

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XI

1969

№ 4

УДК 66.095.26:678.746

О МЕХАНИЗМЕ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Ф. С. Дьячковский, Г. А. Казарян, Н. С. Ениколопян

В последнее время в литературе обсуждается вопрос о природе активных центров при кационной полимеризации олефинов. Плеш с сотр. пришли к заключению [1, 2], что в кационной полимеризации стирола активными центрами являются не карбкатионы, а эфиры, которые образуются при внедрении олефина в кислоту по связи О—Н. Многие авторы [3—5] подвергли эту концепцию Плеша критике.

Представляло интерес выяснить природу активных центров при кационной полимеризации стирола, используя метод электродиализа, который позволяет выделять из каталитической системы активные ионы [6, 7]. В работе [8] мы сообщали о первых результатах по изучению кационных катализаторов этим методом. В настоящей работе мы приводим более подробные данные по изучению инициирования и природы растущей цепи при кационной полимеризации стирола методом электродиализа.

Экспериментальная часть

Нитрометан и хлористый метилен после очистки по методике [9] перегоняли на ректификационной колонке с металлической насадкой и отбирали фракции с т. кип. 99 и 39,9°, соответственно.

Стирол промывали водным раствором щёлочи, затем дистиллированной водой, после чего перегоняли при низком давлении в атмосфере аргона. Среднюю фракцию сушили прокаленной окисью бария и еще раз перегоняли в вакууме. Перед каждым опытом стирол перемораживали в вакуумной установке.

Опыты по электродиализу проводили в трехкамерном диализаторе с платиновыми электродами [8]. Камеры были отделены друг от друга целлофановыми мембранами. Растворы катализаторов помещали в анодную камеру. Стирол находился в центральной камере, что позволяло исключить влияние электродов на процесс полимеризации.

В качестве среды в центральной и катодной камерах использовали насыщенные растворы солей NH_4ClO_4 , NH_4Cl , $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{SO}_4$, KJ в нитрометане или хлористом метилене. С помощью стабилизированного выпрямителя на электроды подавали напряжение от 0,6 до 2 кв: при этом между электродами возникал электрический ток 0,1—1 ма. После определенного времени растворацентальной камеры выливали в метиловый спирт. Вышавший полимер сушили в вакууме.

Функция кислотности H_2SO_4 в нитрометане была измерена индикаторным методом [9]. Индикаторы очищали двукратной перекристаллизацией из этилового спирта. Оптическую плотность растворов определяли на спектрофотометре СФ-4 при $\lambda = 410 \text{ мкм}$.

В качестве индикаторов использовали 2,4-дихлор-6-нитроанилин и *п*-нитроанилин. Значение P_{Kw} 2,4-дихлор-6-нитроанилина равное — 3,34, было измерено в работе [10].

Скорость полимеризации измеряли весовым и дилатометрическим методом.

Результаты и их обсуждение

Данные по изучению различных каталитических систем кационной полимеризации методом электродиализа приведены в таблице. Из таблицы видно, что во всех случаях (опыты 1—11), когда электродиализу под-

Результаты опытов по полимеризации стирола при электродиализе катализитических систем катионного типа

Опыт, %	Состав содержимого камеры, моль/л		Растворитель	Время электролиза, мин.	Выход полистирола, мг
	анодной	центральной			
1	H ₂ SO ₄ , 0,15; (CH ₃) ₃ COH, 0,17;	Стирол, 0,64; NH ₄ ClO ₄	Нитрометан	60	20
2	SnCl ₄ , 0,35; (CH ₃) ₃ COH, 0,08	Стирол, 0,36; NH ₄ ClO ₄	То же	60	32
3	TiCl ₄ , 0,17; (CH ₃) ₃ COH, 0,17;	Стирол, 0,70; NH ₄ ClO ₄	» »	15	20
4	HClO ₄ *, 0,16; (CH ₃) ₃ COH, 0,17;	Стирол, 0,65; NH ₄ ClO ₄	» »	20	15
5	HClO ₄ *, 0,12; (C ₆ H ₅) ₃ CCl, 0,007;	Стирол, 0,36; NH ₄ ClO ₄	» »	30	83
6	H ₂ SO ₄ , 0,01; (C ₆ H ₅) ₃ CCl, 0,01;	Стирол, 0,33; NH ₄ ClO ₄	» »	30	92
7	H ₂ SO ₄ , 0,07; (C ₆ H ₅) ₃ CCl, 0,007;	Стирол, 0,36; NH ₄ ClO ₄	» »	40	32
8	H ₂ SO ₄ , 0,28; (C ₆ H ₅) ₃ CCl, 0,007;	Стирол, 0,36; NH ₄ ClO ₄	Нитробензол	60	12
9	SnCl ₄ , 0,13; (C ₆ H ₅) ₃ CCl, 0,007;	Стирол, 0,36; [N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ SO ₄	Хлористый метилен	70	10
10	TiCl ₄ , 0,14; (C ₆ H ₅) ₃ CCl, 0,007;	Стирол, 0,36; [N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ SO ₄	То же	60	11
11	Стирол, 0,007 H ₂ SO ₄ , 0,07;	Стирол, 0,36; NH ₄ ClO ₄	Нитрометан	50	22
12	Стирол, 0,006 H ₂ SO ₄ , 0,07;	Стирол, 0,36; NH ₄ ClO ₄	То же	45	20
13	Стирол, 0,007 H ₂ SO ₄ , 0,07;	Стирол, 0,35; NH ₄ ClO ₄	» »	60	32
14	Стирол, 0,007 H ₂ SO ₄ , 0,07;	Стирол, 0,36; NH ₄ ClO ₄	» »	60	28
15	H ₂ SO ₄ , 0,07;	Стирол, 0,21; NH ₄ ClO ₄	» »	52	Нет
16	H ₂ SO ₄ , 0,28;	Стирол, 0,33; NH ₄ ClO ₄	» »	55	»
17	HClO ₄ *, 0,24;	Стирол, 0,33; NH ₄ ClO ₄	» »	40	»
18	SnCl ₄ , 0,13;	Стирол, 0,66; NH ₄ ClO ₄	» »	40	»
19	TiCl ₄ , 0,14;	Стирол, 0,66; NH ₄ ClO ₄	» »	60	»
20	H ₂ SO ₄ , 0,07;	Стирол, 0,14; NH ₄ ClO ₄	» »	30	7,5
21	H ₂ SO ₄ , 0,07;	Стирол, 0,07; NH ₄ ClO ₄	» »	32	13
22	H ₂ SO ₄	Стирол, 0,66; NH ₄ Cl	» »	70	12
23	HClO ₄ * (C ₆ H ₅) ₃ CCl	Стирол, 0,51; KJ	» »	80	16

* Использовали 65%-ный водный раствор.

вергались каталитические системы типа кислота + RX, где кислота — H₂SO₄, HClO₄, TiCl₄, SnCl₄ и RX — (C₆H₅)₃CCl, (CH₃)₃COH, в центральной камере диализатора наблюдалась полимеризация стирола. Известно, что перечисленные каталитические системы являются источником довольно стабильных карбкатионов. Следовательно, под действием электрического поля из анодной камеры в центральную переходили карбкатионы (C₆H₅)₃C⁺ и (CH₃)₃C⁺, которые вызывали процесс полимеризации стирола.

В ИК-спектрах образующегося полистирола были обнаружены линии (895, 821 см⁻¹), соответствующие деформационным колебаниям бензольных колец в группе (C₆H₅)₃C. Этот факт подтверждает, что полимеризация проходила под действием карбкатионов (C₆H₅)₃C⁺, перешедших из анодной камеры в центральную. В отсутствие электрического поля и при смене полюсов полимеризация в центральной камере не имела места. Это говорит о том, что диффузией через мембранны под действием чисто осмотических сил можно было пренебречь и что отрицательных ионов, имеющих каталитическую активность, в данных системах не было.

Инициирование полимеризации под действием карбкатионов происходило в нитрометане, нитробензоле и в хлористом метилене.

Тип инертной соли (NH₄ClO₄, NH₄Cl, [N(C₂H₅)₄]₂SO₄, KJ) также существенно не сказывался на процессе полимеризации в центральной камере. В отсутствие же соли в центральной камере полимеризация стирола не наблюдалась. Последний факт связан, очевидно, с тем, что обмен ионами между камерами диализатора в отсутствие хорошо диссоциирующей на ионы соли практически невозможен.

В другой серии опытов электродиализу (таблица, опыты 11—14) подвергали системы, в которых шла полимеризация стирола под действием серной кислоты. В этих опытах мы также наблюдали процесс полимеризации в центральной камере только тогда, когда между электродами протекал электрический ток, причем систему кислота + стирол помещали в анодную камеру. Следовательно, в процессе полимеризации стирола под действием серной кислоты в реакционной среде образуются положительные карбкатионы, которые под действием электрического поля переходили в центральную камеру и вызывали там полимеризацию стирола.

Из этих опытов вытекает, что представления Плеща с сотр. [1, 2] о не ионной природе активных центров при катионной полимеризации не соответствуют, по-видимому, действительности.

На первый взгляд казались странными результаты по электродиализу протонных и аprotонных кислот (таблица, опыты 15—19), помещенных в анодную камеру. В этих опытах в большинстве случаев мы не наблюдали полимеризации стирола в центральной камере. Полимеризация стирола, хотя и с небольшой скоростью, протекала лишь тогда, когда мы использовали в центральной камере сравнительно низкую концентрацию стирола (опыты 20, 21). Результаты этих опытов можно объяснить следующим образом. Центральную камеру трехкамерного диализатора надо рассматривать как открытую систему, в которую из анодной камеры постоянно поступают активные ионы. Эти ионы в присутствии мономера могут начать рост полимерной цепи или под действием электрического поля перейти из центральной камеры в катодную. Если скорость инициирования в случае сольватированных протонов меньше, чем скорость инициирования карбкатионами, то большая часть сольватированных протонов выйдет из центральной камеры в катодную, не успев инициировать образование полимерной цепи.

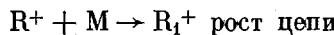
Образование небольших количеств полистирола при малых концентрациях мономера в ходе электродиализа протонных и аprotонных кислот связано с тем, что стационарная концентрация активных ионов в центральной камере определяется концентрацией инертных (или фоновых) ионов, которые образуются при диссоциации инертной соли, например, NH₄ClO₄. Специальными опытами было показано, что концентрация

соли NH_4ClO_4 и ионов NH_4^+ в центральной камере сильно зависели от концентрации стирола. С увеличением концентрации стирола в центральной камере концентрация соли NH_4ClO_4 падала, а с уменьшением концентрации стирола концентрация ионов NH_4^+ и соли NH_4ClO_4 возрастала. По-видимому, при малых концентрациях стирола ($0,2$ — $0,1$ моль/л) увеличение стационарной концентрации активных ионов в центральной камере приводило к образованию заметных количеств полистирола.

Можно предложить следующие схемы инициирования для объяснения результатов электродиализа кислот и систем, содержащих карбкатионы. Для протонов BH^+ , переходящих из анодной камеры в центральную (B — молекула основания):



(1)



(2)

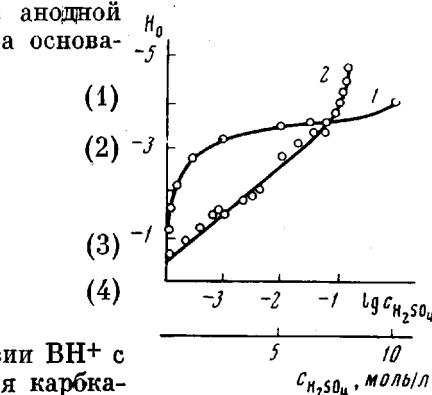


(3)



(4)

Для карбкатионов:



В первом случае при взаимодействии BH^+ с мономером (M) равновесно образуется карбкатион, который может вести полимеризацию. При наличии равновесия (1) скорость полимеризации должна увеличиваться с ростом функции кислотности системы, которая характеризует способность среды протонизировать основание. Такие закономерности (линейная зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации от H_0) наблюдались ранее в ряде работ [11].

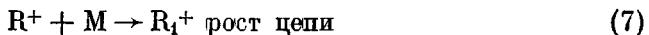
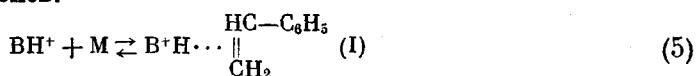
Нами была определена функция кислотности растворов H_2SO_4 в CH_3NO_2 в интервале концентраций кислоты от $0,1$ до 10^{-4} моль/л. Полученная зависимость представлена на рис. 1. Значения H_0 в области высоких концентраций кислоты удовлетворительно совпадают с величинами H_0 , приведенными в работе [10].

Из рис. 2 видно, что наблюдается линейная зависимость между $\lg w_0$ и H_0 , где w_0 — начальная скорость полимеризации стирола под действием серной кислоты, причем наклон полученной зависимости равен -1 . Однако одновременно в той же области концентраций кислоты мы получили линейную зависимость w_0 от $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ и H_0 от $\lg [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (рис. 1 и 3). Поэтому на основании линейной зависимости $\lg w_0$ от H_0 в нашем случае нельзя было сделать однозначного вывода о существовании равновесия (1).

Для выяснения наличия равновесия между карбкатионом и средой мы провели полимеризацию стирола в дейтерированном нитрометане в присутствии D_2SO_4 . При исследовании ИК-спектров полученного полистирола в этих опытах атомов дейтерия в метиленовых группах полимерной цепи обнаружено не было. Эти результаты однозначно указывают, что протонного равновесия (1) между растущей полимерной цепью и средой в данных условиях не существует, так как обмен протонами должен был приводить к образованию групп $-\text{CHD}-$ и $-\text{CD}_2-$. Аналогичные результаты были получены в работе [12], где при изучении взаимодействия этилена с D_2SO_4 было показано отсутствие обмена между протонами этилена и атомами дейтерия серной кислоты. Авторы пришли к выводу, что реакция этилена с D_2SO_4 приводит к образованию π -комплекса. На возможное образование π -комплексов между катализатором и мономером указывалось также в работе [13].

Рис. 1. Зависимость функции кислотности среды в системе H_2SO_4 —нитрометан от $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (1) и $\lg c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (2)

Полученные данные позволяют нам отвергнуть равновесие (I) и принять другую возможную схему инициирования и роста цепи в случае электродиализа протонов:



На первой стадии происходит быстрее равновесное образование π-комплекса BH^+ со стиролом, который в отличие от π-комплекса протона с эти-

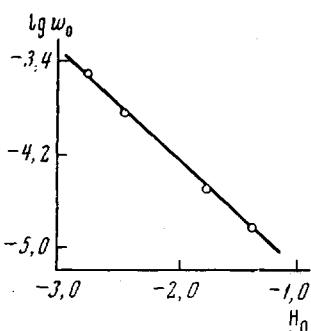


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма начальной скорости полимеризации стирола в нитрометане под действием серной кислоты от функции кислотности среды

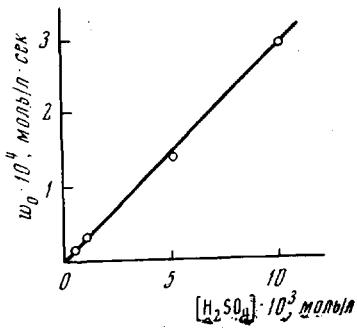


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации стирола в нитрометане от концентрации H_2SO_4

леном может изомеризоваться в карбкатион. Определяющей, т. е. самой медленной стадией является реакция (6). По этой схеме скорость полимеризации должна быть пропорциональна концентрации катализатора и квадрату концентрации мономера, что часто наблюдается на опыте при полимеризации стирола под действием кислот [14].

Предложенная схема объясняет результаты электродиализа кислот. В этом случае пришедшие в центральную камеру ионы быстро образуют π-комплекс с мономером. Небольшая часть π-комплексов изомеризуется в карбкатионы. Однако большая часть протонов уходит под действием электрического поля из центральной камеры в катодную и не принимает участия в процессе полимеризации. Тогда концентрация активных $[R^+]$ должна составлять лишь долю всех пришедших в центральную камеру $[BH^+]$.

В случае электродиализа систем $H_2SO_4 + (C_6H_5)_3CCl$ в центральную камеру поступали $(C_6H_5)_3C^+$, которые при взаимодействии с мономером непосредственно приводят к образованию активных R^+ . Поэтому выход полимера, отнесенный к единице прошедших через мембрану ионов, в случае электродиализа карбкатионов, естественно, должен быть выше, чем выход полимера при электродиализе кислот.

Авторы выражают благодарность Ю. Г. Бородько за обсуждение ИК-спектров полистирола.

Выходы

- Изучен электродиализ каталитических систем катионного типа.
- Показано, что в условиях электродиализа карбкатионы вызывают полимеризацию стирола.
- Активными центрами роста полимерной цепи при катионной полимеризации стирола являются свободные карбкатионы.

4. Измерена функция кислотности в системе H_2SO_4 — нитрометан при $[H_2SO_4] = 0,1 - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

5. Показано, что протонного равновесия между макрокарбкатионами и средой в изученных условиях не существует.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G andini, P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1965, 4826.
2. W. R. Longworth, C. J. Panton, P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1965, 5579.
3. D. C. Pepper, P. J. Reilly, Proc. Roy. Soc., 291, 41, 1966.
4. S. B u w a t e r, D. Y. W o r s f o l d, Canad. J. Chem., 44, 1671, 1966.
5. A. P. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 8, 955, 1966.
6. Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., 7, 114, 1965.
7. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., A9, 1233, 1967.
8. Г. А. Казарян, Ф. С. Дьячковский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1315, 1966.
9. А. Вайсбергер, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
10. Nico van Looy, L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc., 3872, 1959.
11. Н. М. Чирков, М. И. Винник, С. Г. Энтелис, В. И. Цветкова, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955.
12. А. Е. Шилов, Р. Д. Сабирова, В. И. Горшков, Докл. АН СССР, 119, 533, 1958.
13. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1333, 1959.
14. П. П л е ш, Катионная полимеризация, изд-во «Мир», 1966.

ABOUT MECHANISM OF CATIONIC POLYMERIZATION OF STYRENE

F. S. D'yachkovskii, G. A. Kazaryan, N. S. Enikolopyan

Summary

Catalytic systems of cationic polymerization have been studied by electrodialysis in three chambers electrodialyzer. Styrene polymerization in central chamber is observed only in the case when carbocations are introduced by electrical field into the chamber. In polystyrene obtained by styrene polymerization in deuterated nitromethane caused by D_2SO_4 — CD_2^- and — CDH -groups have not been detected by means of infrared spectroscopy. Inference about absence of proton equilibrium between medium and growing macromolecule has been made. Acidity function in system H_2SO_4 — CH_3NO_2 at $H_2SO_4 = 0,1 - 1 \cdot 10^{-4}$ mole/l has been measured.