

УДК 66.095.26+678.743

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА НА СИСТЕМЕ
АЛЮМИНИЙАЛКИЛ — ГАЛОИДАЛКИЛ*

Г. А. Разуваев, Ю. А. Санголов, К. С. Минскер,
Н. В. Ковалева

Известно, что алюминийорганические соединения относятся к числу наиболее реакционноспособных металлалкилов. Из литературных данных следует, что они могут вступать в самые разнообразные реакции, в частности с хлором, галоидалкилами и металлогалогенидами [1].

Мы использовали реакцию алюминийалкилов с некоторыми галоидсодержащими органическими соединениями (RCl) для инициирования полимеризации винилхлорида (ВХ). Из алюминийалкилов были испробованы триэтилалюминий (ТЭА), триизобутилалюминий (ТИБА), а также диэтилалюминийэтоксид (ДЭАЭ) и диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ).

В качестве RCl применяли алкил(арил)хлориды, некоторые ди- и полихлорпроизводные предельных и непредельных углеводородов. Одновременно оценивалось влияние галогенидов титана, а также других металлогалогенидов IV периода периодической системы на полимеризацию в присутствии указанной выше системы.

Некоторые данные об инициировании полимеризации ВХ в присутствии изучаемой системы представлены в табл. 1. Видно, что в бензине, гептане и бензоле образование поливинилхлорида (ПВХ) не имело места, тогда как в случае хлорпроизводных наблюдалось образование ПВХ с выходами в присутствии $TiCl_3$ от 4—5 до 80—85 % в зависимости от природы RCl ; однако и в отсутствие $TiCl_3$ наблюдалась полимеризация. Отметим, что неполярные углеводороды подавляли полимеризацию даже при введении их в качестве добавок к RCl (рис. 1). Уже при соотношении бензин: $RCl = 0,5—1 : 1$ выход полимера падал в 2—4 раза с одновременным значительным понижением предельного числа вязкости (измерения проводили для растворов полимера в циклогексаноне при 20°). Что касается самих хлорпроизводных, то соединения с химически инертным атомом хлора (три- и тетрахлорэтилены, хлорбензол) практически не вызывали полимеризацию ВХ. Увеличение активности хлора при переходе кmono-, ди- и полихлорпроизводным предельных углеводородов (C_2H_5Cl , изо- C_3H_7Cl , изо- C_4H_9Cl , CH_2ClCH_2Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4) оказывает благоприятное влияние на полимеризацию ВХ. Факт отсутствия полимеризации в случае трет.бутилхлорида, хлористого бензила и аллилхлорида можно объяснить, по всей вероятности, чрезвычайно высокой скоростью взаимодействия компонент. Их реакция с ТЭА протекала со взрывом. Понижение активности ТЭА в результате введения донорных агентов (триэтиламин, диоксан, простые эфиры) способствовало полимеризации ВХ (в условиях

* 1-е сообщение из серии «Реакция металлалкилов с галоидсодержащими соединениями как инициатор полимеризации винилхлорида».

эксперимента), хотя образование полимера имело место с низкими выходами (1—3%).

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что акт инициирования связан с реакцией между ТЭА и RCl, а треххлористый титан способствует значительному ускорению этой реакции и как следствие — полимеризации мономера (табл. 1). Действительно, если добавить к смеси ТЭА и RCl мономер и хлорид титана, то каждый раз наблюдалась реакция полимеризации. Если же BX вводили в реакционную

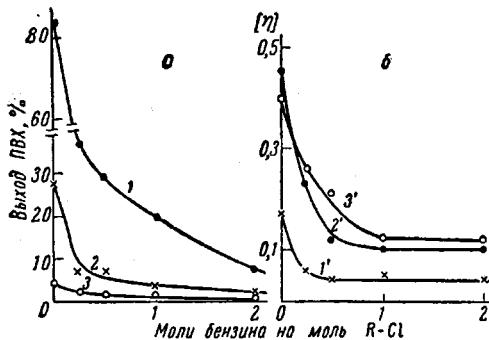


Рис. 1

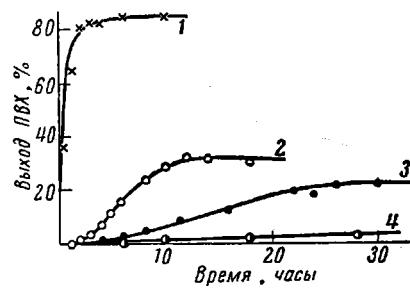


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода ПВХ (а) и предельного числа вязкости (б) от добавок бензина в полимеризационную систему.

ТЭА — $3,3 \cdot 10^{-3}$ моля, TiCl₃ — $1 \cdot 10^{-3}$ моля, RCl — 0,15 моля, 20°, 10 час. 1 и 1' — CCl₄ + бензин, 2 и 2' — изо-C₄H₉Cl + бензин, 3 и 3' — C₂H₅Cl + бензин

Рис. 2. Кривые конверсия — время при полимеризации BX в присутствии:
1 — ТЭА + CCl₄ + TiCl₃, 2 — ТЭА + изо-C₄H₉Cl + TiCl₃, 3 — ТЭА + CCl₄, 4 — ТЭА + изо-C₄H₉Cl.
ТЭА — $3,3 \cdot 10^{-3}$ моля, TiCl₃ — $1 \cdot 10^{-3}$ моля, RCl — 0,15 моля, BX — 0,15 моля, 20°

смесь после предварительного взаимодействия ТЭА, RCl и TiCl₃, то полимеризации мономера не наблюдалось; образование полимера имело место лишь при добавлении свежего ТЭА. Уместно указать здесь, что катализическая система, составленная из ТЭА и галогенида титана, в условиях эксперимента практически не вызывала полимеризации BX.

Кривые конверсия — время для двух катализитических систем, где в качестве составляющих использовались CCl₄ и изо-C₄H₉Cl, представлены на рис. 2. Кривые имеют ярко выраженный S-образный характер. Отчетливо видно влияние TiCl₃ на скорость полимеризации и выход ПВХ.

Естественно было ожидать, что изменение соотношения компонент катализитической системы или изменение реакционной способности алюминий-алкила (так же, как и хлорпроизводного) должно отражаться на протекании процесса полимеризации. Действительно, зависимость конверсии мономера от соотношения ТЭА : RCl (RCl = изо-C₄H₉Cl) имеет вид кривой с отчетливым максимумом (рис. 3). Ухудшение полимеризующих свойств катализитической системы при увеличении содержания ТЭА можно объяснить значительным ускорением взаимодействия ТЭА и RCl, ведущим к уменьшению эффективности инициирования. Обращает на себя внимание симбатное изменение величины предельного числа вязкости. Увеличение до некоторого предела ($0,02$ — $0,04$ моль/л) количества TiCl₃, внесенного в реакционную смесь, практически не оказывало влияния на выход ПВХ. При введенчии в полимеризационную систему донорных агентов (триэтиламин), снижающих реакционную способность ТЭА, отмечается падение конверсии BX (рис. 4). Замена в исследуемой катализитической системе ТЭА на его производные (ДЭАХ и ДЭАЭ) или на ТИБА хотя и позволяет наблюдать протекание реакции полимеризации, но с отличными, по сравнению с ТЭА, выходами. В случае использования ТИБА выход ПВХ

Таблица 1

Полимеризация BX на системе алюминийалкил — RCl — TiCl₃*
 (Алюминийорганическое соединение — 3,3·10⁻³ моля, TiCl₃ — 1·10⁻³ моля, RCl — 0,15 моля, BX — 0,15 моля 20°, 10 час.)

Алюминийорганическое соединение	Хлорсодержащее органическое соединение (RCl)	Конверсия, %	[η]	Алюминийорганическое соединение	Хлорсодержащее органическое соединение (RCl)	Конверсия, %	[η]
(C ₂ H ₅) ₃ Al	Бензин	—	—	(изо-C ₄ H ₉) ₃ Al	C ₂ H ₅ Cl	2—3,5 (следы)	—
То же	Бензол			То же	изо-C ₄ H ₉ Cl	22—25 (следы)	0,4—0,45
	C ₂ H ₅ Cl	4—5 (0,2—0,3)	0,4—0,5	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	C ₂ H ₅ Cl	1	—
» »	изо-C ₃ H ₇ Cl	24—26 (0,5)	0,35—0,4	То же	изо-C ₄ H ₉ Cl	4—5	0,4
» »	изо-C ₄ H ₉ Cl	25—30 (2—4,5)	0,4—0,6 (0,3—0,4)	(C ₂ H ₅) ₂ AlOC ₂ H ₅	Бензин	4—5	0,5—0,55
» »	изо-C ₄ H ₉ Cl **	65—70	0,1	То же	C ₂ H ₅ Cl	2—3	1—1,1
» »	mрем-C ₄ H ₉ Cl	—	—	» »	изо-C ₄ H ₉ Cl	4—6	0,46—0,65
(C ₂ H ₅) ₃ N—Al(C ₂ H ₅) ₃	mрем-C ₄ H ₉ Cl	1,5—3	—	» »	mрем-C ₄ H ₉ Cl	1,5—2	—
(C ₂ H ₅) ₃ Al	CH ₂ ClCH ₂ Cl	13—15 (0,5—0,7)	0,5—0,6	» »	CH ₂ ClCH ₂ Cl	9—11	1—1,1
То же	CH ₂ Cl ₂	15—16 (1)	0,4—0,45	» »	CHCl ₃	2—5	0,2—0,25
» »	CHCl ₃	27—30 (1—1,2)	0,14—0,16 (0,12)	» »	CCl ₄	70—80	0,19—0,25
» »	CCl ₄	80—85 (21—26)	0,12—0,2 (0,12)	» »	C ₆ H ₅ Cl	6—7	0,7—0,75
(C ₂ H ₅) ₃ Al	CCl ₄	—	—				
(C ₂ H ₅) ₃ Al	CHCl=CCl ₂	Следы	—				
То же	CCl ₂ =CCl ₂	»	—				
» »	C ₆ H ₅ Cl	5—6 (следы)	0,1—0,3				
» »	C ₆ H ₅ CH ₃ Cl	—	—				
» »	CH ₂ =CHCH ₂ Cl	—	—				

* В скобках указаны конверсия и предельное число вязкости при полимеризации в отсутствие TiCl₃.

** Вместо TiCl₃ использовали TiCl₄.

оставался примерно на том же уровне, а в случае ДЭАХ и ДЭАЭ он резко падал (табл. 1). Особо стоит остановиться на ДЭАЭ. Известно, что гетерогенный катализатор циглеровского типа, в котором в качестве гомогенной компоненты используются аллоксипроизводные алюминийалкилов, полимеризует ВХ, причем в отсутствие $TiCl_3$ полимеризация не происходит [2].

Интересно, что при использовании ДЭАЭ в сочетании с RCl отсутствует (за исключением CCl_4) резкая зависимость выхода ПВХ от природы растворителя (в отличие от ТЭА + RCl). При этом сами выходы были

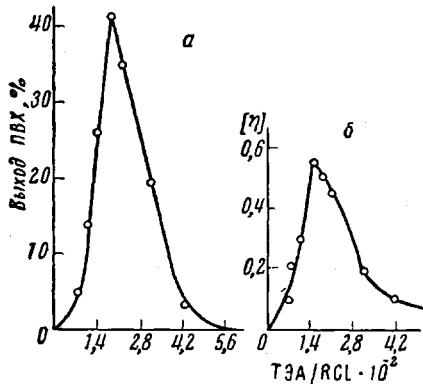


Рис. 3

Рис. 3. Влияние молярного соотношения ТЭА : изо- C_4H_9Cl на выход ПВХ (а) и предельное число вязкости (б)

$TiCl_3$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моля, изо- C_4H_9Cl — 0,15 моля, ВХ — 0,15 моля, 20°, 10 час.

Рис. 4. Зависимость выхода ПВХ от молярного соотношения $(C_2H_5)_3N$: ТЭА
ТЭА — $3,3 \cdot 10^{-3}$ моля, $TiCl_3$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моля, изо- C_4H_9Cl — 0,15 моля, ВХ — 0,15 моля, 20°, 10 час. 1 — полимеризация в присутствии $TiCl_3$, 2 — полимеризация в отсутствие $TiCl_3$

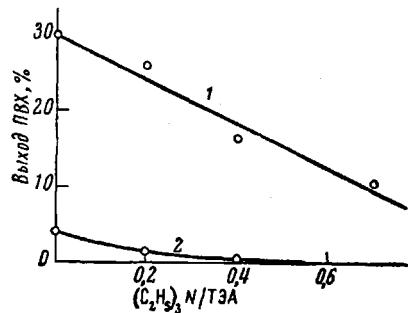


Рис. 4

значительно ниже (CCl_4 — исключение), чем при использовании ТЭА. Однако значения предельного числа вязкости, наоборот, как правило, возрастили. Это позволяет считать, что акты инициирования и обрыва цепи в случае ТЭА и ДЭАЭ различны. В первом случае, как было предположено, инициирование связано с реакцией между RCl, ТЭА и $TiCl_3$, а обрыв цепи, вероятно, происходит в результате передачи цепи через RCl или же вследствие рекомбинации. Во втором случае полимеризация протекает через посредство гетерогенного катализитического комплекса ДЭАЭ — $TiCl_3$ и решающая роль в регулировании молекулярного веса полимера должна принадлежать реакции полимерной цепи с металлоорганическим соединением по механизму гетерогенной катализитической полимеризации. В пользу различия механизмов полимеризации на ТЭА и ДЭАЭ говорит и тот факт, что добавка аминов в первом случае монотонно снижала выход ПВХ (см. рис. 4), тогда как для ДЭАЭ нуклеофильные добавки (в известных пределах) существенно повышали конверсию мономера [2]. Об этом говорит и то, что в отсутствие $TiCl_3$ система ДЭАЭ + RCl не полимеризовала ВХ, тогда как в присутствии ТЭА + RCl протекала полимеризация, что особенно проявляется в случае CCl_4 . Отличие полимеризации ВХ на системе ТЭА — RCl — $TiCl_3$ от циглеровской полимеризации усматривается еще и в том, что процесс катализируется галогенидами металлов, не типичными для классических реакций полимеризации Циглера — Нatta. Как известно, лучшими для этих процессов являются соединения Ti, Cr, V. В исследуемом процессе эти соли показали умеренную активность. Как следует из табл. 2, наибольшую активность проявили $CuCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, а также $CuCl$, $AgCl$, $PdCl_2$. Следовательно, увеличение ката-

литической активности галогенидов металлов IV периода периодической системы происходит по мере заполнения *d*-оболочки металла. В этом же направлении увеличивается способность указанных солей к комплексообразованию. Важно указать на то, что кристаллогидраты наиболее активных в полимеризации солей подавляли полимеризацию. Например, при использовании кристаллогидрата двуххлористой меди ($\text{H}_2\text{O} : \text{TЭА}$ от 0,7 до

Таблица 2

Полимеризация ВХ на системе ТЭА — изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ — MeCl_n
(ТЭА — $3,3 \cdot 10^{-3}$ моля, MeCl_n — $1 \cdot 10^{-3}$ моля, изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ — 0,15 моля, ВХ — 0,15 моля, 20° , 10 час.)

MeCl_n	Выход ПВХ, %	[η]	MeCl_n	Выход ПВХ, %	[η]
—	4—5	0,01	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2—3	—
NaCl	7—8	0,42—0,44	PdCl_2	32—35	0,4—0,45
KCl	10—11	0,43—0,46	CuCl_2	64—66	0,7
CaCl_2	3,5—4	0,13—0,15	3CuCl_2	65—70	0,7
TiCl_3	20—25	0,4—0,5	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30—31	0,3
VCl_3	16—19	0,1	$2[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	14—17	0,2
CrCl_3	20—22	0,4	$3[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	Следы	—
FeCl_3	41—45	0,14—0,15	CuCl	46—48	0,5—0,55
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Следы	—	$\text{CuCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	25—26	0,2
CoCl_2	30—35	0,7	AgCl	20—22	0,7
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Следы	—	ZnCl_2	4—5	0,13
NiCl_2	49—52	0,37—0,4	AlCl_3	3	0,46—0,5
			TeCl	17—18	0,53—0,55

2,0) выход ПВХ падал от 30% до нуля. Это позволяет заключить о некатионном возбуждении процесса полимеризации ВХ под действием изучаемых систем, в отличие от катионной полимеризации винилизобутилового эфира под действием $\text{TЭА} + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O} : \text{TЭА} = 1—1,5$) в присутствии сокатализаторов CH_3CoCl , $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ [3].

На основе изложенного выше можно предполагать связь акта инициирования полимеризации ВХ с реакцией между ТЭА и RCl, приводящей к промежуточному образованию свободных радикалов. Косвенным доказательством последнего могут служить данные, полученные при специальном исследовании реакций между этими компонентами*. При выдерживании смеси ТЭА с хлористым этилом, хлорбензолом, три- и тетрахлорэтиленами в течение 48 час. реакции между ними практически не наблюдалось. Эти наблюдения согласуются с опубликованными данными [4]. Увеличение химической активности хлора в RCl способствует их реакции с ТЭА, которая протекает через замещение алкильной группы галогеном по известной схеме [4, 5]. Так трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ бурно реагировал с ТЭА (в молярном отношении 1:1) с выделением газообразных продуктов, состоявших в основном из этана, этилена, изобутана и бутенов, причем насыщенных углеводородов было больше, чем олефиновых. В случае хлористого изобутила реакция протекала значительно медленнее (ТЭА реагировал с галоидалкилом в отношении 1:0,1), а состав газов был приблизительно таким же, как и при реакции его третичного изомера. Внесение небольших количеств TiCl_3 значительно ускоряло реакцию. ТИБА проявлял несколько большую склонность к указанным выше реакциям (по сравнению с ТЭА). Замена ТЭА на ДЭАЭ сопровождалась значительным ускорением реакции, а в случае ДЭАЭ она сильно затормаживалась.

* Реакции проводили в ампулах при комнатной температуре в вакууме; использовали избыток RCl по отношению к ТЭА. Газообразные продукты реакции анализировали хроматографически, раствор анализировали на алюминий и неорганический связанный хлор.

Необходимо указать, что, согласно данным эксперимента, реакции RCl и ТЭА протекают, вероятно, не через отщепление хлористого водорода от галоидалкилов, как это указывалось для случая трифенилалюминия* [6], а по типу реакции Вюрца, на возможность которой указывалось как для $(C_6H_5)_3Al$ [7], так и для $(C_2H_5)_3Al$ [5]. Реакция Вюрца с промежуточным образованием свободных радикалов отмечалась также и при взаимодействии галоидалкилов с литийалкилами [8], и смешанными магнийорганическими соединениями [9]. Что касается реакций алюминийалкилов с полигалоидными производными ($CHCl_3$, CCl_4), то имеющиеся в литературе данные о протекании этих реакций весьма противоречивы и указывают либо на ионный механизм реакции [10], либо на промежуточное образование дихлоркарбена [11]. Сообщалось и о разрушении трифенилалюминия $CHCl_3$ и CCl_4 [12]. В наших условиях (отсутствие растворителя) $(C_2H_5)_3Al$ и $(C_6H_5)_3Al$ энергично реагировали с CCl_4 , однако анализ продуктов реакции (вследствие обильного смелообразования) представлял большую трудность.

Относительно свойств синтезированного ПВХ (температура стеклования, термостабильность, кристалличность) надо заметить, что они мало отличались от свойств ПВХ, полученного свободнорадикальной полимеризацией при аналогичных температурах.

Выводы

1. Показано, что полимеризация винилхлорида протекает при использовании алюминийорганических соединений и галогенидов титана в присутствии галоидсодержащих органических соединений. Инициирование полимеризации связано с реакцией алюминийалкилов с галоидалкилами (арилами), приводящей к промежуточному образованию свободных радикалов.

2. Активность галогенидов металлов как сокатализаторов в исследуемом процессе находится в связи с их способностью к комплексообразованию и строением электронной оболочки металла.

3. Синтезированный поливинилхлорид обладал свойствами полимера, полученного радикальной полимеризацией при положительных температурах.

Институт хлорорганических
продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
17 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Роков, Д. Херд, Р. Льюис, Химия металлоорганических соединений, Изд. ин. лит., М., 1963.
- Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. И. Граевский, З. С. Смолян, Г. Т. Федосеева, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 5, 1030, 1963.
- T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 64, 224, 1963.
- Е. Б. Миловская, Б. А. Долгоплоск, Т. И. Долгопольская, Высокомолек. соед., 4, 1503, 1962.
- А. Г. Позамантр, М. А. Генусов, Ж. общ. химии, 32, 1175, 1962.
- T. Mole, Austral. J. Chem., 16, 794, 1963.
- J. K. Surtees, Reviews of pure and applied Chem., 13, 91, 1963.
- Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Л. И. Эльтерман, Кинетика и катализ, 4, 644, 1963.
- Д. И. Захаркин, К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Докл. АН СССР, 152, 338, 1963.
- C. Eden, H. Feilchenfeld, J. Phys. Chem., 66, 1354, 1962.
- J. W. Collette, J. Organ. Chem., 28, 2489, 1963.
- W. Strohmeier, K. Hümpfner, Chem. Ber., 90, 2339, 1957.

* В этом случае полимеризации ВХ не наблюдалось (табл. 1).

POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE IN THE PRESENCE
OF THE SYSTEM ALKYLALUMINUM-ALKYL HALIDE

G. A. Razuvaev, Yu. A. Sangalov, K. S. Minsker, N. V. Kovaleva

Summary

Some aspects of the polymerization of vinyl chloride in the presence of the system alkylaluminum-alkylhalide have been investigated. The reaction is associated with reaction of the alkylaluminum derivatives ($(C_2H_5)_3Al$ and $(iso-C_4H_9)_3Al$) with the alkyl halide. Titanium halides accelerate this reaction and therefore facilitate the polymerization process. The yield and molecular weight of the polymer was affected by the proportion of the components in the reaction mixture, the reactivity of the alkyl halide and the alkylaluminum, and the nature of the metal halide. The polyvinylchloride obtained in yields from 5 to 80% (polymerization temperature 20°) and with ultimate viscosity values of from 0,1 to 0,7 (at 20° in cyclohexanone) displayed the same properties as the polymer prepared by the usual free radical polymerization. It is suggested that the polymerization proceeds by a free radical mechanism.
