

УДК 541.64 : 547 (538.141+315.2)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С ИЗОПРЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТРИФТОРУКСУСНАЯ
КИСЛОТА — АЦЕТАТ НИКЕЛЯ

*Е. В. Белогородская, В. Д. Румянцев, А. Ф. Николаев,
В. М. Сосновцев*

Изучена сополимеризация стирола с изопреном в растворе в 1,2-дихлорэтаноле в присутствии каталитической системы трифторуксусная кислота — ацетат никеля. Значения констант сополимеризации стирола (0,12) и изопрена (0,57) указывают на тенденцию к чередованию звеньев в сополимере и более высокую активность изопрена в реакциях роста. Высказано предположение о неионной природе растущих активных частиц. Влияние полярности растворителя связано с перераспределением электронной плотности в активном комплексе при его сольватации.

Сополимеризации стирола с изопреном в присутствии катализаторов катионного типа посвящен ряд работ [1—4], из которых видно, что на скорость процесса и состав сополимера значительное влияние оказывает тип катализатора, природа и полярность растворителя. Общим для изученных систем является низкое значение произведения констант сополимеризации, не нашедшее объяснения с позиций катионного механизма реакции.

В данной работе описаны результаты изучения сополимеризации стирола с изопреном в растворе в 1,2-дихлорэтаноле (ДХЭ) в присутствии новой каталитической системы трифторуксусная кислота (ТФК) — ацетат никеля (АЦН).

Экспериментальная часть

Стирол перегоняли под вакуумом (31°/10 тор), среднюю фракцию сушили прокаленной окисью бария и снова перегоняли перед использованием. Хроматографический анализ чистоты показал присутствие этилбензола в количестве 0,1 вес.%. Содержание воды (по Фишеру) составляет 0,004%, n_D^{20} 1,5469.

Изопрен сушили прокаленной ВаО и дважды перегоняли. Отбирали фракцию с т. кип. 33,7—34°. Количество примесей (пентан, пиперилен), определенное хроматографически, составляло 0,01%, n_D^{20} 1,4201.

ДХЭ после сушки цеолитами 4 Å трижды перегоняли на колонке со стеклянной насадкой, отбирая фракцию, кипящую при 83—83,5°, содержание примесей (неидентифицированных) составляло 0,03%, n_D^{20} 1,4448. ТФК перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 72—72,2°. Содержание воды 0,06%.

АЦН получали сушкой продажного гидрата в течение 7 суток при 110° (5 тор). Изучение реакции сополимеризации мономеров при 20° проводили хроматографически, определяя концентрацию непрореагировавших веществ методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали ДХЭ. Общий объем смеси мономеров во всех опытах составлял 2 мл, количество ДХЭ — 50 об.%. от суммы мономеров, концентрации компонентов катализатора: [АЦН] = 0,0011, [ТФК] = 0,34 моль/л. Отбор проб для хроматографирования осуществляли микрошприцом с ценой деления 0,25 мкл. Процесс доводили до конверсии 25—50% (при более высоких конверсиях затрудняется отбор проб). Во всех случаях проводили два параллельных опыта. Воспроизводимость результатов определения количеств непрореагировавших мономеров

Таблица 1

Константы сополимеризации стирола (M_1) и изопрена (M_2)

T, °C	Растворитель	Каталитическая система	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Литература
0	C_2H_5Cl	$SnCl_4$	0,8	0,1	0,08	[1]
20	C_6H_6		0,35	0,6	0,21	[3]
20	n-Гептан *	$EtAlCl_2 + H_2O$	2,2	0,15	0,33	[3]
22	$C_6H_6 + CH_2Cl_2$	$Et_3Al + BuCl + H_2O$	0,46	0,5	0,23	[4]
20	ДХЭ	$NiAc_2 + TFR$	$0,12 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,06$	0,06	—

* В n-гептане константы сополимеризации определены по растворимой части сополимера, которую отделяли от геля, обогащенного изопреном.

Таблица 2

Химический сдвиг атомов C^{13} ПИП

Полимер	Химический сдвиг по отношению	Величина химического сдвига атомов (рис. 3), м.д.				
		α	β	γ	δ	ϵ
ПИП, полученный в данной работе 1,4-транс-поли-изопрен [7]	K TMC	-135,0	-124,85	-41,5	-27,4	-17,4
	K бензолу	-6,0	4,15	88,5	101,6	112,6
	»	-6,5	4,1	88,7	101,6	112,7

Таблица 3

Ненасыщенность ПИП и сополимеров стирола с изопреном

Содержание изопрена в сополимере по данным хроматографии, мол. %	Навеска сополимера, г	Объем водорода, мл	Содержание изопрена по данным гидрирования, мол. %	Ненасыщенность, %
100	0,2785	71,5	93,2	93,2
52	0,2200	42,0	43,8	84
34,0	0,2339	33,5	31,0	91,4
13,5	0,3648	7,3	13,8	102,0

в параллельных опытах составляла от 2 до 7%, в зависимости от абсолютных значений. Условия хроматографирования на «Хром-2»: температура 90°, давление газоносителя (азот) на входе 0,3 $\mu\Gamma/cm^2$, скорость тока водорода 60 $мл/мин$; неподвижная фаза — 10% ПЭГА на «Resorb-W».

Расчет констант сополимеризации осуществляли универсальным методом [5] по шести исходным соотношениям мономеров.

Гидрирование образцов сополимера и полиизопрена (ПИП) проводили с никелем Ренея в качестве катализатора.

Удельную электропроводность κ сополимеризующейся смеси измеряли с помощью ячейки с плоскопараллельными платиновыми электродами, снабженной магнитной мешалкой. Запись изменений κ во времени осуществляли на осциллографе Н-115.

ИК-спектры пленок ПИП и сополимеров стирола с изопреном снимали на спектрофотометре ИКС-22. Пленки отливали из 5%-ного раствора в хлороформе на призмы из NaCl.

Спектр ЯМР- C^{13} ПИП в хлороформе снимали на спектрометре «НХ-90 Bruker» с тетраметилсиланом (ТМС) в качестве внутреннего стандарта.

Результаты и их обсуждение

Данные хроматографического анализа смесей мономеров, представленные в виде зависимости концентрации мономеров от времени сополимеризации (рис. 1), могут быть непосредственно использованы для рас-

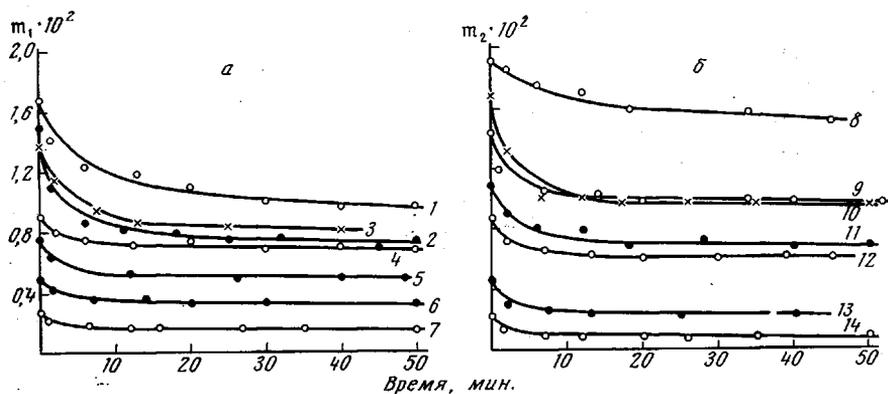


Рис. 1. Зависимость m_1 (а) и m_2 (б) от времени сополимеризации при $M_1=1$ (1), 0,86 (2); 0,74 (3); 0,51 (4); 0,40 (5); 0,25 (6); 0,135 (7) и $M_2=1$ (8); 0,865 (9); 0,75 (10); 0,60 (11); 0,49 (12); 0,25 (13) и 0,24 (14)

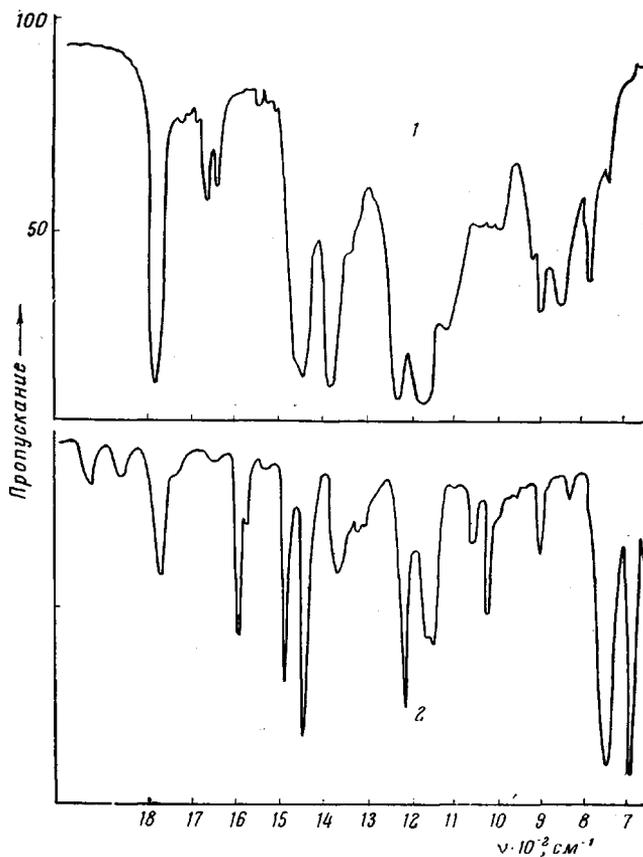


Рис. 2. ИК-спектры ПИП (1) и сополимера стирола с изопреном (2) при $M_1=0,66$

чета значений констант сополимеризации (табл. 1). В ЭВМ вводили значения параметров, взятые с кривых рис. 1. Необходимо отметить, что при выбранных условиях сополимеризации не образуются гомополимеры стирола или изопрена. Отсутствие гомополимеров было подтверждено опытами, в которых образцы сополимеров, содержащие до 50 мол. % стирола, экстрагировали без остатка *n*-гептаном, не растворяющим полистирол. Сополимеры, содержащие до 40% изопреновых звеньев, растворимы в метилэтилкетоне.

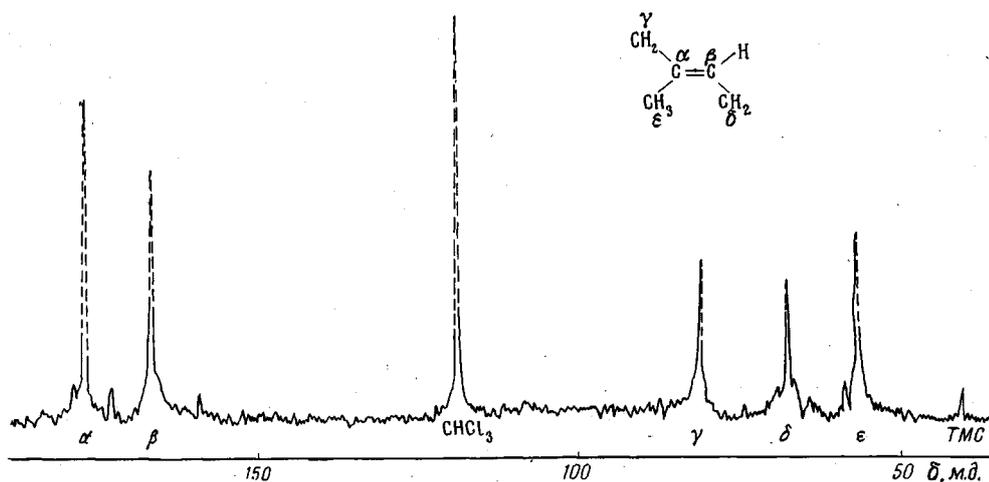


Рис. 3

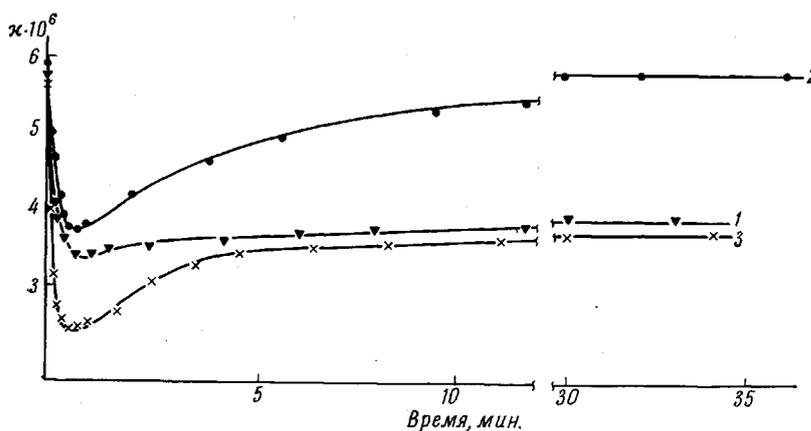


Рис. 4

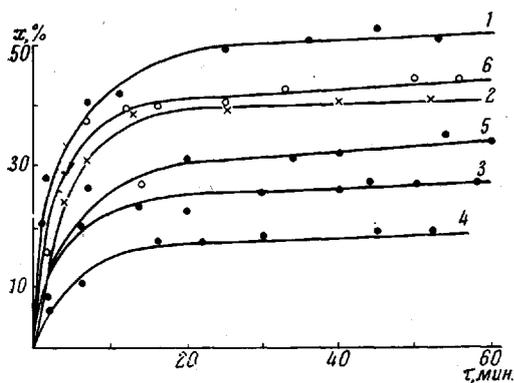


Рис. 5

Рис. 3. Спектр ЯМР-С¹³ ПИП

Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности ($\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) смеси стирола с изопреном с 50 об. % ДХЭ от времени сополимеризации при $M_1=0,75$ (1); 0,5 (2) и 0,25 (3); $[\text{АЦН}]=0,0011$ и $[\text{ТФК}]=0,34$ моль/л

Рис. 5. Зависимость выхода сополимера x от времени τ сополимеризации стирола с изопреном в ДХЭ при $M_1=0,86$ (1); 0,74 (2); 0,51 (3); 0,40 (4); 0,25 (5) и 0,135 (6)

Как следует из табл. 1, во всех случаях наблюдается низкое значение произведения $r_1 r_2$, которое не может быть объяснено с точки зрения катионного роста цепи.

ИК-спектры сополимеров и ПИП (рис. 2), полученных в наших опытах, отличаются от спектров циклополиизопрена [3] и характеризуются

значительным поглощением, соответствующим линейным структурам в основном *транс*-1,4 (845, 1150 см^{-1}), а также 3,4-звеньям (1784 и 888 см^{-1}) [6]. Химический сдвиг сигналов атомов C^{13} в ЯМР-спектре полиизопрена (рис. 3) также соответствует линейной *транс*-1,4-структуре [7] (табл. 2).

Результаты гидрирования ряда образцов полиизопрена и сополимеров стирола с изопреном (табл. 3) показывают, что ненасыщенность их, по существу, близка к теоретической. Приведенные данные свидетельствуют о том, что на исследуемой каталитической системе можно получить сопо-

Таблица 4

Константы сополимеризации стирола (M_1) и изопрена (M_2) в присутствии ТФК — АЦН в различных растворителях

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость растворителя ϵ	r_1	r_2
ДХЭ	10,36	$0,12 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,06$
1,1,2-Трихлорэтан	7,29	$0,14 \pm 0,005$	$0,48 \pm 0,07$
Хлорбензол	5,62	$0,21 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,03$
Трихлорэтилен	3,41	$0,23 \pm 0,03$	$0,36 \pm 0,08$
Этилбензол	2,4	$0,11 \pm 0,06$	$0,75 \pm 0,13$

лимеры стирола с изопреном различного состава, практически не содержащие циклических звеньев.

Таким образом, найденные константы сополимеризации можно рассматривать как характеристики, отражающие реакционную способность стирола и изопрена в реакции сополимеризации.

Удельная электропроводность изучаемой системы (рис. 4) в ходе сополимеризации быстро уменьшается при добавлении мономеров, что может быть обусловлено понижением диэлектрической проницаемости среды (время этого понижения (~ 30 сек.) достаточно для полного перемешивания системы). Далее наблюдается постепенный рост электропроводности, в то время как скорость сополимеризации понижается. Таким образом, рост электропроводности не связан с увеличением концентрации активных центров, а скорее обусловлен образованием каких-то ионных частиц в результате полимеризации.

На основании данных по электропроводности можно допустить, как это было принято при полимеризации изопрена [8], что растущий активный центр находится в виде недиссоциированного комплекса «катализатор — сокатализатор — мономер», сольватированного компонентами реакционной среды. В изучаемом случае этот комплекс включает ТФК, соль никеля и мономер. Активность и избирательность комплекса в реакциях роста цепи в значительной мере определяется дефицитом электронной плотности на *d*-орбиталях атома никеля, как это показано, например, в реакциях π -аллильных комплексов никеля [9]. Локализация электронной плотности на атоме металла в свою очередь зависит от того, какой из мономеров связан с ним в комплексе. Когда в состав комплекса входит изопрен (мономер, обладающий большей электронодонорной способностью), электронная плотность на атоме металла повышается и уменьшается возможность координации следующей молекулы более сильного донора — изопрена. При этом из двух конкурирующих мономеров взаимодействует преимущественно стирол — более слабый донор. С этим связана проявляющаяся в данной системе тенденция к чередованию звеньев. В актах роста цепи, приводящих к образованию сополимеров определенного состава, нельзя не учитывать влияния сольватации, которое определяется природой, полярностью и концентрацией исходных компонентов.

В данной работе изучали также сополимеризацию стирола с изопре-

ном в присутствии каталитической системы ТФК — АЦН в разных по полярности растворителях — ДХЭ, 1,1,2-трихлорэтано, хлорбензоле и трихлорэтилене. Если и могут наблюдаться какие-либо специфические эффекты, то их, по-видимому, можно принять близкими в приведенном ряду растворителей. Для выявления влияния природы растворителя сополимеризацию проводили также в этилбензоле.

Установление количественного соотношения между полученными значениями констант сополимеризации и величиной диэлектрической проницаемости растворителей возможно лишь при условии сохранения единого

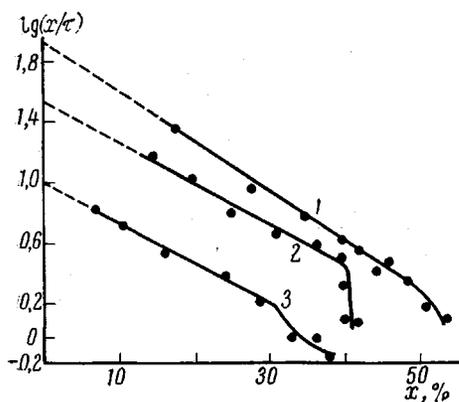


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость величины $\lg(x/\tau)$ от выхода сополимера при $M_1 = 0,86$ (1); 0,74 (2) и 0,51 (3)

Рис. 7. Зависимость величины

$$\frac{x}{\tau} / \left(\frac{x}{\tau} \right)_{\text{макс}} \text{ от } \tau \left(\frac{x}{\tau} \right)_{\text{макс}}^i$$

в хлорированных растворителях (I) и этилбензоле (II):

1 — ДХЭ, 2 — хлорбензол, 3 — 1,1,2-трихлорэтан, 4 — трихлорэтилен, 5 — этилбензол

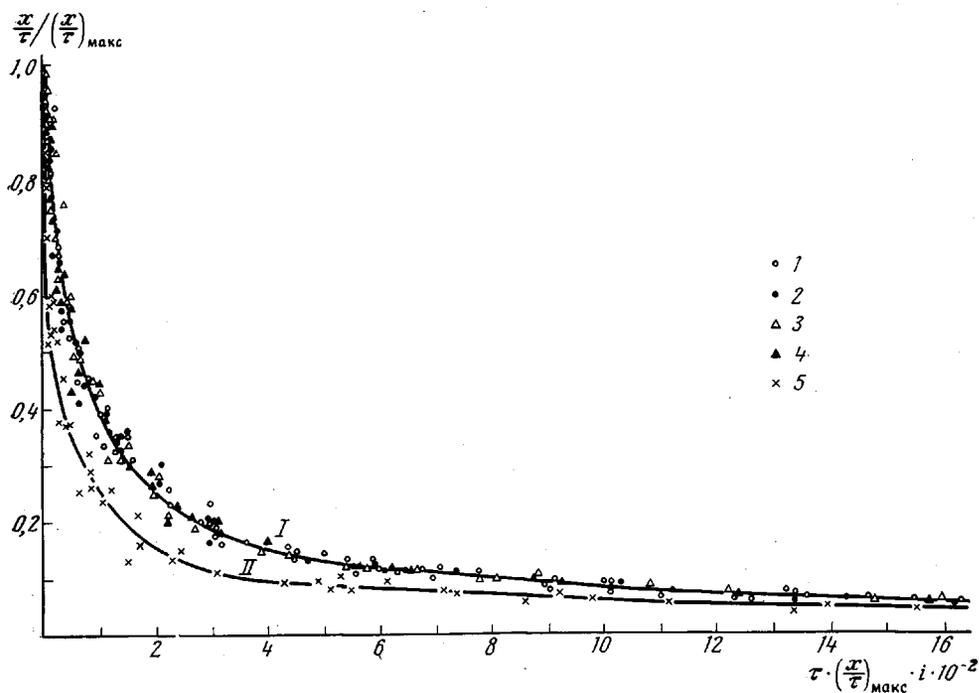


Рис. 7

механизма сополимеризации во всех используемых растворителях. Обычно применяемая для характеристики механизма реакции методика нахождения кинетических уравнений неприменима в случае сополимеризации из-за зависимости скорости процесса от состава исходной смеси. Поэтому для проверки идентичности механизма сополимеризации применяли метод инвариантных преобразований.

Кинетические данные, полученные при хроматографическом изучении сополимеризации, использовали для расчета констант сополимеризации (табл. 4).

Для применения метода инвариантных преобразований кинетические данные представляли в виде зависимости выхода сополимера x от времени сополимеризации τ (рис. 5). Подробная методика инвариантных преобразований в применении к анализу химических процессов дана в работе [10].

Основные построения заключаются в следующем. В координатах $\lg(x/\tau) - x$ кинетические кривые могут быть представлены в виде прямых вплоть до 30–40%-ной конверсии, что позволяет найти значения $(x/\tau)_{\text{макс}}$ экстраполяцией прямых к $x \rightarrow 0$ и $\tau \rightarrow 0$. Примеры таких построений представлены на рис. 6. Затем для каждой экспериментальной точки

$$\text{вычисляли величину } \frac{x}{\tau} / \left(\frac{x}{\tau} \right)_{\text{макс}}$$

и представляли полученные значения как функцию величины $\tau(x/\tau)_{\text{макс}}$. Введение фактора $i = 100/x_{\text{пр}}$ ($x_{\text{пр}}$ — предельное значение конверсии), обусловлено тем, что в данном случае кинетические кривые стремятся к насыщению (рис. 5). Такая обработка данных позволяет получить единую кинетическую кривую для различных начальных условий, в том числе для различных соотношений сомономеров в исходной смеси. Кинетические кривые сводятся в одну, общую для всех хлорсодержащих растворителей, кривую (кривая I, рис. 7), что позволяет предполагать единый механизм сополимеризации. Кинетические кривые, полученные в этилбензоле (кривая II), сводятся в кривую, которая не совпадает с кривой I, что является указанием на различие в процессах, протекающих в этилбензоле и хлорсодержащих растворителях.

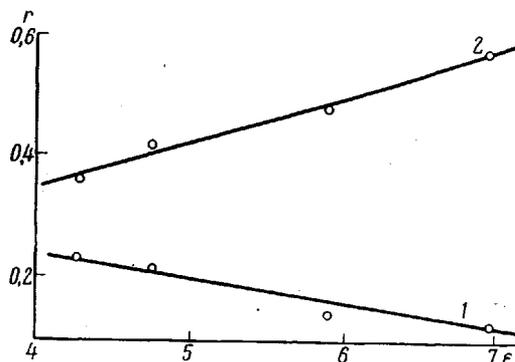


Рис. 8. Зависимость констант сополимеризации стирола (1) и изопрена (2) от диэлектрической проницаемости реакционной среды

выше, полученные в этилбензоле (кривая II), сводятся в кривую, которая не совпадает с кривой I, что является указанием на различие в процессах, протекающих в этилбензоле и хлорсодержащих растворителях.

Поскольку в хлорированных растворителях можно предполагать единый механизм сополимеризации, а растворители значительно различаются по своей полярности, то можно четко проследить влияние диэлектрической проницаемости среды на относительные активности сомономеров. Из рис. 8, на котором приведена зависимость величин r_1 и r_2 от диэлектрической проницаемости ϵ , вычисленной в предположении аддитивности величины ϵ с учетом мольной доли каждого компонента, видно, что наблюдается линейное изменение величин r с увеличением полярности растворителя, причем r_1 (стирол) уменьшается, а r_2 (изопрен) — увеличивается, следовательно, с ростом ϵ в большей степени ускоряются реакции роста с участием изопрена. Известно, что активность комплексов переходных металлов в реакциях с нуклеофильными реагентами (в данном случае с мономерами) определяется дефицитом электронной плотности d -орбиталей металла [9]. В слабополярной среде электронная плотность в значительной степени локализована на атоме металла. С увеличением полярности растворителя, молекулы которого сольватируют комплекс переходного металла, увеличивается делокализация d -электронной плотности и повышается активность комплекса в реакции с нуклеофилами, в первую очередь с изопреном, который является более электронодонорным мономером, чем стирол.

В заключение приносим благодарность В. Н. Соколову за помощь в получении и интерпретации спектров ЯМР-С¹³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Лунарова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 100, 925, 1955.
2. Т. Э. Лунарова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 30, 1752, 1956.
3. Н. Краусерова, J. Kössler, В. Matyska, N. G. Gaylord, J. Polymer Sci., C4, 327, 1968.
4. N. T. Lipsomb, W. K. Matthews, J. Polymer Sci., 9, A-1, 563, 1971.
5. К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, Е. М. Дынкин, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., A13, 2439, 1971.
6. J. Vodehnal, J. Kössler, Collect. Czechosl. Chem. Com., 29, 2859, 1964.
7. M. W. Duch, D. M. Grant, Macromolecules, 3, 165, 1970.
8. В. Matyska, J. Dolezal, J. Kössler, Collect. Czechosl. Chem. Com., 36, 2924, 1971.
9. F. Dawans, P. Teyssto, Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development, 10, 261, 1971.
10. В. Д. Румянцев, Диссертация, 1972.