

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 1

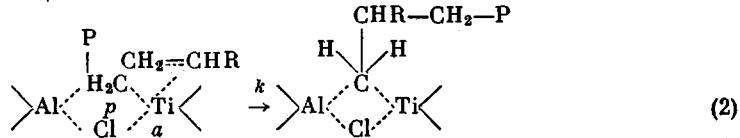
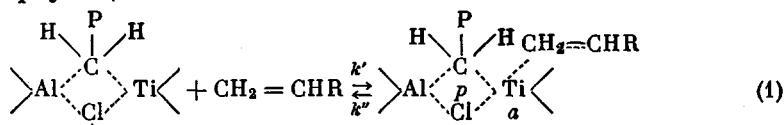
УДК 541.64+678.746+678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА СО СТИРОЛОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ α -TiCl₃ — Al(C₂H₅)₃

*E. B. Заболотская, B. A. Ходжемиров, A. P. Гантмахер,
C. C. Медведев*

В предыдущем сообщении [1] приведены результаты экспериментального исследования полимеризации изопрена и сополимеризации изопрена со стиролом под действием комбинированного катализатора α -TiCl₃ — Al(C₂H₅)₃. Настоящее сообщение посвящено обсуждению полученных данных.

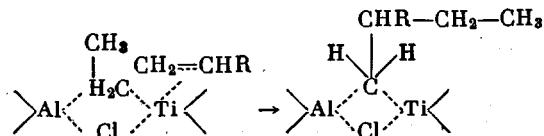
При рассмотрении процессов полимеризации, протекающих в присутствии комплексных катализаторов типа AlR₃ + TiCl₃, различными исследователями [2—6] было развито представление в том, что эти процессы протекают через стадию комплексообразования мономера с титановой компонентой катализатора и последующего внедрения молекулы мономера в полимерную цепь



В соответствии с этим мостиковый катализитический комплекс можно представить как двухцентровую систему, в которой центр *a* (адсорбционный центр) связывает молекулу мономера, а центр *p* (реакционный центр) присоединяет адсорбированную молекулу мономера к растущей цепи. Механизм перехода: адсорбированная молекула → звено полимерной цепи в настоящее время еще не совсем ясен.

Раздельная полимеризация мономеров

При обсуждении полученных результатов предполагается, во-первых, что первичное инициирование, т. е. реакция



существенно не влияет на скорость полимеризации (постоянство скорости во времени [1, 5], независимость скорости от концентрации Al(C₂H₅)₃ [5]) и, во-вторых, что размер полимерных молекул ограничивается реакциями обрыва молекулярных цепей, при которых происходит регенерация активных центров. При этих допущениях, согласно реакциям (1) и (2), скорость полимеризации будет определяться долей адсорбционных

центров типа a , занятых адсорбированными молекулами соответствующего мономера, и скоростью вхождения адсорбированного мономера в полимерную цепь, т. е. для стирола

$$V_A = k_{A^*A} \cdot \sigma_A \quad (3)$$

для изопрена

$$V_B = k_{B^*B} \cdot \sigma_B. \quad (4)$$

(Все величины здесь и далее будут снабжаться для стирола индексом A для изопрена индексом B .) V_A и V_B — общая скорость полимеризации стирола и изопрена, σ_A и σ_B — доли адсорбционных центров, занятых молекулами стирола и изопрена в моль/л, k_{A^*A} и k_{B^*B} — константы скоростей реакций адсорбированных молекул стирола и изопрена с соответствующими активными центрами типа p .

Все значения скоростей, констант, σ и p отнесены к поверхности катализатора, соответствующей одному молю $TiCl_3$ с постоянной и известной величиной зерен.

Из условий стационарности следует, что

$$\sigma_A = \frac{k'_A [A]}{k''_A + k_{A^*A} + k'_A [A]}, \quad (5)$$

$$\sigma_B = \frac{k'_B [B]}{k''_B + k_{B^*B} + k'_B [B]}, \quad (6)$$

k'_A и k''_A , k'_B и k''_B — константы скоростей адсорбции и десорбции мономеров соответственно, $[A]$ и $[B]$ — концентрации мономера в объеме.

Так как скорость полимеризации стирола пропорциональна концентрации мономера [5], то $k'_A [A] \ll k''_A + k_{A^*A}$. Тогда

$$\sigma_A = \frac{k'_A [A]}{k''_A + k_{A^*A}} \quad (7)$$

$$V_A = k_{A^*A} \frac{k'_A}{k''_A + k_{A^*A}} [A] = k_{A^*A} \cdot k_A [A]. \quad (8)$$

Из экспериментальных данных, приведенных в предыдущем сообщении [1], $k_{A^*A} k_A = 1 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин.

Между скоростью полимеризации и концентрацией изопрена не наблюдается пропорциональной зависимости, как видно из рис. 3 работы [1].

Из уравнения (9), полученного путем преобразования уравнений (4) и (6),

$$\frac{1}{V_B} = \frac{k''_B + k_{B^*B}}{k'_B} \frac{1}{k_{B^*B} [B]} \frac{1}{k_{B^*B}} + \frac{1}{k_{B^*B}} \quad (9)$$

и использования значений V_B и $[B]$, приведенных в табл. 1 сообщения [1], графическим путем (рисунок) определены значения $k_{B^*B} = 4,15 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ и

$$k_B = \frac{k'_B}{k''_B + k_{B^*B}} = 0,65 \text{ л/моль.}$$

Из найденных значений k_{B^*B} и k_B могут быть оценены значения σ_B и коэффициенты адсорбции изопрена.

Кроме того, путем нахождения зависимости k_{B^*B} от температуры, представлялось интересным оценить величину энергии активации реакции (2). С этой целью была исследована зависимость скорости полимеризации изопрена от концентрации мономера при различных температурах (60—80°). Величина энергии активации оценена примерно в 16,5—18 ккал/моль *.

* Полученное значение можно рассматривать как энергию активации реакции (2), полагая, что число активных центров на поверхности катализатора существенно не изменяется в указанной области температур.

Как видно из сопоставления кривых на рис. 3 сообщения [1], при низких концентрациях скорость полимеризации изопрена превышает скорость полимеризации стирола. Близкие значения скоростей раздельной полимеризации изопрена и стирола наблюдаются при концентрациях мономера 2–3 моль/л. При более высоких концентрациях, как следует из характера обеих кривых, стирол полимеризуется с большей скоростью, чем изопрен.

Такое обращение скоростей может быть объяснено следующим образом. Найденная зависимость скорости полимеризации изопрена от его концентрации указывает на образование более прочных комплексов катализатора с изопреном, чем со стиролом, т. е. на большую величину σ_B по сравнению с σ_A . Эти данные находятся в соответствии с ранее полученными результатами по влиянию добавок мономеров различного строения на скорость полимеризации этилена [6], согласно которым по способности образовывать адсорбционные комплексы с титановой компонентой катализатора (*α*-центрами), мономеры располагаются в следующий ряд: бутадиен > изопрен > стирол > изобутилен > *α*-метилстирол*.

Из равенства скоростей, наблюдаемого в области концентраций 2,5–3 моль/л, можно заключить, что если $\sigma_B > \sigma_A$, то k_{A^*A} должно быть $> k_{B^*B}$. При низких концентрациях мономеров высокое значение σ_B , по сравнению с σ_A , превалирует над большим значением k_{A^*A} по сравнению с k_{B^*B} — ($\sigma_B/\sigma_A > k_{A^*A}/k_{B^*B}$), и общая скорость полимеризации изопрена (реакции (1) и (2)) превышает скорость полимеризации стирола. По мере увеличения концентрации изопрена степень заполнения *α*-центров катализатора молекулами изопрена сильно возрастает (σ_B/σ_A уменьшается), вследствие чего дальнейшее увеличение концентрации изопрена мало сказывается на скорости полимеризации.

При концентрации изопрена, примерно равной 2,7 моль/л, $\sigma_B/\sigma_A = k_{A^*A}/k_{B^*B}$.

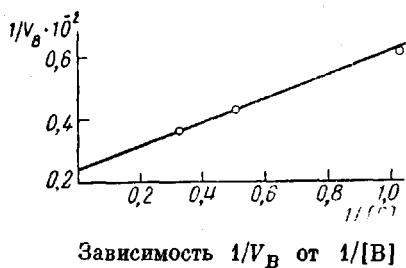
При дальнейшем повышении концентрации изопрена величина σ_B изменяется мало, стремясь к постоянному значению, в то время как σ_A продолжает неуклонно расти пропорционально концентрации мономера. Поэтому в области концентраций мономеров, превышающих 2,7 моль/л, ($\sigma_B/\sigma_A < k_{A^*A}/k_{B^*B}$), что вызывает обращение скоростей.

Совместная полимеризация

При рассмотрении данных, полученных при сополимеризации стирола и изопрена, необходимо учитывать ряд ее особенностей, проявляющихся при протекании как адсорбционных, так и реакционных процессов.

Опытами по раздельной полимеризации было показано, что адсорбционные свойства относительно *α*-центров у изопрена представлены значительно сильнее, чем у стирола, т. е. $\sigma_B \gg \sigma_A$. Поэтому число свободных *α*-центров, на которых может адсорбироваться стирол при наличии двух мономеров, будет значительно сокращено. Это сокращение приближительно можно принять равным $1 - \sigma_B$. Тогда доля *α*-центров, занятых молекулами стирола, будет равна $\sigma_A(1 - \sigma_B)$. Вместе с тем, долю *α*-центров, занятых молекулами изопрена — σ_B , можно принять прежней, так как малая адсорбируемость стирола едва ли существенно ее изменит.

* Из этого ряда (бутадиен активнее изопрена) можно предположить, что в образовании комплекса молекулы изопрена с титановой компонентой катализатора преимущественно участвует связь 3–4 молекулы изопрена.



Зависимость $1/V_B$ от $1/[B]$

При совместной полимеризации меняется природа *p*-центров. Эти центры могут быть стирольными или изопреновыми звеньями, причем сумма числа стирольных и изопреновых центров будет равна единице, т. е. $p_A + p_B = 1$. Четыре возможные реакции внедрения адсорбированных на *a*-центрах мономеров в полимерные цепи характеризуются четырьмя константами: k_{A^*A} , k_{B^*B} , k_{A^*B} , k_{B^*A} , из которых первые две имеют то же численное значение, что и при раздельной полимеризации стирола и изопрена; две последние определяют скорость реакций адсорбированных молекул изопрена и стирола с p_A - и p_B -центрами соответственно.

Скорость входления каждого из мономеров (стирола *A* и изопрена *B*) в сополимер, в данной системе может быть определена следующими уравнениями:

$$-\frac{dA}{dt} = k_{A^*A}\sigma_A p_A (1 - \sigma_B) + k_{B^*A}\sigma_A p_B (1 - \sigma_B) \quad (10)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_{B^*B}\sigma_B p_B + k_{A^*B}\sigma_B p_A. \quad (11)$$

Отношение скоростей присоединения двух мономеров

$$\frac{dA}{dB} = \frac{\sigma_A (1 - \sigma_B)}{\sigma_B} \cdot \frac{k_{A^*A}p_A + k_{B^*A}p_B}{k_{B^*B}p_B + k_{A^*B}p_A}. \quad (12)$$

Из условия стационарности для p_A - и p_B -центров

$$k_{A^*B}p_A\sigma_B = k_{B^*A}p_B\sigma_A (1 - \sigma_B)$$

может быть определено отношение p_A/p_B

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{k_{B^*A}\sigma_A (1 - \sigma_B)}{k_{A^*B}\sigma_B}, \quad (13)$$

а так как из равенств (6) и (7) $[\sigma_A (1 - \sigma_B)]/\sigma_B$ может быть заменено $k_A [A]/k_B [B]$, то отношение p_A/p_B будет представлено следующим образом:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{k_{B^*A}k_A [A]}{k_{A^*B}k_B [B]}. \quad (14)$$

Уравнение (12) после деления числителя и знаменателя на $p_B \cdot k_{BA} \cdot k_A$ и использования равенства (14) приобретает вид:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{\frac{k_{A^*A} \cdot k_A [A]}{k_{A^*B} \cdot k_B [B]} + 1}{\frac{k_{B^*B}k_B}{k_{B^*A}k_A} + \frac{[A]}{[B]}}. \quad (15)$$

Выражение (15) представляет собой видоизмененную форму уравнения дифференциального состава, с константами сополимеризации следующего вида:

$$r_A = \frac{k_{A^*A}k_A}{k_{A^*B}k_B} \text{ (для стирола),}$$

$$r_B = \frac{k_{B^*B}k_B}{k_{B^*A}k_A} \text{ (для изопрена).}$$

Значения констант сополимеризации, вычисленные из полученных данных о составах сополимеров, равны: $r_A = 0,1$; $r_B = 6,0$.

Как видно из рис. 9 сообщения [1], очень малые добавки изопрена резко снижают скорость полимеризации стирола. Это явление, однако, не может быть объяснено большим покрытием поверхности катализатора молекулами изопрена — при добавке изопрена, равной 5 мол. %, σ_B составляет величину, равную всего лишь 0,06. Наблюдаемый ингибирующий эффект, аналогичный понижению скорости полимеризации менее активного мономера при добавке более активного мономера при радикаль-

ной полимеризации, обусловлен, как видно из приведенных ниже данных, понижением скорости реакции (2) при замене стирольной молекулы на изопреновую в конечном звене растущей цепи. Так величины

$$r_1 = \frac{k_{A^*A}}{k_{B^*A}} = 2,2 \text{ и } r_2 = \frac{k_{B^*B}}{k_{A^*B}} = 0,27,$$

вычисленные из значений констант раздельной и совместной полимеризации [7] (см. таблицу), характеризуют более высокую реакционную способность центра r_A по сравнению с центром r_B .

Выводы

1. Рассмотрен механизм полимеризации как процесс, протекающий в две стадии — стадию адсорбции и стадию присоединения адсорбированной молекулы к растущей цепи.

2. Определена константа скорости перехода адсорбированной молекулы изопрена к концу растущей цепи $k_{BB} = 4,15 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

3. Из данных о составах сополимеров рассчитаны константы сополимеризации: $r_A = 0,1$ (для стирола), $r_B = 6,0$ (для изопрена).

4. Показано, что эффект резкого понижения скорости полимеризации стирола малыми добавками изопрена обусловлен понижением скорости присоединения молекул стирола к полимерной цепи при замене молекулы стирола на молекулу изопрена в конечном звене растущей цепи.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Заболотская, В. А. Ходжемиров, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 5, 76, 1963.
2. F. Patai, H. Sipp, Angew. Chem., 70, 496, 1958.
3. G. Natta, J. Pasquon, Advances in catalysis, Academy Press, N. Y.—London, 11, 68, 1959.
4. N. G. Gaylord, Trans. N. Y. Acad. Sci., 22, 387, 1960.
5. Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1213, 1960.
6. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1391, 1960.
7. Е. В. Заболотская, В. А. Ходжемиров, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 140, 825, 1961.

THE MECHANISM OF THE α -TiCl₃—Al(C₂H₅)₃ CATALYZED POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE AND STYRENE

*E. V. Zabolotskaya, V. A. Khodzhemirov, A. R. Gantmakher,
S. S. Medvedev*

Summmary

The mechanism of the α -TiCl₃—Al(C₂H₅)₃ catalyzed polymerization and copolymerization of isoprene and styrene has been investigated. Some constants, characterizing isoprene polymerization have been determined and the rate constant of transition of the isoprene molecule from the catalytic complex to the copolymer chain has been calculated, the value being $4,15 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. The relative reactivities calculated from the equation derived for the differential composition of the polymer for the case of strong adsorption of one of the monomers (isoprene) are 6 for isoprene and 0.1 for styrene. It has been shown that inhibition of styrene polymerization by small isoprene additions is due to decrease in the rate of addition of styrene molecules to the end unit of the polymer chain when this unit is an isoprene instead of a styrene residue.

Константы раздельной полимеризации	Константы совместной полимеризации
$k_{A^*A} \cdot k_A = 1 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	$r_A = \frac{k_{A^*A} \cdot k_A}{k_{A^*B} \cdot k_B} = 0,1$
$k_{B^*B} = 4,15 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	$r_B = \frac{k_{B^*B} \cdot k_B}{k_{B^*A} \cdot k_A} = 6,0$
$k_B = 0,65 \text{ л/моль}$	$r_1 = \frac{k_{A^*A}}{k_{B^*A}} = 2,2$
$k_{B^*B} \cdot k_B = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	$r_2 = \frac{k_{B^*B}}{k_{A^*B}} = 0,27$