

УДК 541.64:547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ
СТИРОЛА

Ю. Л. Спирин, Н. П. Дорошенко

Специфические свойства замещенных полиокисей находят все более широкое применение в различных областях техники. В патентной литературе, посвященной получению полиокисей различного молекулярного веса, главным образом методами анионной и координационно-анионной полимеризации, описано их применение в качестве каучуков, волокон, пластификаторов и т. д. Исследование сополимеризации окисей показало, что их относительная реакционная способность мало зависит от природы заместителей. Однако при гомополимеризации окись этилена (ОЭ) и замещенные α -окиси существенно отличаются как по скоростям полимеризации, так и по молекулярным весам [1], что обычно объясняют, исходя из различий в стерических взаимодействиях в ходе реакции роста цепи. В последнее время выяснено, что при анионной полимеризации окисей скорость процесса зависит от ассоциации каталитических центров и от природы среды [2, 3].

Предметом настоящего исследования явилось выяснение механизма анионной полимеризации окиси стирола (ОСт). Последняя отличается от других окисей индифферентностью заместителя к нуклеофильным реагентам, что позволяет относить все изменения в ходе полимеризации к реакциям окисного цикла. Как известно, побочные реакции при полимеризации окисей оказывают значительное влияние на кинетику образования и свойства продуктов [1]. Анионная полимеризация ОСт по существу не исследована. Известно лишь, что при катализе основаниями получаются окрашенные продукты молекулярного веса 1200—1600 с температурой плавления 60—65° [4]. Более высокомолекулярные продукты получают при использовании координационно-анионных катализаторов, но и в этом случае образуются окрашенные полимеры, имеющие олигомерные фракции [5, 6].

Экспериментальная часть

Окись стирола синтезировали путем эпоксидирования стирола надбензойной кислотой по несколько измененной методике, описанной ранее [7]. Для охлаждения при синтезе надбензойной кислоты жидкий азот вливал в реакционную смесь, что одновременно создавало инертную атмосферу. Это позволило значительно ускорить процесс и проводить его в открытом сосуде. Вместо метилата натрия использован этилат натрия, что увеличило разницу температур кипения между ОСт и примесью соответствующего сложного эфира, образующегося при синтезе. Полученную ОСт очищали перегонкой на ректификационной колонке, обрабатывали алюмогидридом лития для удаления остатков активных примесей и затем переконденсировали в вакууме. Полученный продукт при хроматографировании давал один пик и имел следующие характеристики: n_D^{20} 1,5385; d_4^{20} 1,0510, незначительно отличающиеся от литературных данных [7]. Конtractionи, вычисленные по разности плотностей мономера и полимера и при сокращении объема мономера при переходе в полимер, совпали и равны 13,0 $\text{cm}^3/\text{моль}$ при 80°.

Близкую по характеристике и чистоте ОСт можно получить через бромгидрин стирола, синтезированного с помощью бромсукидинимида [8]. ОСт, полученный через хлоргидрин стирола, не удалось очистить с помощью жидкостной экстракции и цероакции от хлорсодержащих примесей [9].

Метанол, метилат калия и гексаметилфосфорамид (ГМФА) готовили по методике [10].

Полимеризацию проводили при 80°.

Результаты и их обсуждение

Полученные данные по анионной полимеризации ОСт при 80°, инициированной метилатом калия в различных средах, приведены на рис. 1, 2 и таблице. Из этих данных видно, что скорость полимеризации ОСт воз-

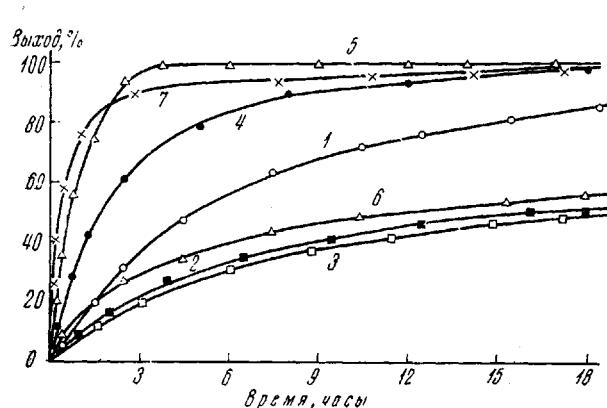


Рис. 1

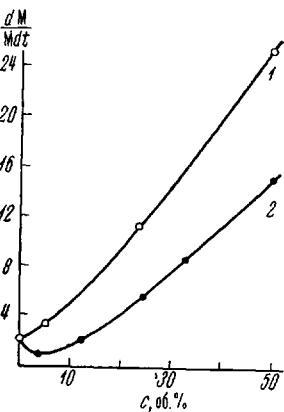


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации окси стирола при 80° в присутствии различных растворителей. Концентрация метилата калия 0,1 моль/л:

1 — в блоке, 2 — в толуоле, 3—5 — метанол, 6, 7 — ГМФА; концентрация метанола: 3 — 0,8, 4 — 5,6, 5 — 12,2 моль/л; ГМФА: 6 — 0,4, 7 — 3 моль/л

Рис. 2. Зависимость начальной приведенной скорости по мономеру от концентрации ГМФА (1) и метанола (2). Концентрация метилата калия 0,1 моль/л

растает при введении нуклеофильного растворителя — ГМФА. При малых концентрациях метилового спирта скорость процесса ниже, а при высоких — значительно выше, чем при полимеризации в толуоле или в

Полимеризация ОСт на метилате калия при 80°

Опыт №	[M] * моль/л	Каталит. тор, моль/л	Добавки, моль/л	$v_{\text{пр}} \cdot 10^5$, сек ⁻¹	Выход, %	[n] ¹ , м.д./с	Молекуляр- ный вес (вуллио- скопически)	Содержание ОН-группы, %	Эквивалент- ная элект- ропровод- ность	$k_p \cdot 10^3$, л. · моль ⁻¹ · сек ⁻¹	Фракция нерасство- римая в гек- сане, %
1	3,28	0,24		7,50	93	1,7	980	1,75	—	0,32	68
2	3,16	0,17		4,90	96	2,1	1100	1,51	—	0,29	75
3	3,05	0,08		1,36	64	2,2	1150	1,47	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,18	80
4	2,91	0,04		0,26	26	2,4	1200	—	—	0,07	80
5	3,59	0,10	0,8 (метанол)	1,00	84	1,9	—	2,31	—	0,10	56
6	4,25	0,10	3,0	2,62	96	1,6	780	—	—	0,26	—
7	4,00	0,10	5,6	5,61	97	1,4	—	—	—	0,56	16
8	4,18	0,10	8,6	8,42	99	—	—	—	84	0,84	11
9	4,33	0,10	12,2	14,80	98	1,1	—	—	122	1,50	7
10	3,07	0,10	0,4 (ГМФА)	2,91	93	2,5	1200	—	—	0,29	88
11	4,02	0,10	1,7	11,22	94	—	—	—	—	1,12	92
12	4,20	0,10	3,0	25,21	93	—	—	—	9	2,50	86
13	8,20	0,14		3,48	96	4,1	2400	—	—	0,25	96
14	8,10	0,10		2,21	95	4,0	—	—	—	0,20	96

* При разбавлении толуолом, кроме опытов 9, 12, 13, 14.

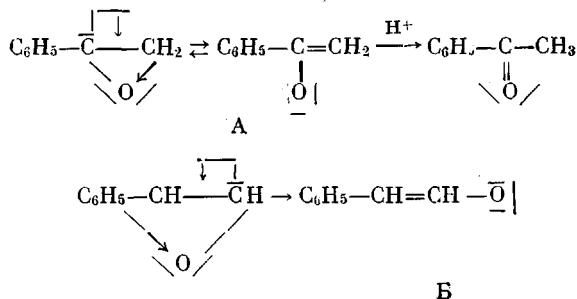
массе. Обработка кинетических данных полимеризации по уравнению — $dM/dt = kA^x M^y$, где A — концентрация катализитических центров, равная 0,1 моль/л, в предположении $x = \text{const}$, т. е. когда активность катализитических центров не меняется в течение опыта, приводит при проведении процесса в массе, толуоле, ГМФА и добавке малых количеств метанола к значению $y = 3,5$. Высокое значение y свидетельствует о сложном механизме реакции. При увеличении концентрации спирта до 50 об.% величина y постепенно понижается до значения, меньшего единицы $y = 0,8 \pm 0,05$. Аналогичное явление авторы наблюдали и при полимеризации окиси пропилена (ОП) [10]. Удобно для сравнительных выводов ввести понятие линейно приведенной по мономеру скорости $v_{\text{пр}} = -dM/(Mdt)$. На рис. 3 показано изменение начальных $v_{\text{пр}}$, определенных при глубинах превращения, меньших 10%, при полимеризации в толуоле в зависимости от концентрации метилата калия. Поскольку начальные концентрации мономера во всех опытах близки, за исключением полимеризации в массе, то, как видно из рис. 3, $x > 1$, причем увеличение x тем больше, чем меньше концентрация катализатора. При малых концентрациях катализатора полимеризация ОСт вообще не доходит до конца. Из имеющихся в литературе данных по полимеризации ОЭ и ОП следует [11], что в акте роста цепи участвует одна молекула мономера и один катализитический центр. Полученные нами при полимеризации ОСт значения x и y , по-видимому, свидетельствуют о наложении на реакцию полимеризации реакции дезактивации катализитических центров. Кроме кинетических данных о наличии реакции дезактивации свидетельствует и образование в ходе полимеризации окрашенных продуктов, что наиболее заметно наблюдается при полимеризации с добавками ГМФА и весьма слабо при полимеризации в метаноле. Хромофорные группы переходят с полимером при всех операциях осаждения и переосаждения и не исчезают при обработке слабой кислотой и алюмогидридом лития, т. е. они являются составной частью полимера. Электронный спектр поглощения окрашенного полимера не имеет выраженных полос, а представляет собой полого спускающуюся по интенсивности ветвь от 300 до 450 мк. Наличие окрашенного полимера свидетельствует о появлении в системе сопряженных групп, образование которых возможно лишь за счет побочных реакций оксианона.

Рис. 3. Зависимость начальной приведенной скорости от концентрации катализатора

меризации с добавками ГМФА и весьма слабо при полимеризации в метаноле. Хромофорные группы переходят с полимером при всех операциях осаждения и переосаждения и не исчезают при обработке слабой кислотой и алюмогидридом лития, т. е. они являются составной частью полимера. Электронный спектр поглощения окрашенного полимера не имеет выраженных полос, а представляет собой полого спускающуюся по интенсивности ветвь от 300 до 450 мк. Наличие окрашенного полимера свидетельствует о появлении в системе сопряженных групп, образование которых возможно лишь за счет побочных реакций оксианона.

Молекулярный вес полиоксицирола (ПОСт) мало зависит от концентрации катализатора, присутствия ГМФА и малых добавок спирта. Даже при высоких концентрациях спирта имеется фракция с относительно высокой вязкостью (таблица). Последнее свидетельствует о более кислой природе оксидного аниона, образующегося при полимеризации ОСт по сравнению с метилоксидным анионом. При увеличении концентрации окиси молекулярный вес несколько возрастает. Зависимость молекулярного веса от концентрации ОСт, видимо, вызвана малым влиянием окиси на реакцию дезактивации катализитических центров. Дезактивация катализитических центров наблюдалась также и при полимеризации ОП [10]. Исследуя механизм передачи цепи при полимеризации ОП, Деж и сотр. пришли к выводу, что передача цепи приводит к образованию двух типов винильных связей предположительно аллильной и изопропенильной структур, образующихся при передаче цепи через заместитель, т. е. CH_3 -группу [12]. В полимерах ОСт в ИК-спектрах также наблюдаются полосы в области поглощения винильных связей при 1635 и 1670 см⁻¹.

(рис. 4). Анализ на непредельность иод-бромистым методом подтвердил наличие ненасыщенности ПОСт, равное в среднем 0,2 винильных групп на макромолекулу. Из-за невозможности передачи цепи при полимеризации ОСт через фенильное кольцо следует полагать, что передача цепи происходит через С—Н-связь окисного кольца с образованием карбанионов, для одного из которых возможна мономолекулярная перегруппировка



Передача цепи через С—Н-связь окисного кольца возможна из-за отличия гибридизации углерода в трехчленном цикле от sp^3 и, как следствие этого — повышение кислотных свойств водорода. Если судить о кислотности водорода по длинным связей, то кислотность С—Н-связей в окисах ($1,08 \text{ \AA}$) выше, чем в этилене ($1,086 \text{ \AA}$), но ниже, чем в ацетилене ($1,057 \text{ \AA}$).

Аллоксианы А и Б, присоединяясь окись, образуют соответствующие стиролалкиловые эфиры, частоты поглощения в ИК-спектрах винильных связей которых различны из-за различия в симметрии замещения. Аллоксиан А после гидролиза может изомеризоваться в ацетофенон, активный в реакции сополимеризации с окисью и, следовательно, входящей в полимер. В этом случае в полимере должны наблюдаться CH_3 -группы. Действительно, в спектрах ЯМР ПОСт, полученного при полимеризации ОСт в массе, при инициировании КОН (рис. 5) обнаружен пик, имеющий химсдвиг 1,33, соответствующий CH_3 -группе. Эти данные по ИК- и ЯМР-спектрам являются экспериментальными подтверждениями предложенной схемы реакций передачи цепи.

Стиролалкиловые эфиры, хотя и поглощают в близкой ультрафиолетовой области, не в состоянии объяснить образование цветности полимера. Кроме этого, в этом случае цветность не должна была бы зависеть от присутствия при полимеризации ГМФА, поскольку молекулярный вес практически не зависит от присутствия ГМФА (таблица). Видимо, между аллоксианами протекают реакции, приводящие к образованию более сопряженных анионов, не способных к продолжению цепи. Природа этих реакций неясна.

При полимеризации в метаноле величина u близка к 1, и система практически бесцветна, что указывает на уменьшение роли реакций передачи цепи и изомеризации активных центров. В ИК-спектрах соответствующих полимеров частоты винильных связей также отсутствуют. Видимо, это следует отнести за счет относительного повышения энергии активации отрыва атома водорода окисного кольца сольватированным оксианионом по сравнению с реакцией раскрытия окисного кольца, в значительной степени менее чувствительной к сольватации оксианиона из-за выигрыша энергии при сольватации образующегося аниона.

Учет наличия реакций передачи цепи и дезактивации каталитических центров позволяет оценить величину константы скорости реакции роста цепи k_p при полимеризации ОСт. Реакция роста цепи в основном происходит при разрыве $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ -связи с образованием вторичного аллоксианона.

Кинетическим анализом при реакции с фенилизоцианатом гидролизованного ПОСт найдено, что в полимере имеется 83 ± 3 вторичных и, соответственно, $17 \pm 3\%$ первичных оксигрупп. Это несколько отличается от соотношения продуктов присоединения метилата калия к ОСт, присоединяющегося к $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ -связи на 66—75% [13] и вызвано большими стерическими взаимодействиями полиоксистиролоксианиона с ОСт. Большое влияние стерических взаимодействий приводит, как видно из сравнения данных [1] и приведенной выше таблицы, к существенному уменьше-

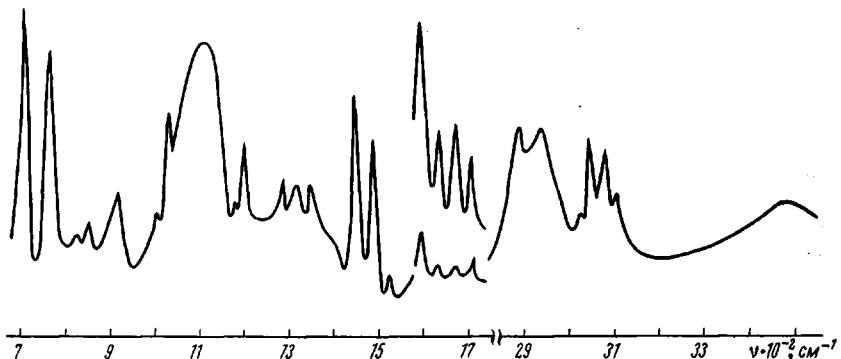


Рис. 4. ИК-спектр полиоксистирола, полученного в толуоле

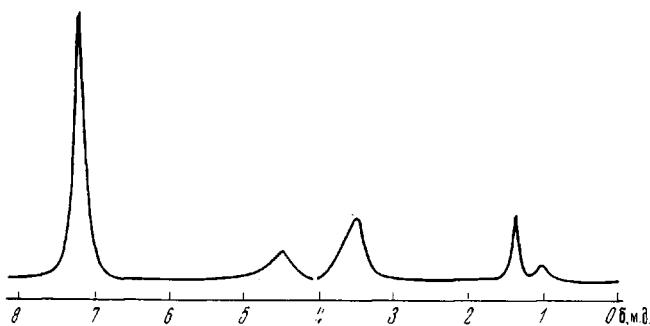


Рис. 5. ЯМР-спектр 40%-ного раствора полиоксистирола в четыреххлористом углероде при 40°

нию степени полимеризации по сравнению с полимеризацией ОП. Определение кинетических констант полимеризации окисей явилось предметом исследования в нескольких работах [2, 3]. Было обнаружено, что анионная полимеризация ОЭ в различных растворителях осложнена ассоциацией каталитических центров. Однако при полимеризации ОЭ в диметилсульфоксиде предполагается, что процесс идет на свободных оксианионах с $k_p^{50^\circ} = 0,25 \pm 0,08 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ и энергией активации 6,4 ккал/моль [14]. При полимеризации ОЭ в ГМФА по данным [3] наблюдается ассоциация каталитических центров. Но при их концентрации 10^{-4} моль/л и в присутствии противоиона K^+ ассоциация, видимо, отсутствует, что приводит на свободных анионах при 40° к величине $k_p = 0,52 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$, т. е. несколько большей, чем в [14], но близкой по порядку.

Учитывая, что ассоциация каталитических центров при полимеризации ОП незначительна, а с добавками ГМФА отсутствует [10], при полимеризации ОСт из-за увеличения стерических взаимодействий ассоциация, вероятно, не имеет места даже при полимеризации в толуоле.

Зависимость начальной $v_{\text{пп}}$ от концентрации катализатора (рис. 3) описывается величиной $x > 1$ и формально указывает на отсутствие ассо-

циации катализитических центров, если не преобладает процесс их дезактивации. При высоких концентрациях катализатора в процессе полимеризации ОСт можно считать, что величина $v_{\text{пп}} / \text{алкоголят}$, определенная при 10%-ной глубине превращения, равна k_p , поскольку она практически не зависит от начальной концентрации окиси (таблица, опыты 1—3, 13, 14). Отличие рассчитанной таким образом k_p из-за дезактивации активных центров, учитывая, что по ходу опыта $y = 3,5$, от действительной величины $k_p^{\text{д}}$ невелико ($k_p^{\text{д}} = k_p = 0,9^{3,5} = 1,5k_p$) и по существу мало превышает ошибку опыта. Соответствующие данные по $k_p^{80^\circ}$ приведены в таблице. Рассчитанные k_p не определены по состоянию активных центров. Из данных по эквивалентной электропроводности (таблица) видно, что максимальная электропроводность наблюдается при полимеризации в метаноле. Судя по ее величине и стандартной подвижности ионов в подобных средах, эти значения соответствуют полной диссоциации катализитических центров на оксиацион и катион. Однако величина k_p в этом случае, определяющая скорость реакции присоединения сольватированного аниона к молекуле окиси, может лишь приближаться к свободно-анионной реакции, поскольку скорость элементарного акта роста цепи зависит от скорости образования сольватной оболочки образующегося оксиациона [10]. При этом $v_{\text{пп}}$ возрастает несколько быстрее, чем концентрация спирта (рис. 2), что указывает на сольватацию оксиациона не менее, чем двумя молекулами спирта. Аналогичная нелинейная зависимость $v_{\text{пп}}$ от концентрации добавки наблюдается также и при полимеризации в ГМФА. Следовательно, катион сольватируется не менее чем двумя молекулами ГМФА. Эквивалентная электропроводность реагирующей в ГМФА системы значительно меньше, чем при полимеризации в метаноле. Однако, учитывая, что вязкость системы в ГМФА в 4—6 раз выше вязкости системы с добавкой спирта (по нашим измерениям вязкость ГМФА при 25° в 8 раз выше, чем метанола), эквивалентная электропроводность, равная 9, в этом случае соответствует степени диссоциации порядка 50%, и k_p на свободных анионах, следовательно, не превышает $0,005 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$, что, без учета влияния разности температур, на два порядка меньше значения k_p при полимеризации ОЭ. Соответствующий расчет для полимеризации ОИ по данным [10] приводит к $k_p^{80^\circ} = 0,02$, т. е. к величине в 4 раза большей, чем при полимеризации ОСт.

Определение энергии активации роста цепи E_p при полимеризации ОСт в еще большей степени, чем определение k_p , осложнено совместным протеканием нескольких процессов. Значение E_p при полимеризации в ГМФА и метаноле (40 об. %) определили из скоростей реакции в одном опыте при 80, 70 и снова 80°. Расширению температурного интервала воспрепятствовал значительный температурный коэффициент скорости реакции в обоих случаях. С учетом зависимости скорости реакции от концентрации мономера в обоих случаях на параллельных опытах были получены близкие как при понижении, так и при подъеме температуры величины $E_p = 20 \pm 3 \text{ ккал/моль}$, и соответствующие значения предэкспоненциального множителя: $\lg A = 9,7 \pm 2$ при полимеризации в ГМФА и $\lg A = 9,5 \pm 2$ в метаноле.

Высокое значение $E_p = 17,8 \text{ ккал/моль}$ получил также Джи [15] при полимеризации ОЭ в метаноле. В пользу высоких значений E_p свидетельствует также наличие реакции отрыва «малокислого» протона от окисного цикла оксиациона.

По-видимому, малые константы скорости и высокие значения энергии активации в этих реакциях обусловлены природой окисного цикла, средство к оксиациону которого определяется главным образом отличием гибридизации углерода в CH_2 -группе от sp^3 и электрофильностью кислорода, в то время как низшие свободные орбиты цикла расположены высоко, о чем можно судить по отсутствию полос поглощения в УФ-спектрах окисного кольца $\lambda = 220 \text{ мкм}$, и практически не влияют на энергетику

реакции. Это обуславливает малый вклад поляризационной составляющей в энергетику переходного состояния. То, что атакующий углерод в переходном состоянии связан с пятью атомами, вызывает дополнительное повышение энергии переходного состояния системы.

Выводы

1. Исследована анионная полимеризация окиси стирола и выяснено, что кинетика реакции осложнена процессами передачи цепи и дезактивации каталитических центров. Получены доказательства, что передача цепи протекает через С—Н-связь окисного кольца.

2. Оценены кинетические константы реакции роста цепи на свободных анионах в пределах, допускаемых влиянием наложения побочных реакций. Показано, что активность окиси стирола в гомополимеризации меньше, чем в окиси пропилена и значительно меньше, чем в окиси этилена.

3. Исследовано влияние активных растворителей на кинетику полимеризации. Предположено, что катион сольватируется не менее чем двумя молекулами гексаметилфосфорамида, а оксианион не больше чем двумя молекулами спирта.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
4 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
2. К. С. Казанский, А. А. Соловьев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, препринт 3/27.
3. J. E. Figueuelo, D. J. Worsfold, Europ. Polymer J., 4, 439, 1968.
4. Х. Хопф, Х. Цанер, Химия и технология полимеров, 1960, № 1, 145.
5. E. J. Vandervelg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.
6. S. Kambara, A. Takahashi, Makromolek. Chem., 63, 89, 1963.
7. H. Hibbert, P. Burt, Organ. Synth., 8, 102, 1928.
8. R. Russ, H. Rosenthal, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2549, 1955.
9. W. Hanby, H. Rydon, J. Chem. Soc., 1946, 114.
10. Н. П. Дорошенко, Ю. Л. Спирин, Высокомолек. соед., А12, 2481, 1970.
11. G. Gee, W. C. Higginson, K. J. Taylor, J. Chem. Soc., 1961, 4298.
12. G. J. Dege, R. L. Harris, J. S. Mackenzie, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3374, 1959.
13. W. Reeve, J. Christoffell, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1480, 1950.
14. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, N. McFarlane, Polymer, 10, 653, 1969.
15. G. Gee, W. C. Higginson, G. Merral, J. Chem. Soc., 1959, 1345.

STUDY OF THE ANIONIC POLYMERIZATION OF STYRENE OXIDE

Yu. L. Spirin, N. P. Doroshenko

Summary

A study has been made of the kinetics of anionic polymerization of styrene oxide with potassium methylate in the presence of methanol and hexamethylphosphoric triamide as active additions. The kinetic constants of the chain propagation reaction have been determined. The occurrence of the chain transfer reaction during styrene oxide polymerization has been confirmed.