

УДК 66.095.26+678.743

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-
ОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ — ПЕРЕКИСЬ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА

Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер, Г. А. Разуваев

Способность системы алюминийорганическое соединение — кислород вызывать гомогенную полимеризацию хлористого винила при низких температурах связана с протеканием своеобразной окислительно-восстановительной реакции между алюминийорганическими соединениями, содержащими Al—C- и Al—O—O—C-связи. Изучение влияния характера катализитической системы на процесс низкотемпературной (-30°) полимеризации хлористого винила может пролить дополнительный свет на механизм реакции.

В применении к исследуемому процессу определяющим фактором при полимеризации следует считать меру электрофильности алюминия, которая характеризует скорость окисления алюминийорганической компоненты. Действительно, полимеризация на основе катализитических систем диэтилалюминийбромид (хлорид) — кислород протекала с меньшими выходами, чем при использовании триэтилалюминия, тогда как диэтилалюминийэтоксид давал некоторое увеличение выхода полимера.

Зависимость выхода поливинилхлорида (ПВХ) от кислотных свойств алюминийорганических соединений такова:

Кислотность алюминийорганических соединений [1]	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br} > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$
Выход ПВХ, г/моль катализатора	35 < 38,5 < 57,5 < 64

Как видно, увеличение конверсии происходит в направлении убывания силы льюисовских кислот, т. е. в направлении уменьшения скорости реакции окисления. Эта закономерность подтвердилась при исследовании влияния скорости окисления гомогенного раствора на выход поливинилхлорида (ПВХ) (рис. 1) *. Увеличение скорости окисления триэтилалюминия сокращало индукционный период полимеризации (время окисления первой Al—C-связи) и уменьшало выход полимера. Отметим, что коэффициент полимеризации ПВХ в указанных случаях изменялся мало (пределное число вязкости в циклогексаноне — в пределах 0,1—0,3).

Однако следует иметь в виду, что не всякое уменьшение электрофильных свойств алюминийорганических соединений, соответственно уменьшение скорости реакции окисления, благоприятствует процессу полимеризации. Так, уменьшение скорости окисления триэтилалюминия имеет место при полимеризации хлористого винила в присутствии растворителей, содержащих неподеленные электронные пары (триэтиламин, пиридин, тетрагидрофуран и т. п.), что связано с образованием последними донорно-акцепторных комплексов с триэтилалюминием и вытеснением из них при окис-

* Полимеризацию проводили по методике, описанной в работе [2].

лении [2]. Наблюдающееся при этом падение конверсии (вплоть до полного ингибирования процесса полимеризации) не противоречит указанной выше закономерности, так как в этом случае происходит резкое уменьшение реакционной способности центрального атома алюминия и создаются менее благоприятные условия для протекания последующих реакций, ответственных за акт инициирования полимеризации [2]. Внутримолекулярное перераспределение электронной плотности и ассоциация молекул

рассматриваемых алюминийорганических соединений, приводящие к некоторому уменьшению реакционной способности алюминия, содействуют такой скорости окисления, которая обеспечивает протекание процесса полимеризации.

Таким образом, необходимым условием для полимеризации является наличие прямой атаки кислорода на алюминий.

Дальнейшим подтверждением этого является практическое отсутствие

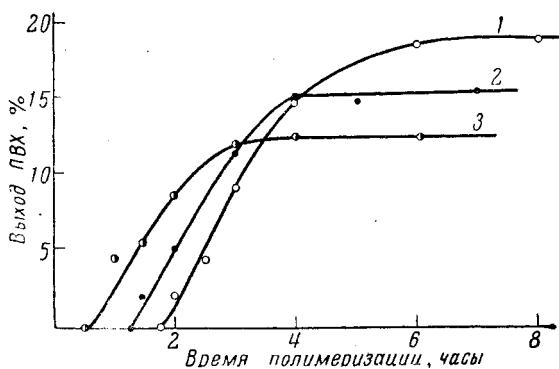
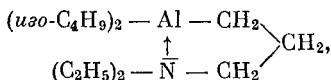


Рис. 1. Влияние скорости окисления триэтилалюминия на выход поливинилхлорида.

10 вес.% $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в хлорбензоле, -30° , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 7,28 : 1$ (молярное). Скорость пропускания воздуха (мл/мин): 1—35; 2—50; 3—120

полимеризации хлористого винила при окислении внутрикомплексного диэтиламинопропилизобутилалюминия



в котором азот связан с алюминием координационной связью и закрывает доступ кислороду при нуклеофильной атаке на атом алюминия. В пользу этого говорит и тот факт, что в присутствии каталитической системы диэтилалюминийбутилен-1-ил-1 — кислород реакция полимеризации протекала

Таблица 1

Полимеризация хлористого винила на каталитической системе алюминий-органическое соединение — гидро-перекись кумона (ГПК) *

Каталитическая система	Выход ПВХ, %	[η]
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ —ГПК	0,9	0,1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$ —ГПК	8,7	0,28
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ГПК **	3,6	0,18

* Условия полимеризации: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{OC}_2\text{H}_5 = 0,066$ моля, ГПК — 30 мол. % от алюминийорганического соединения, хлористый винил — 0,48 моля, -30° , 2 час. ** В качестве алюминийорганического соединения использовался комплекс (1:1) триэтилалюминия с эфиrom.

Таблица 2

Полимеризация хлористого винила на каталитической системе алюминий-органическое соединение — перекись масляного альдегида (ПМА) *

Каталитическая система	Выход ПВХ, %	[η]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$ — ПМА	8,5	0,1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПМА	10,2	0,08

* Условия полимеризации: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{OC}_2\text{H}_5 = 0,066$ моля, масляный альдегид — 40 г (0,55 моля) с содержанием активного кислорода 0,15%, мономер — 0,48 моля, -30° , 2 часа.

с малыми превращениями (4,5 г/моль катализатора). Это объясняется достаточно сильным взаимодействием двойных связей бутенильных групп с незаполненными электронными уровнями металла, что сопровождается уменьшением реакционной способности этого соединения [3].

Основные закономерности полимеризации на системе алюминийорганическое соединение — кислород подтвердились при использовании органических перекисей как окислительных агентов. В качестве последних брались перекисные соединения, содержащиеся в применяемых растворителях (изопропилбензол, масляный альдегид).

Некоторые данные о полимеризации хлористого винила при помощи гидроперекиси изопропилбензола в среде изопропилбензола приведены в табл. 1.

Как видно, в присутствии триэтилалюминия и гидроперекиси кумола образуются лишь следы полимера. Уменьшение восстанавливающей способности алюминийорганической компоненты (диэтилалюминийэтоксид, эфирный комплекс триэтилалюминия) увеличивало активность катализической системы.

Достаточно активной при полимеризации хлористого винила в среде масляного альдегида оказалась перекись масляного альдегида (табл. 2). Для ее получения бутират окисляли воздухом при комнатной температуре в течение нескольких часов.

Согласно электронографическому исследованию, полученный в последнем случае ПВХ обладает заметной кристалличностью (рис. 2, см. вклейку стр. 1169). На повышенную регулярность структуры указывают и термомеханические испытания. Как видно из рис. 3, закристаллизованный полимер дает термомеханическую кривую 1, характерную для кристаллических образцов [4] и напоминающую термомеханическую кривую 2 высококристаллического ПВХ [5].

Таким образом, скорость окисления алюминийорганической компоненты играет существенную роль в процессе полимеризации. Если учесть, что окисление триэтилалюминия протекает по сложной схеме кинетически неравноценных реакций [6, 7], то изменение скорости окисления означает изменение скорости распада алюминийорганических перекисей, что, по всей вероятности, определяет эффективность полимеризации.

Нам представляется, что полимеризация протекает за счет свободных радикалов, образующихся при взаимодействии $\text{Al}-\text{C}$ - и $\text{Al}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ -связей, которые можно рассматривать как своеобразную редокс-систему [6, 7]. На возможность трактовки каталитических систем такого рода как редокс-систем указывалось ранее для полимеризации винилхлорида в присутствии других металлоорганических катализаторов [8]. Характер каталитической системы проявляется, в конечном счете, в различной способности к генерированию свободных радикалов, возбуждающих полимеризацию. В пользу свободно-радикального механизма говорят ИК-спектры ПВХ, снятые на приборах ИКС-12 с призмой из LiF и ИКС-14 с призмой из NaCl ($4000-900 \text{ см}^{-1}$). Слабая, но достаточно заметная полоса при 1405 см^{-1} может быть приписана концевой алcoxи-группе в полимере, образующейся за счет катализатора. Выделяющиеся при окислении триэтилалюминия газы (этан, этилен) имеют радикальное происхождение. Необходимо отметить также, что дифенилпикрилгидразил изменял окраску при окислении диэтилалюминийэтоксида, а в присутствии мономера этот эффект сопровождался ингибированием процесса полимеризации. Наконец,

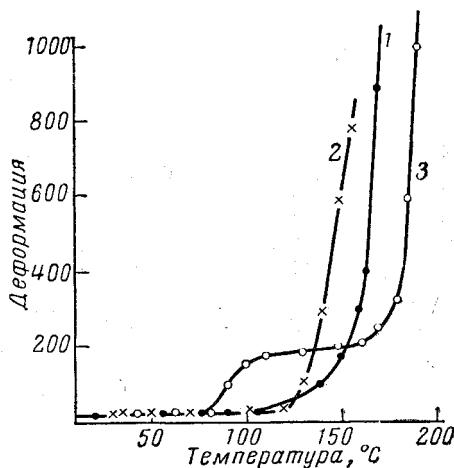


Рис. 3. Термомеханические кривые поливинилхлорида:

1 — синтезированный образец; 2 — высококристаллический полимер, полученный при УФ-облучении смеси хлористый винил — масляный альдегид; 3 — производственный образец (сuspензионный)

К статье Р. П. Черновской и др. (к стр. 1316)

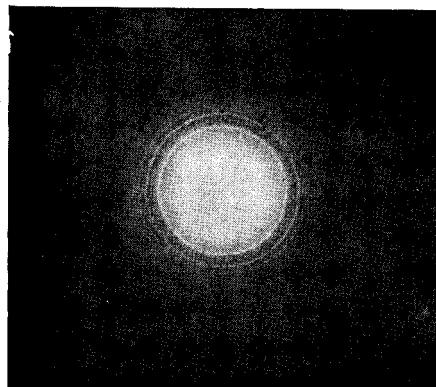


Рис. 6. Электронограмма сополимера пропилена со стиролом 83 : 17 вес.%

К статье Ю. А. Сангалова и др. (К стр. 1325)

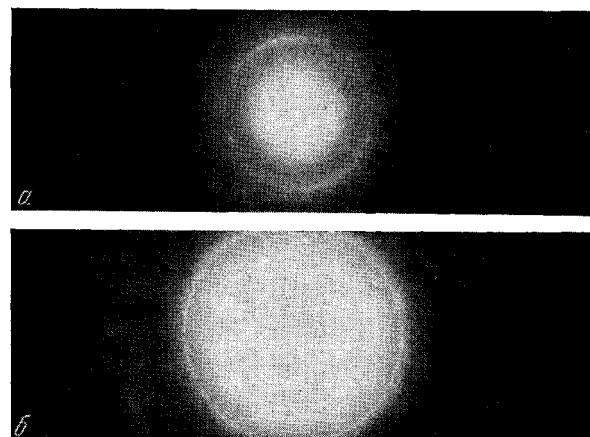


Рис. 2. Электронограммы поливинилхлорида:
а — производственный образец (сuspензионный); б — образец, полученный полимеризацией в среде бутираля при использовании катализитической системы «комплекс триэтилалюминия с эфиrom — перекись бутираля»

получение кристаллического ПВХ (о чем указывалось выше) находится в согласии с результатами по стереорегулирующему влиянию альдегидов в радикальной полимеризации винилхлорида [5] и позволяет полагать радикальный механизм процесса в изучаемой реакции [1].

Выводы

1. Изучено влияние природы алюминийорганического соединения и характера окислительного агента на низкотемпературную полимеризацию хлористого винила. Выход поливинилхлорида находится в зависимости от электрофильтных свойств алюминия металлоорганического соединения.

2. Предложен радикальный механизм процесса полимеризации.

Поступила в редакцию
6 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. А. Разуваев, Тр. по химии и хим. технол. Горький, 1962, 454.
2. К. С. Минскер, Ю. А. Санголов, А. И. Граевский, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 6, 269, 1964.
3. Сб. Алюминийорганические соединения, Изд. ин. лит., 1962, стр. 277—278.
4. В. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. А. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 1, 1403, 1959.
5. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Ю. А. Санголов, Д. Н. Борт, Докл. АН СССР, 143, 1116, 1962.
6. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер, М. Д. Белова, Докл. АН СССР, 51, 114, 1963.
7. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Санголов, А. И. Граевский, Докл. АН СССР, 151, 410, 1963.
8. J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Stiotani, J. Polymer Sci., 40, 237, 1959.

CATALYTIC ACTIVITY OF THE ORGANALUMINUM — PEROXIDE SYSTEM IN THE LOW TEMPERATURE POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE

Yu. A. Sangalov, K. S. Minsker, G. A. Razuvaev

S u m m a r y

The low temperature polymerization of vinyl chloride has been carried out in the presence of the system organaluminum compound and its derivatives — oxygen (organic peroxide). The yield of polyvinylchloride increases with diminution in acidity of the aluminum component. Polymerization on the basis of diethylbutenylaluminum, the intracomplex of diethylaminopropyldiisobutylaluminum, and triethylaluminum complexes with nucleophilic agents took place with low yields, which is due to hindrance of the nucleophilic attack of the oxygen on the aluminum atom. With the system diethylaluminum ethoxide-butyraldehyde peroxide as initiator in butyraldehyde medium, a polymer with noticeable crystallinity was formed. A radical mechanism of the polymerization reaction has been advanced according to which it is due to free radicals arising in the peculiar oxidation — reduction reaction between organaluminum compounds containing Al — C and Al — O — O — C bonds.