не только увеличение скорости полимеризации, но и увеличение содержания 1, 2 звеньев дивинила в полимере. Поэтому различие в концентрации «сложных» активных центров, комплексно связанных

ных с внутренними двойными связями полимера, в зависимости от концентрации стирола должно было привести к изменению содержания 1, 2 звеньев дивинила в полимере. Действительно, при раздельной полимеризации дивинила в бензole содержание 1, 2 звеньев составляло 25% (среднее для трех температур); при сополимеризации и концентрации стирола в исходной смеси, равной 20, 50 и 70%, содержание 1,2 звеньев дивинила в полимере (от общего содержания последних) соответственно составляло 24, 20 и 18%. Снижение содержания 1, 2 звеньев дивинила с повышением температуры с 30 до 50° составляло 3–5%.

Характеристическая вязкость полученных полимеров до глубины полимеризации 50–60% лежала в области $0,055 \pm 0,010$, независимо от температуры реакции и отношения концентраций мономеров. При большей глубине полимеризации наблюдалось некоторое ее повышение. В большинстве опытов при глубине полимеризации выше 95% характеристическая вязкость полимеров была 0,075–0,100, и только в нескольких опытах была равна 0,12–0,15, т. е. совпадала с рассчитанной, если исходить из предположения, что каждая молекула бутиллития образует одну полимерную молекулу (см. рис. 5).

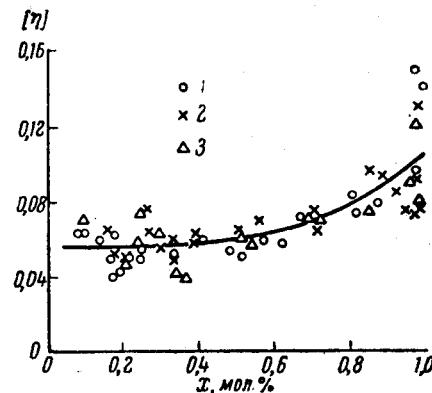
Экспериментальная часть

Исходные продукты. В качестве растворителя применяли бензол, так как при полимеризации в растворе предельных углеводородов образующийся полистирол и его сополимеры с дивинилом при сравнительно небольшой глубине выпадают из раствора и тем самым нарушается гомогенность реакции. Применявшийся бензол имел т. кип. 80°, d_4^{20} 0,879 и n_D^{20} 1,5012; его хранили под азотом в виде бензольного раствора бутиллития.

Дивинил получали термическим разложением его комплексных соединений с солями одновалентной меди; согласно анализу методом конденсации с малеиновым ангидридом продукт содержал 99,4% дивинила. Стирол после лабораторной перегонки выкипал при 60°/36 мм, имел d_4^{20} 0,9060 и n_D^{20} 1,5458. Бутиллитий в виде раствора в бензole получали действием хлористого бутила на металлический литий. Определение содержания бутиллития в растворе производили методом двойного титрования [10].

Порядок проведения опытов по полимеризации. Полимеризацию проводили в так называемых двойных ампулах [5], состоящих из двух сосудов (30–40 и 50–60 мл), соединенных градуированной трубкой с ценой делений 0,25 мл и разделенных тонкой перегородкой. Каждую часть ампулы перед заполнением тщательно сушили в вакууме при 180–200°. В один из сосудов вводили растворитель и мономеры, в другой — раствор катализатора. Заполнение и запайку ампулы производили в условиях, исключающих попадание воздуха.

Реакционную ампулу выдерживали до начала опыта не менее 20 мин. в водяном терmostате, разбивали перегородку при помощи стеклянной палочки, помещенной в ампулу, и начинали отсчет времени. За течением полимеризации судили по сокращению объема содержимого ампулы. После достижения желаемой глубины полимеризации ампулу переносили в охла-



дительную смесь ($\sim -40^\circ$), вскрывали, добавляли к реакционному раствору примерно 5 мл этилового спирта и тщательно перемешивали. Содержимое ампулы растворяли в бензоле и полимер высаживали метиловым спиртом. После вторичного переосаждения полимер сушили в вакууме. По весу полимера, а также по величине сокращения объема реакционного раствора судили о количестве образовавшегося полимера. Величина сокращения объема реакционного раствора, приходящаяся на один моль

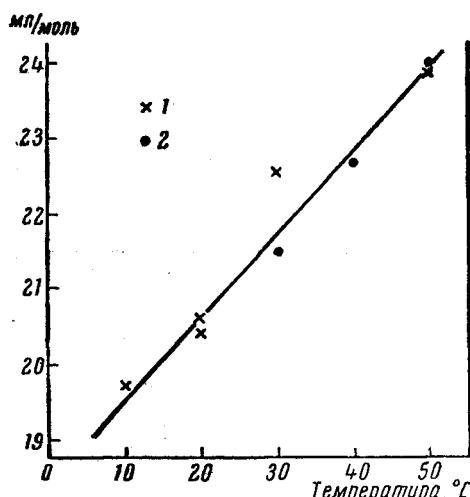


Рис. 6. Зависимость удельного сокращения объема (мл/моль мономера) реакционного раствора от температуры при полимеризации стирола (1) и дивинила (2)

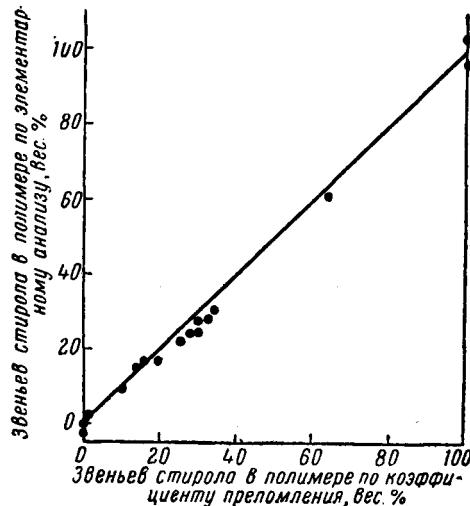


Рис. 7. Результаты определения содержания звеньев стирола в полимерах методом элементарного анализа

заполимеризованного мономера, примерно пропорциональна температуре полимеризации и в случае дивинила и стирола не зависит от природы мономера (рис. 6). Это обстоятельство позволяет при сополимеризации дивинила и стирола судить о глубине полимеризации по величине сокращения объема реакционного раствора. Во всех опытах начальная концентрация мономеров (сумма) составляла 2,1—2,3 моль/л, бутиллития около 0,02 моль/л.

Анализ полимеров. О содержании звеньев стирола в полимере судили по коэффициенту преломления при 20°. При большом содержании звеньев стирола определение приходилось проводить при 50—60° и затем вводить поправку на изменение коэффициента при повышении температуры. Коэффициент преломления для полидивинила, полученного полимеризацией дивинила бутиллитием при 30, 40 и 50°, во всех случаях оказался равным $n_D^{20} 1,5155$. Коэффициент преломления, отвечающий полистиролу в эластическом состоянии, был принят равным $n_D^{20} 1,6014$.

В нескольких образцах полимера содержание звеньев стирола было вычислено на основании результатов элементарного анализа по соотношению, содержание углерода (%) содержание водорода (%). При низком содержании звеньев стирола в полимере (до 20%) результаты определения по элементарному анализу совпадают с результатами, найденными по коэффициенту преломления. В области более высокого содержания первые несколько ниже вторых, но лежат в пределах погрешности измерений (рис. 7).

Для значительного числа образцов сополимера было сделано определение йодных чисел [11]. При высоком содержании звеньев стирола в сополимере (свыше 20%) найденные йодные числа хорошо совпадают с вычисленными (при построении кривой йодное число полидивинила

принято равным 436 — среднее значение из шести определений, теоретически вычисленное йодное число равно 470). При малом их содержании (<20%) йодное число оказалось несколько ниже вычисленных (рис. 8). Эта систематическая ошибка вызвана следующим обстоятельством: малое содержание звеньев стирола, как правило, отвечает небольшой глубине полимеризации; при построении кривой, а также при расчете содержания звеньев стирола в полимере на основании его коэффициента преломления нами не вводилась поправка на содержание в полимере концевой бутильной группы из бутиллития; обе поправки действуют в одном направлении, поэтому при малой глубине полимеризации всегда наблюдается систематическое отклонение в сторону более низких значений йодного числа.

Определение содержания в полимере звеньев стирола, составляющих блоки полистирола, производили методом окисления образца полимера гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии четырехокиси осмия [9]. Окисление происходит по месту двойных связей с образованием альдегидов. При наличии в полимере звеньев стирола между звеньями дивинила образующиеся относительно низкомолекулярные диальдегиды растворимы в спирте. Звенья стирола, соединенные в виде блока, остаются без изменения. По весу нерастворимой части продуктов окисления судили о содержании блоков полистирола.

Определение содержания 1,2 звеньев производили методом инфракрасной спектроскопии на обертонах [12], а определение характеристической вязкости образующихся полимеров — по вязкости бензольных растворов при 20°.

Выводы

При изучении раздельной и совместной полимеризации дивинила и стирола бутиллитием в бензоле установлено следующее.

1. При раздельной полимеризации стирол является более активным мономером по сравнению с дивинилом; величина энергии активации реакции роста цепей в первом случае 12,3 ккал/моль, во втором — 18 ккал/моль.

2. При совместной полимеризации первоначально реагирует дивинил, т. е. последний обладает более высокой активностью по сравнению со стиролом. Такое «обращение» активности обусловлено более благоприятными стерическими факторами при взаимодействии молекул дивинила с активными центрами (фактор частоты на три порядка выше, чем у стирола).

3. Каждущаяся величина констант сополимеризации зависит от глубины полимеризации вследствие участия дивинильных звеньев полимера в образовании активных центров полимеризации.

4. Произведение констант сополимеризации равно единице, т. е. относительная активность центров полимеризации не зависит от природы концевого мономерного звена.

5. При высоком содержании стирола в исходной смеси не наблюдается явления предела полимеризации; первоначально реагирует дивинил со скоростью, отвечающей таковой при раздельной полимеризации, затем

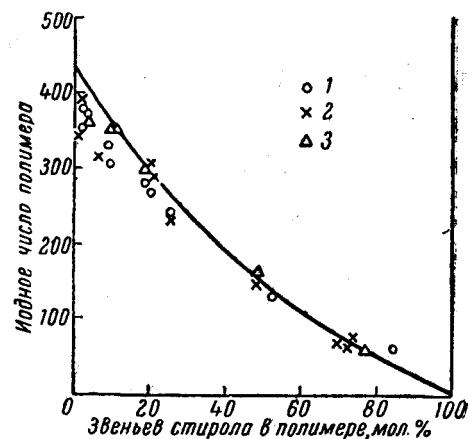


Рис. 8. Йодные числа сополимеров с различным содержанием звеньев стирола:

1 — образцы сополимеров, полученных при 30°; 2 — при 40° и 3 — при 50°. При построении расчетной кривой йодное число для полидивинила принято равным 436

реагирует стирол. В результате такого течения реакции полимеризации образуется своеобразный блок-сополимер, состоящий из двух блоков — блока полидивинила с небольшой примесью звеньев стирола и блока полистирола.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
24 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, W. J. Bailey, J. E. Inskeep, *J. Polymer Sci.*, 1, 275, 1946.
2. W. A. Schulze, W. W. Grouch, C. S. Lynch, *Industr. and Eng. Chem.*, 41, 414, 1949.
3. B. A. Stewart, H. L. Williams, *Industr. and Eng. Chem.*, 45, 173, 1959.
4. Н. Н. Чеснокова, А. А. Коротков, Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 32.
5. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
6. R. Ginehl, R. Simha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 706, 1943.
7. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Т. А. Штрайхман, *Успехи химии*, 19, 265, 1950.
8. А. А. Коротков, Mezinatodhi symposium makromolekularni chimie, Praha, 1957; Documentation — 66.
9. J. M. Kolthoff, T. S. Lee, C. W. Cargr, *J. Polymer Sci.*, 1, 429, 1946.
10. H. Gilman, A. H. Hanbein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1515, 1944.
11. А. А. Васильев, *Ж. общ. химии*, 17, 923, 1947.
12. М. А. Бургова, А. А. Коротков, Изв. АН СССР, Сер. физ., 14, 452, 1950.

CATALYTIC COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND DIVINYL

A. A. Korotkov, N. N. Chesnokova

Summary

A kinetic study has been made of the polymerization and copolymerization of styrene and divinyl by butyllithium in benzene. On separate polymerization styrene is the more active, the activation energy of chain growth being 12.3 kcal/mole, whereas for divinyl it is 18.0 kcal/mole. The copolymerization constants of the system styrene—divinyl were found to be $\alpha = 0.05$ and $\beta = 20$, i. e. divinyl is the more active. The phenomenon of «reversion» of the activity is caused by more favorable steric factors in the case of divinyl, the magnitude of the frequency factor in the Arrhenius equation being greater by three orders. In copolymerization the value of α has been found to increase with extent of polymerization and with initial divinyl concentration, caused by participation of the 1,4 divinyl units of the polymer chains in the formation of active centers. Since in the copolymerization process the active center of polymerization remains bound to the polymer chains, a peculiar type of block copolymerization takes place, comprising a polydivinyl block with incorporated styrene units, in conformity with the value of the copolymerization constant, and a polystyrene block.