

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 7

1966

УДК 66.095.26

ОБ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Б. К. Басов, В. Д. Чайллингольд, Э. Г. Лазарянц

Работы в области полимеризации, проводимые в последнее время, привели к открытию каталитического действия в полярной, в частности, водной среде ряда солей металлов восьмой группы при полимеризации бутадиена, стирола, метилметакрилата и других углеводородов [1]. Некоторые из новых катализаторов обнаруживают определенный стереорегулирующий эффект. Так, была показана возможность получения 1,4-транс-полибутадиена при помощи солей родия, иридия [2, 3], 1,2-полибутадиена в присутствии солей палладия [4]. Эффективность катализатора и его стереорегулирующая способность определяются как природой металла, так и строением аниона. Наряду с простейшими галоидными соединениями могут применяться их комплексы с олефинами (цикlopентадиенилхлорид палладия, циклооктадиенилхлорид родия) [5] и перекиси металлов [6].

Настоящее сообщение содержит некоторые данные об эмульсионной полимеризации изопрена и стирола с применением в качестве катализаторов различных солей кобальта и других металлов.

Экспериментальная часть

Изопрен концентрации 99,5%, полученный дегидрированием изопентана, тщательно освобождали от следов ингибитора и перегоняли.

Стирол концентрации 99,7% освобождали от следов гидрохинона и перегоняли в вакууме.

Эмульгаторы: динатриевая соль моноалкилсульфонатарной кислоты (ДНС), полученная на основе малеинового ангидрида и вторичных спиртов фракции $C_{14} - C_{20}$; алкиларилсульфонат натрия общего формулы $RArSO_3Na$, где $R - C_{12}$, $Ar -$ бензол; алкилсульфат натрия на основе вторичных спиртов общего формулы $ROSO_3Na$, где $R - C_{10} - C_{20}$.

Катализаторы: $CoSiF_6$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $TiCl_3$. Для работы применяли реактивные препараты солей металлов.

Воду освобождали от кислорода двойной дистилляцией в присутствии перманганата калия.

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, которые заполняли в условиях, обеспечивающих отсутствие кислорода воздуха.

Непосредственно перед загрузкой готовили водный раствор эмульгатора (концентрация 9–10%) и раствор катализатора. После этого раствор катализатора вливался в раствор эмульгатора при перемешивании. Проверяли значение pH полученной смеси и доводили соляной кислотой или едким натром до требуемого значения. Ампулы непрерывно в течение реакции встряхивались в термостате при 50°. По окончании реакции полимер из латекса высаживали метанолом, тщательно отмывали от примесей и сушили в вакуум-эксикаторе после предварительного переосаждения из раствора в ксилоле. Выход полимера оценивали по сухому остатку латекса и весу выделенного полимера.

Анализ микроструктуры полизопрена осуществляли с помощью ИК-спектрофотометра UR-10.

Полимеризация изопрена. Полимеризацию изопрена проводили по следующему рецепту:

Изопрен	100	вес. ч.
Вода	250	" "
Эмульгатор	7,9	" "
Катализатор:		
соли кобальта	2,0	" "
треххлористый титан	0,5	" "

Можно было предполагать [4], что pH среды влияет на скорость полимеризации, поэтому для большинства солей и эмульгаторов выход полимера определяли при различных значениях pH среды.

Результаты полимеризации изопрена различными катализаторами приведены в табл. 1.

Некоторые авторы [7] считают, что подобные катализаторы образуют координационные комплексы с мономером. Возможность образования таких комплексов определяется донорно-акцепторными характеристиками атома переходного металла и непредельного углеводорода. Комплекс образуется благодаря наличию π -электронов двойной связи и незаполненной внутренней d -орбиты атома переходного металла.

Устойчивость и строение образующихся комплексов определяет скорость реакции и порядок присоединения мономерных звеньев.

К сожалению, пока отсутствуют надежные способы определения характеристики строения предполагаемых комплексов между соединением металла и мономера. Тем не менее можно предполагать, что более устойчивые комплексы должны быть менее склонны к генерации активных центров, а следовательно, должны давать меньшую скорость полимеризации. Отсутствие такого комплекса (как это, вероятно, имело место в случае двуххлористой меди) и вовсе не должно приводить к полимеризации.

Как видно из результатов опытов, выход полимера значительно изменился при применении эмульгаторов различных типов.

Так, в присутствии алкиларилсульфоната натрия не наблюдалось полимеризации в присутствии солей кобальта, тогда как реакция имела место в присутствии алкилсульфата натрия. Это указывает на определенную роль эмульгатора в реакции полимеризации при применении подобных катализаторов.

Нельзя объяснять отсутствие полимеризации взаимодействием катализатора и эмульгатора, что приводило бы к уменьшению поверхностной активности эмульгатора. Так, хлористая соль титана вызывает полимеризацию в присутствии алкиларилсульфоната, тогда как соли кобальта с этим эмульгатором не инициируют реакции, хотя трехвалентный титан должен быть более активен, чем двухвалентный кобальт в отношении взаимодействия с эмульгатором.

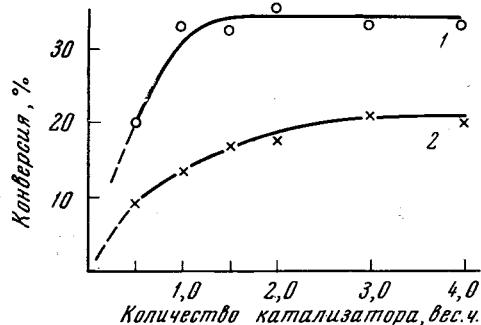
В отсутствие эмульгатора полимер не образовывался ни с одним из опробованных катализаторов.

Наблюдаемая зависимость выхода полимера от pH среды и узкий интервал pH, в котором проявляется активность катализатора, указывает, по-видимому, на относительную неустойчивость предполагаемых металло-мономерных комплексов в зависимости от концентрации водородных ионов в растворе. В то же время отмечена относительно малая зависимость выхода полимера от pH среды с алкилсульфатными эмульгаторами при применении инициаторов перекисного типа [8].

Была изучена зависимость скорости полимеризации изопрена от концентрации применяемого катализатора.

На рисунке представлена зависимость скорости полимеризации изопрена от концентрации кремниййфтористого кобальта в присутствии алкилсульфата натрия в качестве эмульгатора.

Найденная зависимость характерна для радикальной полимеризации, когда в начальной стадии скорость процесса пропорциональна концентрации инициатора в степени $\sim 0,5$. Как указано в [9], уменьшение скорости полимеризации и постепенное ее выравнивание с увеличением концентрации катализатора могут быть объяснены наличием двух видов обрыва: обычной рекомбинацией полимерных радикалов и рекомбинацией полимерного радикала с первичным активным центром.



Зависимость скорости полимеризации изопрена от концентрации катализатора — кремнефтористого кобальта в присутствии алкилсульфата при 50°

Продолжительность реакции: 1 — 40 час.; 2 — 18 час.

в присутствии треххлористого титана и кремнефтористого кобальта. В качестве контрольного образца был получен полимер в системе с персульфатом калия в качестве инициатора и с тем же эмульгатором.

Таблица 1

Полимеризация изопрена солями металлов при 50°
(продолжительность реакции 40 час.)

Эмульгатор	CoSiF ₆		CoCl ₂		Co(NO ₃) ₂		TiCl ₃		CuCl ₂		
	pH	выход полим., %	pH	выход полим., %	pH	выход полим., %	pH	выход полим., %	pH	выход полим., %	
Алкилсульфат натрия	1,95	6,5	—	—	—	—	2,0	4,2	Полимер не образовался		
	3,8	22,0	2,0	—	3,0	—	3,5	11,1			
	5,1	40,5	3,5	—	4,0	8,0	5,0	13,2			
	5,2	42,1	4,6	—	5,1	3,1	6,3	27,0			
	6,0	4,8	6,5	10,9	6,2	—	7,2	15,1			
	7,1	3,8	7,6	—	—	—	—	—			
Алкиларилсульфонат натрия	Полимер не образовался						{ 1,5 5,0 3,0 8,0 5,6 22,1 7,2 4,0 }		To же		
DNC	2,0	3,0	3,0	15,0	4,0	2,5	Полимер не образовался				

Результаты определения структуры полимеров показаны в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что соли титана и кобальта значительно изменяют соотношение между содержанием звеньев 1,4-*цис* и 1,4-*транс*, увеличивая долю последних в сравнении с системой, содержащей персульфат калия.

Полимеризация стирола. Проверялась полимеризация стирола при применении в качестве эмульгатора алкилсульфата натрия в присутствии

катализаторов — треххлористого титана и кремнийфтористого кобальта. Рецептура полимеризации была такой же, что и в случае изопрена.

При применении треххлористого титана полистирол образовывался в количестве до 23% за 24 часа в узком интервале pH среды (3,1—3,6).

Таблица 2

Микроструктура полизопрена, полученного в различных условиях

Условия получения	Содержание звеньев, %			
	цис-1,4	транс-1,4	1,2	3,4
Инициатор $K_2S_2O_8$ (0,5 вес. ч.)	53	32	8	7
Каталлизатор $TiCl_3$ (0,5 вес. ч.)	37	53	5	5
Каталлизатор $CoSiF_6$ (2,0 вес. ч.):				
а)	23	63	8	6
б)	24	66	6	4

В случае соединения кобальта выход полимера составлял ~ 55% за время реакции 40 час. при pH среды 5,5.

Свойства полученного полистирола не отличались от свойств обычного полистирола, полученного в присутствии перекисного инициатора. В контрольных ампулах в отсутствие катализаторов полимеризации стирола не наблюдалось.

Выводы

1. Проверена возможность полимеризации изопрена солями кобальта, титана и меди в водной среде в присутствии в качестве эмульгаторов алкилсульфата натрия и алкиларилюфона натрия.

2. Показано, что полимер изопрена может быть получен в присутствии различных солей металлов при применении подходящего эмульгатора и в узком интервале pH среды. Кинетика процесса полимеризации, вызываемой солями металлов в водной среде, не отличается от кинетики радикальной полимеризации.

3. Отмечено влияние природы катализатора на микроструктуру полизопрена.

4. Подтверждена возможность полимеризации стирола солями титана и кобальта в водной среде.

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука

Поступила в редакцию
19 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Richard, E. A. Youngman, J. Polymer Sci., A2, 357, 1964.
2. R. E. Rinehart, H. P. Smith, H. S. Witt, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4864, 1961.
3. R. E. Rinehart et al., J. Amer. Chem. Soc., 84, 4145, 1962.
4. A. I. Canale, W. A. Hewett, T. M. Shryne, E. A. Youngman, Chem. Ind., 1962, 1054.
5. Пат. США 3025, 286; 1962.
6. M. Imoto, T. Otsu, T. Nakata, Y. Kinoshita, J. Polymer Sci., B2, 227, 1964.
7. P. Teysseye, Compt. rend., 256, 2846, 1963.
8. A. F. Halin, J. M. Gengen, Industr. and Engng. Chem., 45, 1330, 1953.
9. Т. Кришан, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 5, 535, 1963.

**TO THE EMULSION POLYMERIZATION IN PRESENCE
OF TRANSITION METAL SALTS**

B. K. Basov, V. L. Tsaitlingold, E. G. Lazaryants

S u m m a r y

Polymerization of isoprene can be carried out in aqueous medium with salts of cobalt, titanium and copper in presence of suitable emulsifier and in narrow pH interval. The kinetics of the process does not differ from radical polymerization. It was noted the effect of catalyst nature on the polyisoprene microstructure. It was confirmed the possibility of styrene polymerization by titanium and cobalt salts in aqueous medium.