

УДК 541.64:542.952

**ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

*Богомолова Т. В., Гантмахер А. Р.*

На примерах катионной полимеризации  $\alpha$ -метилстирола, стирола и изобутилена в присутствии системы  $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  в углеводородной и галоидалкильной средах впервые удалось выделить и изучить стационарное направление процесса, катализируемого комплексами галогенидов металлов IV группы с сокаталлизатором, активированных мономерами. Рассмотрены особенности трех направлений катионной полимеризации в присутствии катализаторов на основе галогенидов металлов IV группы  $\text{MeX}_4$ : стационарных — под влиянием комплексов  $\text{MeX}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MeX}_4\cdot \text{M}\cdot \text{H}_2\text{O}$  и нестационарных — под влиянием комплексов  $\text{MeX}_4\cdot \text{M}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Многие исследования кинетики и механизма катионной полимеризации углеводородных мономеров проводили в присутствии катализитических систем на основе галогенидов металлов IV группы [1]. Было показано [2, 3], что полимеризация под действием таких катализаторов без добавок сокаталлизатора не имеет места.

В опубликованных работах отмечалось два направления процесса: стационарное и нестационарное [1].

В различных исследованиях предлагались разные и часто мало обоснованные трактовки нестационарных процессов [1]. В работе [2] было показано, что автоускорение обусловлено накоплением полимера в процессе полимеризации. Соответственно было сделано заключение, что возрастание скорости связано с образованием очень активных катализитических комплексов предполагаемого состава  $\text{SnCl}_4\cdot \text{M}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  с участием конечных двойных связей молекул полимера  $\text{M}_2$ . Стационарные процессы в основном изучались при весьма ограниченной вариации концентраций компонентов в системе. Для выявления возможности осуществления полимеризации под влиянием комплексов, активированных мономером, необходимо было изучить закономерности стационарных (точнее, квазистационарных) процессов при широком изменении соотношений компонентов катализитической системы. Существенно было выяснить также особенности различных направлений процесса, катализируемых комплексами различного состава.

В качестве мономера ( $\text{M}$ ) для исследования стационарных процессов в первую очередь был выбран  $\alpha$ -метилстирол, для которого по предварительным данным [2] и в нашем исследовании [4] было показано, что при весьма широком изменении соотношений концентраций компонентов системы  $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  полимеризация протекает без автоускорения. Относительно высокая основность двойных связей молекул  $\alpha$ -метилстирола должна была способствовать образованию достаточно стабильных и высокоактивных комплексов, активированных мономером, которые в принятых нами условиях, по-видимому, успешно конкурировали с комплексами  $\text{SnCl}_4\cdot \text{M}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ , обусловливая стационарное течение процесса. Исследование

дования проводили в присутствии системы  $\text{SnCl}_4-\text{H}_2\text{O}$  в смешанном растворителе метилциклогексан — толуол (S) при постоянной суммарной концентрации ароматических компонентов  $[\text{M}]+[\text{S}]$  в интервале температур  $20 - -20^\circ$  в гомогенных условиях. Методика эксперимента описана в [4].

Как следует из полученных данных (рис. 1, 2), при постоянных концентрациях прочих компонентов скорость полимеризации  $\alpha$ -метилстирола увеличивалась с ростом концентрации  $\text{SnCl}_4$ . Возрастание скорости полимеризации с увеличением  $[\text{SnCl}_4]$  наблюдалось не только при значениях  $N = [\text{SnCl}_4]/[\text{H}_2\text{O}] \leq 1$ , но и при  $N > 2$ , т. е. в условиях избытка свободного  $\text{SnCl}_4$ , так как уже при  $N \geq 0,5$  практически вся вода связана  $\text{SnCl}_4$  (преимущественно в виде комплекса  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5]).

Рост скорости полимеризации с увеличением  $N$  при постоянной концентрации воды можно объяснить, как предполагалось ранее

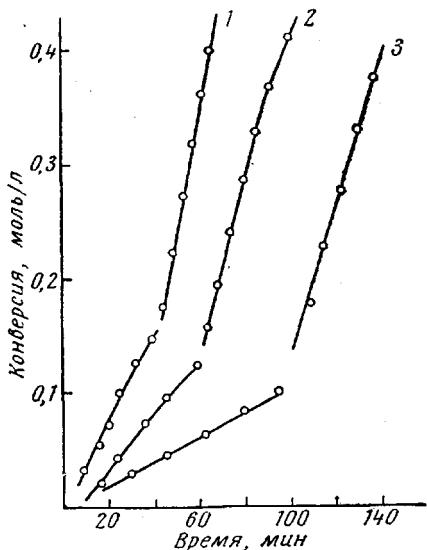


Рис. 1

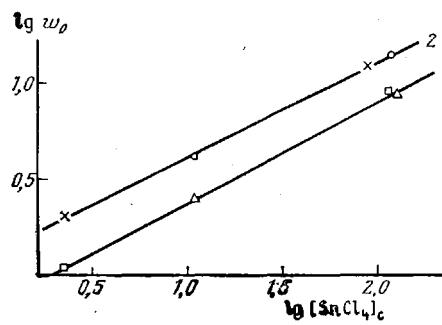
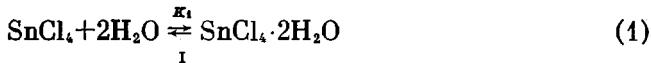


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации  $\alpha$ -метилстирола от концентрации катализатора (изломы на кривых соответствуют введению дополнительной порции катализатора по ходу процесса) при  $-20$  (1) и  $0^\circ$  (2, 3);  $[\text{M}] = 1,5$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,002$  моль/л. Исходная концентрация  $[\text{SnCl}_4]_1 = 0,012$  (1);  $0,013$  (2) и  $0,003$  моль/л (3);  $[\text{SnCl}_4]_2 = 0,106$  (1);  $0,127$  (2) и  $0,116$  моль/л (3).

Рис. 2. Логарифмические зависимости скоростей полимеризации  $\alpha$ -метилстирола от  $[\text{SnCl}_4]_c = [\text{SnCl}_4] - [\text{H}_2\text{O}]/2$  при  $0$  (1) и  $-20^\circ$  (2);  $[\text{M}] = 1,5$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,002$  моль/л,  $[\text{M}] + [\text{S}] = 4,6$  моль/л (одинаково обозначены точки, полученные по ходу одного опыта путем последовательного разбивания шариков с катализатором внутри дилатометра)

для нестационарной полимеризации стирола [2], сдвигом равновесия реакций комплексообразования в системе  $\text{SnCl}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{M}$  в сторону повышения концентрации высокоактивных комплексов II с более низким содержанием воды предполагаемого состава  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Эти данные указывали на существенную роль комплекса II в процессе. Наличие комплексов  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{M}$  было установлено для стирола и  $\alpha$ -метилстирола спектрофотометрическим методом [6]. В изученной системе

катализитической активностью обладали только комплексы, содержащие воду [2].

Вследствие значительно более высокой основности воды по сравнению с мономером, в системе должны преобладать комплексы  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , причем

$$[\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \approx \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{2} \quad (4)$$

В выбранных условиях ( $[\text{M}]_0 \gg [\text{SnCl}_4]$ )

$$[\text{SnCl}_4 \cdot \text{M}] = \frac{[\text{SnCl}_4]_c [\text{M}]}{[\text{M}] + K_2}, \quad (5)$$

где

$$[\text{SnCl}_4]_c \approx [\text{SnCl}_4]_0 - \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{2} \quad (6)$$

( $K_2$  — константа нестойкости комплекса  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{M}$ ).

Из уравнений (1)–(6) следует, что концентрация комплексов II должна определяться соотношением

$$[\text{SnCl}_4 \cdot \text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}] = K \left[ \frac{\text{H}_2\text{O}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} [\text{SnCl}_4]^{\frac{1}{2}} \frac{[\text{M}]}{K_2^{\frac{1}{2}} ([\text{M}] + K_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

При  $K_2 \gg [\text{M}]$  концентрация комплекса II должна быть пропорциональна  $[\text{M}]$ . При  $K_2 \ll [\text{M}]$  концентрация комплекса II пропорциональна  $[\text{M}]^{\frac{1}{2}}$ .

Найденные спектрофотометрическим методом [6] величины констант нестойкости комплексов  $\alpha$ -метилстирола с  $\text{SnCl}_4$  имеют значения 3–4, поэтому в исследованной системе численное значение  $K_2$  соизмеримо с  $[\text{M}]$ , а концентрация комплексов II пропорциональна  $[\text{M}]^{n'}$ , где

$$1 > n' > 0,5 \quad (8)$$

Зависимость скорости полимеризации, протекающей под влиянием комплексов II, должна описываться уравнением

$$w = k \left[ \frac{\text{H}_2\text{O}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} [\text{SnCl}_4]^{\frac{1}{2}} [\text{M}]^n, \quad (9)$$

где значение  $n$  зависит от механизма инициирования. В случае участия мономера не только в реакции роста цепи, но и в реакции инициирования, значение  $n$  будет определяться неравенством

$$2,5 < n < 3 \quad (10)$$

Оценить порядок скорости полимеризации по концентрации воды не удалось вследствие ограниченной растворимости комплекса  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в изучавшейся системе.

Как следует из представленной на рис. 2 логарифмической зависимости скорости от концентрации катализатора, порядок по свободному катализатору при 0 и  $-20^\circ$  при широкой вариации  $[\text{SnCl}_4]$  и соответственно  $[\text{SnCl}_4]_c$  близок к половине. Половинный по свободному катализатору порядок скорости указывает на то, что в выбранном интервале концентраций исходных компонентов и температур полимеризации  $\alpha$ -метилстирола протекает преимущественно под влиянием комплексов, содержащих одну молекулу воды в условиях преобладания в системе комплексов  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера изучали при  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,002$  моль/л, значениях  $N$ , равных 1,5 и 25 при 0– $-20^\circ$  и  $[\text{M}] + [\text{S}] = 4,6$  моль/л. Порядок по мономеру был определен как по начальным скоростям полимеризации в опытах с разными исходными кон-

центрациями мономера, так и по скорости расхода мономера с глубиной и составил величину 2,6–2,8 (рис. 3). Из этих данных следует, что комплексы, под влиянием которых протекает полимеризация, должны содержать молекулу мономера, и мономер принимает участие в реакции инициирования полимеризации, протекающей под влиянием этих комплексов.

Таким образом, кинетические данные хорошо согласуются с зависимостями (9) и (10), из чего можно заключить, что определяющую роль при полимеризации  $\alpha$ -метилстирола в выбранных нами условиях играют комплексы, активированные мономером —  $\text{SnCl}_4 \cdot M \cdot H_2O$  (II); вероятной является следующая схема элементарных реакций полимеризации:

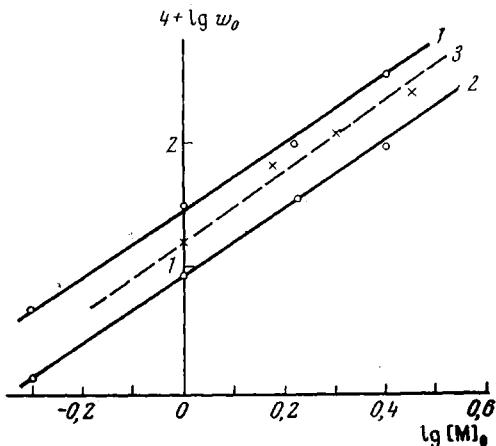
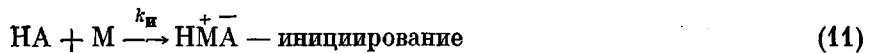


Рис. 3. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации  $\alpha$ -метилстирола от концентрации мономера при 0 (1, 2);  $-20^\circ$  (3);  $[\text{SnCl}_4] = 0,05$  (1);  $0,005$  (2);  $0,003$  моль/л (3);  $[H_2O] = 0,002$  моль/л

лексы, активированные мономером —  $\text{SnCl}_4 \cdot M \cdot H_2O$  (II); вероятной является следующая схема элементарных реакций полимеризации:



где HA — комплекс  $\text{SnCl}_4 \cdot M \cdot H_2O$ ; A —  $\text{SnCl}_4 \cdot M \cdot O^- \cdot H$ . Конечные двойные связи могут образовываться также в результате реакции передачи цепи через мономер. Однако наблюдавшийся нами, как и в работе [7], рост молекулярных масс поли- $\alpha$ -метилстирола с увеличением концентрации мономера (таблица) указывает на незначительную роль реакции передачи цепи через мономер в данном процессе.

Из сопоставления исходной концентрации воды и количества молекул образующегося полимера следует, что большинство реакций ограничения цепей при широкой вариации значений  $N$  (1,5–50) проходило без расходования воды, т. е. путем спонтанного обрыва с регенерацией сокатализатора, что должно приводить к возникновению конечных двойных связей в полимере (уравнение (13)).

Наличие конечных двойных связей и их количество были определены иодометрическим титрованием по методике, описанной в [8]. Сопоставление значений среднечисленных молекулярных масс поли- $\alpha$ -метилстирола с данными иодометрического титрования показало, что большая часть полимерных молекул содержит конечные двойные связи.

Таким образом, кинетика полимеризации  $\alpha$ -метилстирола в изученном интервале концентраций и температур определялась высококоактивными

**Зависимость молекулярных масс полимеров от условий полимеризации**

Полимер, №	[M] <sub>0</sub>	[SnCl <sub>4</sub> ]	[H <sub>2</sub> O]	T, °C	[η]	$\bar{M}_v$	Глубина полимери- зации
<b>Поли-<math>\alpha</math>-метилстирол</b>							
1	0,5	0,05	0,003	0	0,020	—	70
2	1,7	0,05	0,003	0	0,070	—	70
3	2,5	0,05	0,003	0	0,092	—	79
4	0,5	0,005	0,003	0	0,020	—	50
5	1,0	0,005	0,003	0	0,065	—	64
6	1,7	0,005	0,003	0	0,075	—	76
7	2,5	0,005	0,003	0	0,110	—	52
<b>Полистирол</b>							
8	0,8	0,04	0,002	-10	0,330	76 200	40
9	0,8	0,04	0,002	-20	0,350	94 100	40
10	0,9	0,055	0,005	-20	0,380	103 600	60
11	0,9	0,055	0,005	-40	0,560	177 300	60
<b>Полизобутилен</b>							
12	1,0	0,001	0,001	-20	0,197	29 300	20
13	1,0	0,001	0,001	-50	0,520	125 000	19
14	0,5	0,01	0,002	-20	0,144	18 400	70
15	0,5	0,008	0,002	-50	0,095	9900	67
16	1,0	0,05	0,001	-50	0,890	278 000	75
17	1,0	0,05	0,001	-78	0,405	84 500	50

**Примечание.** Полимеры 12, 13 — стационарный процесс; 14 — автокатализ (кривая 1, рис. 6); 15 — слабый автокатализ (кривая 2, рис. 6); 16 — автокатализ (кривая 5, рис. 6); 17 — стационарный процесс (кривая 3, рис. 7).

комплексами II, несмотря на преобладание в системе комплексов I. Исследовать полимеризацию  $\alpha$ -метилстирола под влиянием комплексов I вследствие методических трудностей (низкой растворимости в углеводородных средах) не удалось. Существенно было на примере одного и того же мономера выявить два направления процесса, катализируемых комплексами I или II в квазистационарных условиях. Для этой цели был выбран менее основный и соответственно менее активный в катионной полимеризации по сравнению с  $\alpha$ -метилстиролом мономер — стирол. Полимеризацию стирола изучали в среде хлористого этила, в котором растворимость комплексов SnCl<sub>4</sub> с водой достаточно велика.

Как было показано ранее [2, 9], автоускорение при полимеризации стирола тормозится с понижением температуры и концентрации катализатора и мономера. В соответствии с этим полимеризацию стирола в настоящей работе проводили при пониженной концентрации мономера ( $[M]_0 \leq 1$  моль/л). Добавки воды вводили в реакцию в виде раствора в хлористом этиле; катализатор, как и при полимеризации  $\alpha$ -метилстирола, — навеской в тонкостенном стеклянном шарике или в виде раствора в толуоле (при  $[SnCl_4] \leq 0,005$  моль/л). Растворитель в сравниваемых опытах содержал постоянное количество толуола (0,25 моль/л). Влияние температуры и концентрации катализатора изучали как в параллельно поставленных опытах, так и путем варьирования этих факторов по ходу одного эксперимента.

Из рассмотрения кинетических кривых, представленных на рис. 4, а, следует, что полимеризация стирола при  $[M]_0 \leq 1$  моль/л как при соизмеримых концентрациях катализатора и сокатализатора ( $N=0,4-1$ ), так и при наличии значительного избытка катализатора в области температур 20 — —40° протекает без автоускорения процесса. Дополнительное введение SnCl<sub>4</sub> в ходе полимеризации (рис. 4, б) приводило к значительному увеличению скорости. Возрастание скорости полимеризации стирола,

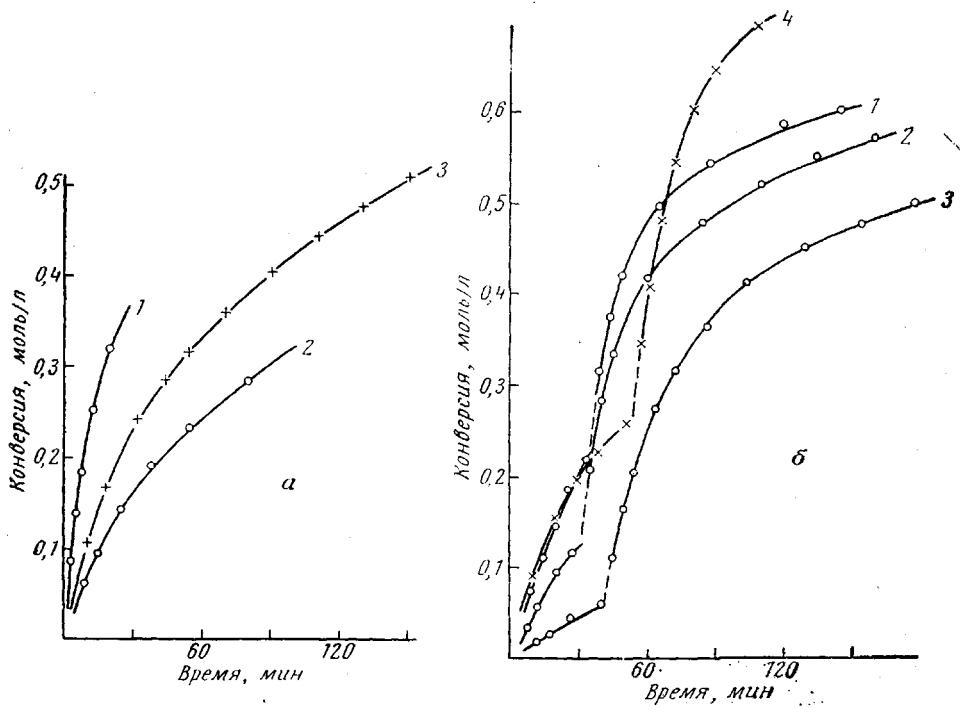


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации стирола:

*a* — при различных соотношениях  $[SnCl_4]/[H_2O]$  и температурах 0 (1, 2) и 20° (3);  $[M]_0=0,8$  (1, 2) и 1,0 моль/л (3);  $[SnCl_4]=0,03$  (1), 0,002 (2), 0,009 моль/л (3);  $[H_2O]=0,004$  (1, 2) и 0,003 моль/л (3); *б* — при различных концентрациях катализатора (изломы на кривых соответствуют введению второй порции  $SnCl_4$ );  $T, ^\circ C=0$  (1); —20 (2); —40 (3) и 20 (4);  $[M]_0=0,9$  (1—3) и 1 моль/л (4);  $[SnCl_4]_1=0,005$  (1); 0,002 (2, 3); 0,008 моль/л (4);  $[SnCl_4]_2=0,05$  (1—3) и 0,182 моль/л (4);  $[H_2O]=0,012$  (1); 0,005 (2, 3); 0,003 моль/л (4)

вызванное введением в ходе процесса избыточного катализатора при постоянной концентрации сокатализатора, следует объяснить определяющим влиянием в этих условиях комплексов II.

При повышенных концентрациях комплекса I ( $[SnCl_4 \cdot 2H_2O] \approx 0,005$  моль/л) и пониженных концентрациях стирола равновесие комплексообразования (уравнения (1)–(3)), по-видимому, настолько сдвинуто в сторону комплексов I, что небольшие добавки избыточного катализатора не оказывают влияния на скорость полимеризации (рис. 5, кривые 1, 3). Увеличение концентрации избыточного катализатора более чем на порядок в этих условиях приводит лишь к небольшому возрастанию скорости полимеризации (рис. 5, кривая 2).

Из сравнения начальных скоростей полимеризации при  $N \leq 0,5$  (рис. 4, б, кривые 1–3) и скоростей после введения избытка  $SnCl_4$  с учетом зависимостей (4), (9) следует, что полимеризация стирола в начальных стадиях процесса до введения второй порции  $SnCl_4$  в основном определялась комплексами I.

Таким образом, при  $N \leq 0,5$  полимеризация стирола протекает в основном на комплексах I, а при большом избытке катализатора и  $[M]_0 \geq 0,8$  моль/л определяющая роль принадлежит комплексам II, катализическая активность которых значительно выше, чем комплексов I.

Представлялось интересным выделить направление II и при полимеризации изобутилена, который по активности в катионной полимеризации занимает промежуточное положение между  $\alpha$ -метилстиролом и стиролом. Как отмечалось [1], полимеризация изобутилена в присутствии катализической системы  $SnCl_4 \cdot H_2O$  протекает с автоускорением. На примере полимеризации стирола показано, что направление процесса II, катализируемое комплексами  $SnCl_4 \cdot M \cdot H_2O$ , может быть осуществлено при более

низких концентрациях компонентов, чем автокатализитическое; в начальной стадии автокатализитических процессов определяющая роль должна принадлежать комплексам II.

Полимеризацию изобутилена катализитической системой  $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  изучали в среде хлористого этила в области температур  $-20$  —  $-78^\circ$ . Методика эксперимента была аналогична применявшейся при изучении полимеризации стирола.

Как следует из приведенных на рис. 6 кинетических кривых, автоускорение при полимеризации изобутилена, как и при полимеризации стирола, тормозится с понижением температуры (кривые 1—3), концентрации мономера (кривые 2, 4) и избыточного, не связанного с водой катализатора (кривые 4, 5). Однако автоускорение процесса при полимеризации изобутилена является более резким, а торможение этого эффекта с понижением температуры проявляется в меньшей степени, чем в случае полимеризации стирола. Так, полностью исключить явление автоускорения при  $[M]_0 = 1 \text{ моль/л}$  при полимеризации изобутилена в присутствии избыточного, несвязанного катализатора не удается даже при  $-50^\circ$  (рис. 6, кривая 4), тогда как стирол при тех же исходных концентрациях компонентов полимеризуется без возрастания скорости во времени при  $20^\circ$  (рис. 6, кривая 6). Наличие автоускорения при полимеризации изобутилена в условиях, когда полимеризация стирола протекает стационарно, может быть объяснено тем, что в полимеризации изобутилена играют более заметную роль катализитические комплексы, образованные при участии конечных двойных связей полимерных молекул  $\text{SnCl}_4\cdot M_2\cdot H_2O$  (III), причем и концентрация и, по-видимому, катализитическая активность комплексов III в случае полизобутилена должны быть больше, чем в случае стирола. Более высокая концентрация комплексов III возможна как из-за несколько более низких значений молекулярных масс и соответственно более высоких концентраций  $M_2$  при полимеризации изобутилена (таблица, № 9 и 12, 17), так и вследствие более высокой основности конечных двойных связей полизобутилена. Так, установлено, что полизобутилен, синтезированный в присутствии катализитических систем на основе галогенидов металлов IV группы, содержит конечные двойные связи винилиденового типа и трехзамещенные двойные связи [10], тогда как при полимеризации стирола образуются менее основные конечные двойные связи типа  $\beta$ -олефинов [1]. Эта особенность строения конечных двойных связей полизобутилена может способствовать образованию более стабильных и активных комплексов III в случае изобутилена по сравнению со стиролом.

В связи с этим значительно затормозить автоускорение полимеризации изобутилена удалось лишь при  $-50$  —  $-78^\circ$ . При  $-50^\circ$ , концентрации мономера  $0,5 \text{ моль/л}$  и малом избытке  $\text{SnCl}_4$  возрастание скорости во времени представлено лишь в небольшой степени (рис. 6, кривая 2); при  $-78^\circ$  даже при концентрации мономера  $1 \text{ моль/л}$  и значительном избытке свободного, несвязанного  $\text{SnCl}_4$  автоускорение полностью отсутствует (рис. 7, кривая 3).

Скорость полимеризации изобутилена в условиях отсутствия автокатализа увеличивалась с ростом концентрации избыточного, не связанного в комплекс с водой катализатора, как и при стационарной полимеризации стирола и  $\alpha$ -метилстирола. Значительный рост скорости при большом избытке катализатора (рис. 7, кривая 3) по сравнению со скоростью, наблюдавшейся при соизмеримых концентрациях катализатора и сокатализатора (кривая 1), характеризует определяющую роль комплексов, активированных мономером II в этих условиях.

Как следует из приведенных данных (таблица, № 16, 17), на примере полимеризации изобутилена показано, что в условиях автокатализитического протекания процесса образуются более высокомолекулярные полимеры.

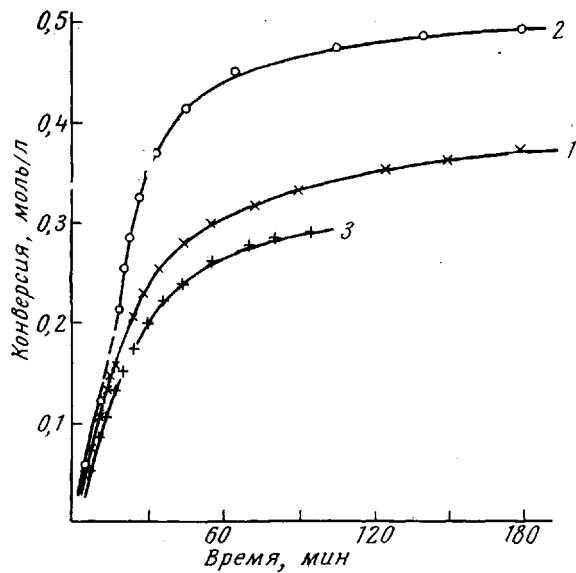


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации стирола при 0° под влиянием комплексов I и II при  $[H_2O]=0,01$ ;  $[SnCl_4]_1=0,005$  моль/л;  $[M]_0=0,7$  (1, 2); 0,6 моль/л (3);  $[SnCl_4]_2=0,012$  (1); 0,067 (2); 0,011 моль/л (3)

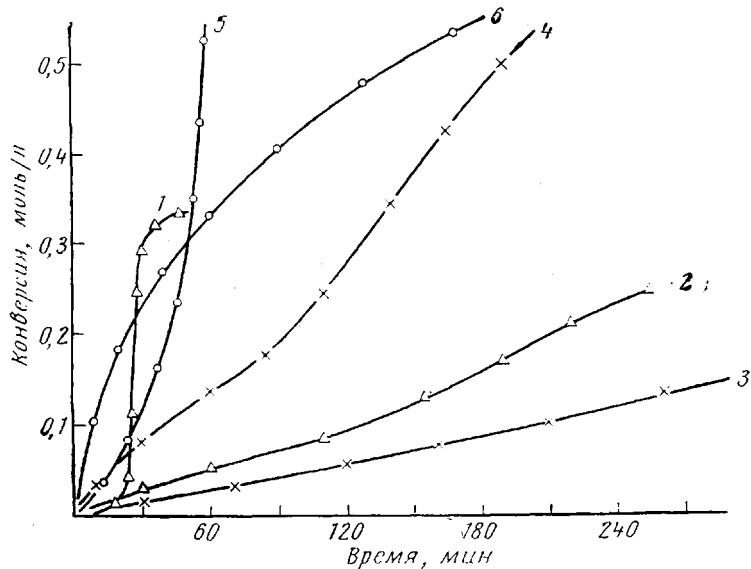


Рис. 6. Зависимость эффекта автокаталитического ускорения полимеризации изобутилена от температуры и концентраций катализатора и мономера

$T, ^\circ C=-20$  (1);  $-50$  (2, 4, 5) и  $-78$  (3);  $[M]_0=0,5$  (1, 2); 1 моль/л (3-5);  $[SnCl_4]=0,008$  (1-4) и 0,05 моль/л (5);  $[H_2O]=0,002$  моль/л; кривая 6 относится к полимеризации стирола при 20°;  $[M]_0=1$ ;  $[SnCl_4]=0,009$  и  $[H_2O]=0,003$  моль/л

Торможение автоускорения при понижении температуры, по-видимому, в основном обусловлено ростом молекулярной массы полимера (таблица) и соответственно уменьшением концентрации комплексов III.

В отличие от процессов автоускорения эффект возрастания скорости при введении избытка катализатора практически не тормозился с понижением температуры при полимеризации всех трех изученных мономеров.

Исследование температурной зависимости скорости полимеризации  $\alpha$ -метилстирола, проведенное в интервале температур 20—20°, показало, что при соизмеримых концентрациях катализатора и сокатализатора и при большом избытке катализатора температурная зависимость отрицательна, суммарная энергия активации составляет  $-7 \pm 0,5$  ккал/моль. Отрицательная энергия активации полимеризации  $\alpha$ -метилстирола отмечалась ранее в ряде работ [1]. Исследованная в интервале температур 0—20° температурная зависимость скорости полимеризации стирола оказалась

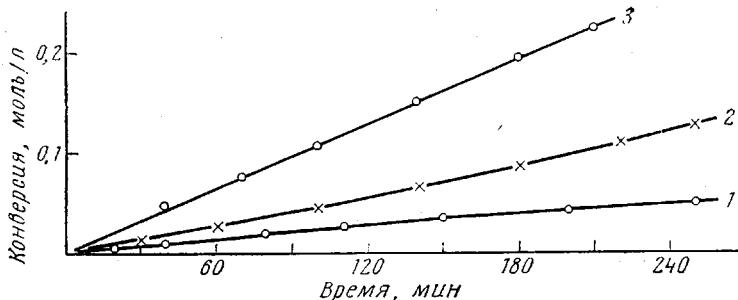


Рис. 7. Зависимость скорости стационарной полимеризации изобутилена от концентрации катализатора при  $-78^\circ$ ;  $[M]_0=1$ ;  $[H_2O]=0,001$  моль/л;  $[SnCl_4]=0,001$  (1); 0,008 (2) и 0,05 моль/л (3)

существенно различной для процессов, протекающих при двух разных соотношениях компонентов катализитической системы: при полимеризации с большим избытком катализатора (катализ комплексами II) наблюдался отрицательный температурный коэффициент, при соизмеримых концентрациях катализатора и сокатализатора (катализ комплексами I) скорость полимеризации практически не зависела от температуры [11].

Изучение температурной зависимости стационарной скорости полимеризации изобутилена в условиях избытка катализатора осложнено явлением автоускорения, поэтому оценить надежно энергию активации полимеризации изобутилена при определяющей роли комплексов II не удалось. Однако, учитывая данные, полученные для стирола и  $\alpha$ -метилстирола, можно предполагать, что и в случае изобутилена направлению II соответствует отрицательный температурный коэффициент. Отрицательный температурный коэффициент наблюдался при стационарной полимеризации изобутилена с системой  $TiCl_4-CCl_3COOH$  в условиях избытка катализатора [12].

Согласно опубликованным данным [10], при полимеризации изобутилена в присутствии системы  $TiCl_4-H_2O$  наблюдался интересный эффект — инверсия температурной зависимости скорости процесса. Уменьшение и последующее возрастание скорости при понижении температуры авторы объясняли переходом от ионных пар к свободным ионам. В свете полученных результатов представляется более вероятной иная трактовка этого явления. Поскольку полимеризацию проводили при избытке  $TiCl_4$ , что способствует автокатализитическому протеканию процесса, при понижении температуры должно происходить торможение явлений автоускорения, проявляющееся в уменьшении общей скорости полимеризации до тех пор, пока определяющую роль в процессе не начинает играть направление II, которому соответствует отрицательная общая энергия активации.

Таким образом, в связи с тем, что при полимеризации углеводородных мономеров в присутствии катализитических систем на основе галогенидов металлов IV группы в зависимости от условий могут осуществляться три различных направления процесса под влиянием разного типа комплексов, сравнение кинетических закономерностей полимеризации различных мономеров целесообразно проводить в условиях осуществления одинаковых направлений этих процессов.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
22 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966.
2. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 156, 4163, 1964.
3. J. P. Kennedy, Cationic polymerization of olefins; a critical inventory, N. Y., 1975.
4. Т. Б. Богомолова, А. Р. Гантмахер, Докл. АН СССР, 217, 369, 1974.
5. В. Н. Васильева, М. А. Яцковская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 188, 351, 1969.
6. Т. Б. Богомолова, А. Р. Гантмахер, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., A14, 2210, 1972.
7. F. S. Dainton, R. H. Tomlinson, J. Chem. Soc., 1953, 151.
8. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 1947.
9. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 23, 516, 1949.
10. R. H. Biddulph, R. H. Plesch, P. R. Rutherford, J. Chem. Soc., 1965, 275.
11. Т. Б. Богомолова, А. Р. Гантмахер, Докл. АН СССР, 230, 117, 1976.
12. R. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1950, 543.

---

#### CATIONIC POLYMERIZATION OF HYDROCARBON MONOMERS UNDER THE INFLUENCE OF CATALYTIC COMPLEXES OF DIFFERENT COMPOSITION

Bogomolova T. B., Gantmakher A. R.

#### Summary

The cationic polymerization of  $\alpha$ -methylstyrene, styrene and isobutylene by the catalytic system  $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$  in hydrocarbon and haloalkyl media was studied. For the first time it proved possible to isolate and investigate the steady-state direction of a process catalyzed by complexes of group IV metal halides  $\text{MeX}_4$  with a cocatalyst which are activated by monomers. A study was made of the three directions of the above process: steady-state reactions under the influence of the complexes  $\text{MeX}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{MeX}_4\text{-M-H}_2\text{O}$  and nonsteady-state reactions in the presence of the complexes  $\text{MeX}_4\text{-M}_n\text{-H}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  and  $\text{M}_n$  are monomer and polymer molecules, respectively), as well as of the conditions of their mutual transitions.