

УДК 541.64 + 678.743

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА  
В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОЕ  
СОЕДИНЕНИЕ — КИСЛОРОД**

***К. С. Минскер, Ю. А. Санголов, А. И. Граевский,  
Г. А. Разуваев***

Со времени открытия катализаторов Циглера — Натта появилось много работ, посвященных изучению каталитической активности металлоорганических соединений в полимеризации различных мономеров. Одними из наиболее важных металлоорганических соединений, используемых для полимеризации, являются алюминийалкилы или их производные, и, в первую очередь, триэтилалюминий. Было показано, что алюминийорганические соединения проявляют разнообразное каталитическое действие, направляющее полимеризационный процесс по одной из трех возможных схем: катионной, анионной или радикальной [1], в зависимости от условий проведения реакции и, в особенности, от природы сокатализитической добавки. Сокатализитическое действие кислорода и некоторых кислородсодержащих соединений объяснялось в ряде работ в терминах радикального разложения алюминийорганических перекисей [2, 3], которые являются промежуточными соединениями в реакционной системе.

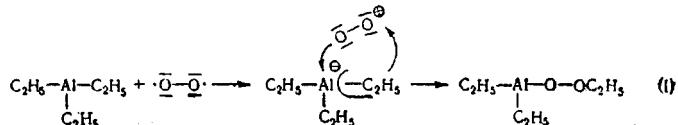
Можно ожидать, что образующиеся радикалы способны вызывать полимеризацию различных мономеров. Однако полимеризация винилхлорида (ВХ) на алюминийорганических соединениях в присутствии кислорода мало изучена. Имеются краткие и противоречивые суждения о протекании процесса. Так, в [3] было показано, что при продувании воздуха в ВХ, содержащем 5,2 вес. % триэтилалюминия, был получен поливинилхлорид (ПВХ) с выходом 46 %. Однако, согласно работе [4], опубликованной примерно в то же время другими авторами, утверждалось, что триэтилалюминий (1,89 мол. % к мономеру) с 10—20 мол. % кислорода не вызывал полимеризацию ВХ при 30°.

Нам казалось интересным исследовать полимеризацию ВХ при минусовых температурах на системе алюминийорганическое соединение — кислород, способной генерировать свободные радикалы *in situ*. В этом смысле каталитическую систему, ответственную за полимеризацию, можно рассматривать как своеобразную окислительно-восстановительную систему, в которой связь Al—C выступает как восстановитель, а группировка Al—O—O—C — как окислитель. Полимеризацию проводили в стеклянных реакторах, помещенных в термостатирующую баню.

В реактор, свободный от кислорода, помещали раствор триэтилалюминия в чистом растворителе и ВХ. После термостатирования, через реакционную смесь в течение 4 час. продували из баллона постоянный (50 мл / / мин) ток сухого и очищенного воздуха. По окончании полимеризации реакционную смесь выливали в метиловый спирт, подкисленный соляной кислотой, для разложения катализатора и осаждения ПВХ. После

фильтрования ПВХ многократно промывали метиловым спиртом и сушили в вакууме при комнатной температуре.

На рис. 1 представлена зависимость конверсия — время для полимеризации ВХ в среде бензина, инициированной системой триэтилалюминий — кислород. На графике отчетливо виден индукционный период, в течение которого образования полимера не наблюдалось. Очевидно, это связано с тем, что перекись триэтилалюминия (диэтилалюминийпероксиэтил), образующаяся на первой стадии окисления, согласно реакции:



в присутствии значительных количеств свободного триэтилалюминия, не обладает способностью инициировать полимеризацию ВХ. Полимеризация начинает наблюдаться только после дальнейшего окисления, связанного с образованием кислородсодержащих производных триэтилалюминия [3]. На рис. 2 показано влияние температуры на полимеризацию ВХ. Видно, что понижение температуры реакции сопровождается уменьшением выхода ПВХ. В связи с тем, что более или менее приемлемые выходы получались, как видно из рис. 2, при температурах от  $-17$  до  $-30^\circ$ , дальнейшие опыты проводили при этих температурах.

В табл. 1 суммированы результаты о влиянии на выход и коэффициент полимеризации ПВХ концентрации триэтилалюминия в растворе и соотношения  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Как видно, с увеличением концентрации триэтил-

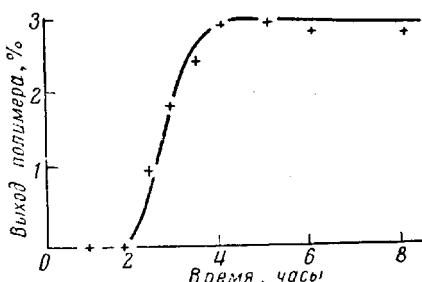


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость конверсия — время реакции:

10 вес. %  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в бензине,  $-30^\circ$ , молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 7,28 : 1$

Рис. 2. Зависимость конверсия — температура реакции:

10 вес. %  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в бензине, 4 часа, молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 7,28 : 1$ ; 1 — выход полимера, %, 2 — выход полимера, г/г катализатора

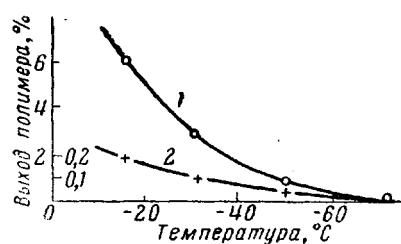


Рис. 2

алюминия в бензине от 0 до 25 % имеет место (в условиях эксперимента) увеличение выхода полимера до 7,5 %. Однако выход ПВХ на грамм катализатора практически прекращает увеличиваться уже при концентрации триэтилалюминия в растворе порядка 10 %. Аналогично изменяется и коэффициент полимеризации, характеризуемый характеристической вязкостью. Что касается соотношения мономер : инициатор, то выход полимера на грамм катализатора растет при увеличении молярного соотношения до 14,56 : 1, после чего остается практически постоянным.

Во всех случаях ПВХ представляет собой белый порошок, содержащий 55,5—55,8 % хлора. Из термомеханических кривых, приведенных на рис. 3, видно, что температура стекловления синтезированных образцов смещалась, по сравнению с обычным атактическим ПВХ, в сторону более высоких температур ( $90^\circ$  против  $75$ — $80^\circ$ ), свидетельствуя об увеличении степени

синдиотактичности макромолекул ПВХ [5]. Этот факт подтверждается также повышенным значением величины отношения  $D_{635} / D_{692}$ , рассчитанной на основании ИК-спектров и являющейся, как известно [6], мерой кристалличности синдиотактического ПВХ. Величина  $D_{635} / D_{692}$  для полученных

Таблица 1

**Влияние концентрации триэтилалюминия в растворе и соотношения хлористый винил : триэтилалюминий на выход и коэффициент полимеризации поливинилхлорида  
(-17°, 4 часа)**

Концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в бензине, %	Молярное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Выход полимера		Характеристическая вязкость $[\eta]$
		%	г/г $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	
0	—	—	—	—
5	7,28 : 1	3,2	0,10	0,08
10	1,32 : 1	2,6	0,02	—
10	3,64 : 1	3,8	0,06	—
10	7,28 : 1	6,0	0,20	0,27
10	14,56 : 1	7,0	0,46	0,10
10	21,84 : 1	4,5	0,45	0,10
15	7,28 : 1	6,4	0,20	0,20
20	7,28 : 1	7,0	0,23	0,31
25	7,28 : 1	7,6	0,25	0,32

ных образцов соответствовала 1,7—1,9, что близко к степени синдиотактичности ПВХ, полученного методом обычной свободно-радикальной полимеризации при этих же температурах [6]. Однако, согласно электронографическому изучению, полимер, хотя и характеризовался значительной упорядоченностью структуры, не был кристалличным. Электронограммы прогретых при 135° неориентированных образцов содержали 6—8 рефлексов против четырех размытых колец у обычного атактического продукта и десяти четких рефлексов у кристаллического ПВХ [7].

Было также изучено влияние растворителей на процесс полимеризации. Результаты опытов по полимеризации ВХ в некоторых растворителях под влиянием катализитической системы триэтилалюминий — кислород представлены в табл. 2. Как видно, при использовании в качестве растворителей алифатических и ароматических углеводородов, а также некоторых их производных, полимер получается, как правило, с низкими выходами. Полимеризация в среде дихлорэтана и галоидбензолов, в которых полимер растворим, сопровождается увеличением конверсии мономера в полимер.

Обращает на себя внимание различное поведение растворителей нуклеофильного типа в исследуемом процессе. В азотсодержащих органических основаниях (триэтиламин, пиридин) полимеризация практически не шла, тогда как в кислородсодержащих соединениях (этиловый эфир, тетрагидрофуран) она протекала, хотя и с низкими выходами. Это определило более подробное изучение полимеризации ВХ в присутствии нуклеофильных агентов, что тем более интересно, поскольку на стадии

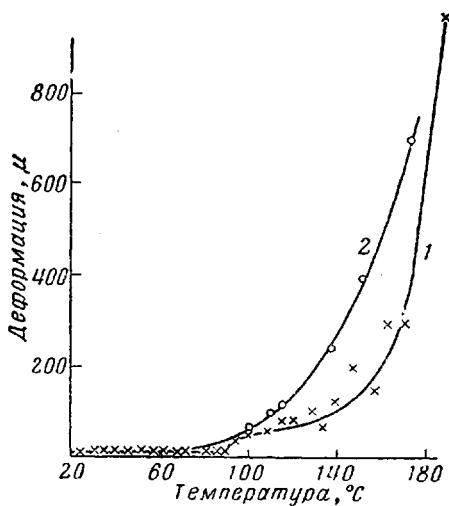


Рис. 3. Термомеханические кривые ПВХ:  
1 — синтезированные образцы ПВХ, 2 — производственный образец

Таблица 2

Полимеризация хлористого винила в некоторых растворителях под влиянием катализитической системы триэтилалюминий — кислород  
(10%-ный раствор  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 7,28 : 1$ , — 30°, 4 часа)

Растворитель	Выход ПВХ, %	Характеристическая вязкость [ $\eta$ ]	Вид реакционной массы после полимеризации	Растворимость ПВХ в используемом растворителе	Содержание хлора, %
Гептан	4,2	0,16	Суспензия	Не растворим	—
Бензин	3,0	0,26	То же	То же	55,8
Дихлорэтан	13,2	0,18	Мутный раствор	Растворим	—
Хлороформ	2,9	0,03	Суспензия	Не растворим	—
Бромэтан	1,9	0,12	То же	То же	—
Толуол	6,4	0,12	» »	» »	—
<i>m</i> -Ксиол	4,8	0,06	» »	» »	—
Анизол	3,2	0,16	» »	» »	—
Бромбензол*	18,6	0,28	Слегка мутноватый раствор	Растворим	55,9
Хлорбензол	15,2	0,20	То же	То же	55,5
<i>n</i> -Дихлорбензол**	10,2	0,20	Мутный раствор	Частично растворим	—
Этиловый эфир	1,2	0,11	Суспензия	Не растворим	—
Тетрагидрофуран	1,1	0,12	То же	То же	—
Триэтиламин	Следы	—	—	—	—
Пиридин	»	—	—	—	—

\* Полимеризацию проводили при —20°.

\*\* Хлороформ, насыщенный при —30° *n*-дихлорбензолом.

окисления алюминийорганического соединения (реакция I) первым элементарным актом следует считать координацию молекул триэтилалюминия и кислорода за счет донорных свойств кислорода и электронной ненасыщенности молекулы акцептора. Донорные агенты, присутствующие в реакционной среде, комплексируются с триэтилалюминием и затрудняют нуклеофильную атаку кислорода на атом алюминия. Подобный эффект инги-

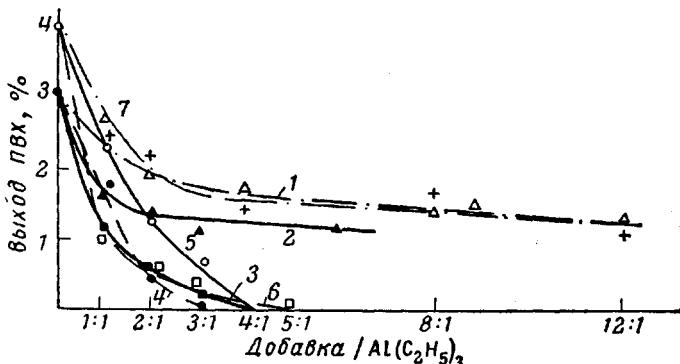


Рис. 4. Полимеризация винилхлорида в присутствии донорных добавок.

10 вес. %  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в бензине, —30°, 4 часа, молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 7,28 : 1$ .

1 — добавка  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  к  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 2 — добавка тетрагидрофурана к  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 3 — добавка  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  к  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 4 — добавка  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  к  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 5 — добавка  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  к  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ , 6 — добавка  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  к  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ , 7 — добавка  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  к  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ .

бирования комплексообразования между кислородом и металлоорганическим соединением был замечен при окислении триалкилбора воздухом в присутствии пиридина [8].

На рис. 4 представлены результаты опытов по полимеризации ВХ в бензине в присутствии добавок кислород- и азотсодержащих донорных агентов при использовании каталитических систем триэтил(триизобутил)-

алюминий — кислород. Ингибиование полимеризации следует отнести за счет конкуренции в комплексообразовании между кислородом и введенным донором с электрофильным триалкиалюминием.

Кислород вытесняет донорные агенты из донорно-акцепторных комплексов, что подтверждалось специально поставленными опытами, в которых при окислении комплексов с эфиrom последний отгонкой выделен в свободном состоянии. Отличие в ходе кривых в случае кислород- и азотсодержащих донорных агентов, по всей вероятности, обязано двум эффектам. Комплексы с участием азотсодержащих доноров более стабильны, чем с кислородсодержащими донорами, что, естественно, снижает скорость их вытеснения, а следовательно, и образования активных центров полимеризации. Это подтверждалось тем, что комплексы алюминийалкилов с эфирами легко титруются триэтиламином и пиридином. Кроме этого, образующиеся *in situ* алюминийорганические перекиси образуют новую окислиительно-восстановительную систему с триэтиламином (пиридином), уничтожающую перекись.

### Выходы

Получен поливинилхлорид путем низкотемпературной полимеризации хлористого винила в растворе при помощи системы алюминийорганическое соединение — кислород. Изучено влияние природы растворителя, температуры полимеризации, соотношения хлористой винил : триэтилалюминий, а также концентрации раствора триэтилалюминия на выход и коэффициент полимеризации поливинилхлорида. Синтезированный продукт характеризуется значительной упорядоченностью, но не кристалличностью.

Поступила в редакцию  
10 XII 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. А. Разуваев, Тезисы докладов конференции по катализическим реакциям в жидкой фазе, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1962, стр. 124.
2. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno, R. Sakata, K. Ito, Makromolek. Chem., 30, 109, 1959.
3. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, О. И. Демин, К. С. Минскер, Ю. Г. Сухарев, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1960, стр. 373.
4. J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Shiotani, J. Polymer Sci., 40, 237, 1959.
5. F. P. Reding, E. S. Walter, F. J. Welch, J. Polymer Sci., 56, 225, 1962.
6. I. Rosen, P. H. Burleigh, J. F. Gillespie, J. Polymer Sci., 54, 31, 1961.
7. В. О. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 1, 1403, 1959.
8. S. B. Mirviss, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3051, 1961.

---

### LOW-TEMPERATURE POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE IN THE PRESENCE OF THE SYSTEM ORGANOALUMINUM COMPOUND — OXYGEN

*K. S. Minsker, Yu. A. Sangalov, A. I. Graevskii, G. A. Razuvaev*

#### Summary

Data have been presented regarding the low-temperature polymerization of vinyl chloride on the catalytic system triethyl(triisobutyl)aluminum — oxygen, capable of generating free radicals *in situ*. The yield of polyvinylchloride (PVC) per gram triethylaluminum ( $Al(C_2H_5)_3$ ) has been found to diminish with decrease in polymerization temperature and the ratio of VC to  $Al(C_2H_5)_3$  to be almost independent of the  $Al(C_2H_5)_3$  concentration. The nature of the solvent affects the polymerization process. In those solvents in which PVC is soluble and does not precipitate in the heterogeneous phase during the polymerization process, the PVC yield was the highest. A fall in VC conversion has been observed for solvents of the nucleophilic type. The PVC specimens were studied by electron diffraction and spectral methods and were also subjected to thermomechanical tests. According to the results of these studies PVC is characterized by considerable ordering, but not crystallinity.