

УДК 66.095.26:678.743

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЙ-БУТИЛА И КОМПЛЕКСОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В. Г. Гасан-Заде, В. В. Мазурек, В. П. Склизкова

Для полимеризации винилхлорида (ВХ) под действием анионных возбудителей, в частности литийалкилов [1], характерна большая роль реакции обрыва, что приводит к быстрому затуханию процесса и образованию полимеров относительно низкого молекулярного веса. Эффективность процесса может быть значительно повышена при использовании новых катализитических систем на основе литийбутила, открытых при изучении полимеризации хлоропрена [2, 3]. Настоящее исследование посвящено изучению кинетики и механизма полимеризации ВХ под действием LiC_4H_9 и комплексного катализатора $\text{LiC}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9\text{J}$. Полученные данные позволили выдвинуть и обосновать механизм процесса в обеих системах.

Экспериментальная часть

Винилхлорид пропускали через колонку с цеолитом NaA (4 Å), дегазировали и подвергали форполимеризации над LiC_4H_9 .

Литийбутил (ЛБ) синтезировали обычным методом [4], хранили в виде гептановых растворов концентрации 0,2—0,4 моль/л не более двух недель.

Бутийодид (БИ) (марки «чистый») встряхивали с ртутью для удаления свободного йода и перед употреблением перегоняли в вакууме, отбирая среднюю фракцию.

Комплексный катализатор литийбутил—бутийодид (ЛБ — БИ) приготавливали непосредственно в ампулах для проведения полимеризации. Смесь гептановых растворов компонентов катализатора ($[\text{ЛБ}] = 0,02\text{--}0,06$ моль/л, $[\text{ЛБ}] / [\text{БИ}] = 2 : 1$) нагревали при 75° в течение 7 мин.; при этом выпадал белый кристаллический осадок. Далее ампулу термостатировали при температуре проведения полимеризации, и в нее вводили ВХ.

Жидкую и твердую фазы каталитической системы исследовали на содержание ЛБ и ионно связанный йода обычными методами объемного анализа.

Растворитель (гептан) отчищали обычным способом, сушили над натриевой проволокой, затем над ЛБ. Полимеризацию проводили в стеклянных дилатометрах с ценой деления 0,02 мл, снабженных пробками из самозатягивающейся резины. Реагенты вводили при помощи шприцев, мономер дозировали по весу. Реакционную смесь осаждали метанолом, содержащим 5—10% соляной кислоты. Полимер промывали метанолом и сушили в вакууме при 50° . Коэффициент полимеризации определяли вискосиметрически (циклогексанон, 25°), используя формулу [5]: $F = 810 [\eta]^{1,22}$.

Скорость взаимодействия ЛБ с мономером определяли по изменению концентрации ЛБ в реакционной смеси. Для этого в ампулу с реакционной смесью через определенные промежутки времени после смешения компонентов вводили шприцем 0,1 н. H_2SO_4 . Анализ газовой смеси ВХ — бутан — аргон проводили на хроматографе УХ-1 с детектором по теплопроводности на колонке, заполненной окисью алюминия. Газоснабжатель — гелий, температура — комнатная*. Скорость падения общей концентрации литийорганических соединений в ходе процесса определяли титрованием реакционной смеси, которую разлагали водой через определенные промежутки времени.

* Газохроматографические анализы выполнены В. А. Орестовой, которой авторы выражают глубокую благодарность.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кинетика полимеризации. Кинетику полимеризации изучали в интервале концентраций (моль/л): мономера 1,5—11,0 и ЛБ 0,02—0,09 (в случае комплексного катализатора за концентрацию ЛБ принимали исходную, соотношение ЛБ : БИ = 2 : 1). Растворитель — гептан, температура 0, 25 и 40°. Порядки реакции по мономеру и возбудителю определяли при 25°. Кинетические кривые указывают на наличие предела превращения, величина которого зависит от концентрации возбудителя. Молекулярный вес растет с конверсией и при равной продолжительности полиме-

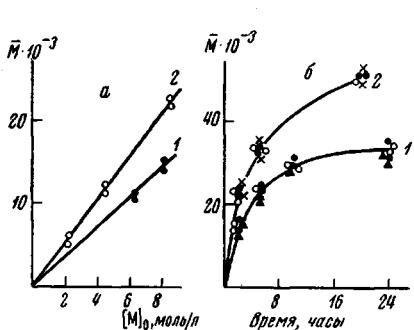


Рис. 1

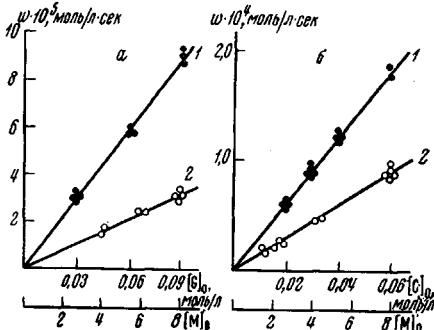


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса от концентрации мономера (а) и продолжительности полимеризации (б) под действием ЛБ (кривые 1) и ЛБ — БИ (кривые 2) при 25°

Концентрация (моль/л): а — ЛБ — 0,03; б — ВХ — 8,0; ЛБ: × — 0,02; ● — 0,03; ○ — 0,06; △ — 0,09. Продолжительность полимеризации (а) — 2 часа

Рис. 2. Зависимость начальной скорости процесса (*w*) от концентрации: 1 — возбудителя ($[C_0]$) ($[VX] = 8,0 \text{ моль/л}$) и 2 — мономера ($[Lb]_0 = 0,03 \text{ моль/л}$) при полимеризации под действием ЛБ (а) и ЛБ — БИ (б) при 25°

ризации пропорционален концентрации мономера и не зависит от концентрации возбудителя (рис. 1, а и б). По начальным скоростям был установлен первый порядок реакции по возбудителю и мономеру (рис. 2).

Взаимодействие ЛБ с мономером практически заканчивается за минуту и характеризуется константой псевдо первого порядка $k_m = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ (m — концентрация ВХ), что отвечает $k = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ (рис. 3, а). В случае комплексного катализатора ЛБ расходуется в несколько раз медленнее. Поскольку полимеризация длится сутками, можно считать, что и в данном случае взаимодействие ЛБ с мономером заканчивается в самом начале процесса.

Концентрация литийорганических соединений (определенная титрованием) падает по реакции первого порядка. Значения констант скорости равны $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ (система с ЛБ, рис. 3, б) и $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ (система ЛБ — БИ, рис. 3, б).

Исходя из приведенных данных, можно было полагать, что все активные центры начинают действовать одновременно с самого начала процесса, и скорость их гибели определяется кривой падения концентрации литийорганических соединений. Однако соотношение экспериментальных и вычисленных молекулярных весов $M_{\text{выч}}/M_{\text{выч}}$ (где $M_{\text{выч}} = M_{0x_\infty m_0}/[Lb]_0$; M_0 — молекулярный вес мономера, x_∞ — предельная конверсия, $[Lb]_0$ — начальная концентрация ЛБ) оказалось равным ~ 20 в случае ЛБ и ~ 5 в случае системы ЛБ — БИ. Следовательно, основная часть литийорганических соединений не участвует в образовании активных центров. При детальном исследовании обеих систем мы установили существенные различия в механизме и кинетике протекающих в них процессов.

Система ЛБ — ВХ. Для выяснения природы литийорганических соединений, не образующих активных центров, был применен метод, условно названный «усеченной полимеризацией». Полимеризацию проводили в ампулах со виаинными стеклянными фильтрами. Через определенные промежутки времени реакционную смесь отфильтровывали от твердой фазы (полимера и растущих цепей) в вакуумированную ампулу. В фильтрате, несмотря на полное израсходование ЛБ, полимеризация возобновляется. Отсюда следует, что образовавшиеся первоначально литийорганические соединения можно рассматривать как потенциальные активные центры, которые постепенно переходят в действующие. Отделяя

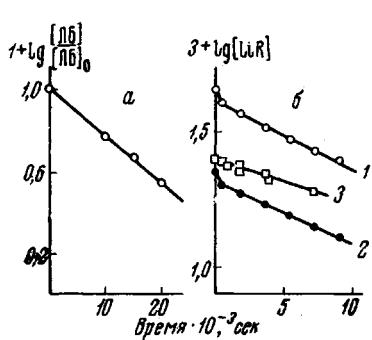


Рис. 3

Рис. 3. Падение концентрации ЛБ (a) при взаимодействии с ВХ ($[ВХ] = 0,75$ моль/л, по оси ординат отложены относительные концентрации ЛБ) и литийорганических соединений (б) при полимеризации под действием ЛБ (1 и 2) и ЛБ — БИ (3)

Концентрация (моль/л): ЛБ — 0,045 (1); 0,022 (2); 0,025 (3); [ВХ] — 1,5. Температура 25°

Рис. 4. Определение константы скорости реакции гибели потенциальных активных центров: а — по уравнению (1) и б — по уравнению (3).

Температура 25°. Концентрация (моль/л): ВХ — 8,0; ЛБ: 1 — 0,03; 2 — 0,06; 3 — 0,09

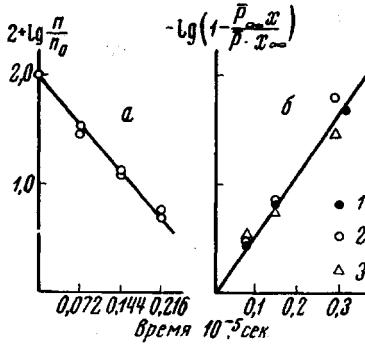


Рис. 4

выпадающий полимер через разные промежутки времени, по выходу полимера в фильтрате за последующие два часа мы установили линейную зависимость между логарифмом относительного выхода полимера * (выход через 2 часа после отделения полимера/выход за первые 2 часа полимеризации) и временем (рис. 4, a), которую в свете сказанного можно интерпретировать в виде уравнения:

$$\ln n / n_0 = -k_3' t \quad (1)$$

где n и n_0 — концентрация потенциальных активных центров во времени отделения полимера и начальная, соответственно, k_3' — константа скорости гибели потенциальных активных центров, равная $13,7 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. Значение k_3' было определено также по зависимости между конверсией x и коэффициентом полимеризации \bar{P} . Из уравнения:

$$\bar{P} = \frac{m_0 x}{\int_0^t k_1 n_0 e^{-k_3' \tau} d\tau} = \frac{m_0 x}{\frac{k_1}{k_3'} n_0 (1 - e^{-k_3' t})}, \quad (2)$$

где m_0 — начальная концентрация мономера, k_1 — константа скорости инициирования (перехода потенциальных активных центров в действующие),

* При расчете относительного выхода полимера вводили поправку на падение концентрации мономера.

вытекает

$$-\frac{\lg \left(1 - \frac{\bar{P}_\infty x}{\bar{P} x_\infty} \right)}{\lg e} = k_3' \tau, \quad (3)$$

где индексом ∞ обозначены предельные значения \bar{P} и x .

Найденное по уравнению (3) значение k_3' равно $12,6 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ (рис. 4, б). Обращает внимание то, что полученные двумя независимыми путями значения k_3' приблизительно в 2 раза больше, чем k_2 ($5,5 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$), тогда как следовало ожидать равенства констант, поскольку обе они характеризуют процесс гибели литийорганических соединений. Этот факт находит свое объяснение в предположении, что как

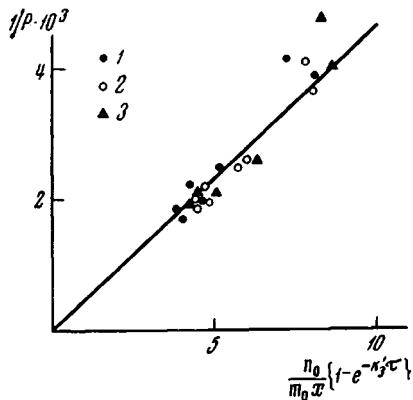


Рис. 5

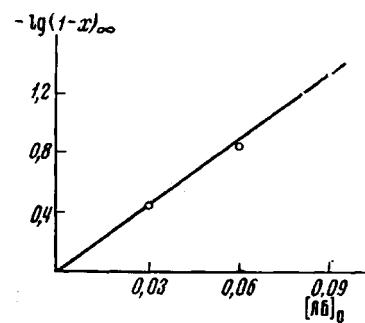


Рис. 6

Рис. 5. Определение константы скорости реакции инициирования по зависимости обратного коэффициента полимеризации от величины $\frac{n_0}{m_0 x} (1 - e^{-k_3' \tau})$

Концентрация возбудителя (моль/л): 1 — 0,03; 2 — 0,06; 3 — 0,09

Рис. 6. Зависимость величины $-\lg(1 - x_\infty)$ от $[ЛБ]_0$. Температура 25°

потенциальные, так и действующие центры представляют собой димеризованные литийорганические соединения. Элиминирование одной молекулы LiCl из димера сопровождается реакцией комплексообразования LiCl с литийалкилом. Известно, что комплексы литийалкилов с литийгалогенидами обладают повышенной реакционной способностью [6—8]. Следовательно, можно полагать, что элиминирование одной молекулы LiCl из димера приводит к его дезактивации. Скорость реакции элиминирования LiCl, определяемая по падению активной щелочи, выражается уравнением:

$$-\frac{d[\text{LiR}]}{d\tau} = k_3 [\text{LiR}]. \quad (4)$$

Поскольку в молекулу димера Li_2R_2 входят две группы LiR, а его дезактивация сводится к отщеплению LiCl от одной из них, то отсюда следует, что в начальной стадии, когда практически весь LiR находится в виде димеров,

$$-\frac{d[\text{LiR}]}{d\tau} = -\frac{d[\text{Li}_2\text{R}_2]}{d\tau} = k_3'' [\text{Li}_2\text{R}_2]. \quad (5)$$

Из (4) и (5) следует, что константа скорости гибели димера равна:

$$k_3'' = 2k_3. \quad (6)$$

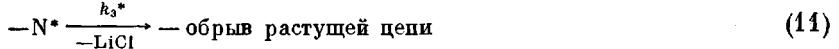
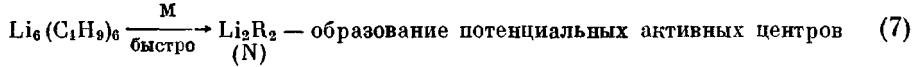
В экспериментально определяемую величину скорости падения концентрации Li_2R_2 входит также скорость перехода последнего в действующие

активные центры. Поэтому:

$$k_3' = k_1 + 2k_3. \quad (6, a)$$

Используя уравнение (2) и принимая $n_0 = [\text{ЛБ}]_0 / 2$, находим для константы скорости инициирования k_1 значение $1,28 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ (рис. 5).

Учитывая вышеизложенное, приходим к следующей кинетической схеме:



Данной кинетической схеме отвечает следующая система дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} -\frac{dn}{d\tau} &= k_3' n, \\ \frac{dn^*}{d\tau} &= k_1 n - k_3^* n^*, \\ -\frac{dm}{d\tau} &= k_2 n^* m, \end{aligned} \quad (12)$$

где n , n^* и m — концентрации соединений N , N^* и мономера, соответственно.

Решение системы (12) приводит к уравнению для конверсии (x):

$$x = 1 - e^{-\frac{k_1 k_2 n_0}{k_3^* k_3'} \left\{ 1 - e^{-k_3^* \tau} \cdot \frac{k_1' - k_3^* e^{-(k_3' - k_3^*) \tau}}{k_3' - k_3^*} \right\}}, \quad (13)$$

которое при $\tau \rightarrow \infty$ принимает вид:

$$x_\infty = 1 - e^{-\frac{k_1 k_2 n_0}{k_3^* k_3'}} \quad (14)$$

Таким образом, по значениям для предельных конверсий определяется значение множителя $k_1 k_2 n_0 / k_3^* k_3'$ в уравнении (13) (рис. 6).

Для нахождения k_3^* нами использовался метод подбора (по данным опытов с $[\text{ЛБ}]_0 = 0,03 \text{ моль/л}$). Кривая конверсии тем лучше согласуется с экспериментальными данными, чем меньше разность между k_3' и k_3^* . Нами принято

$$k_3^* \approx k_3', \quad (15)$$

где k_3' равно $13,7 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$.

Решение системы дифференциальных уравнений (12) при условии (15) приводит к следующему уравнению для конверсии:

$$x = 1 - e^{-\frac{k_1 k_2 n_0}{(k_3^*)^2} \left\{ 1 - (1 + k_3^* \tau) e^{-k_3^* \tau} \right\}} \quad (16)$$

Кривые конверсии, рассчитанные по уравнению (16), и экспериментальные данные приведены на рис. 7.

Используя полученные значения, по уравнению

$$k_2 = \frac{(k_3^*)^2}{k_{1n_0}} \{-\ln(1 - x_\infty)\} \quad (17)$$

находим для константы скорости роста $k_2 = 9,9 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек. Аналогичный метод был использован при обработке экспериментальных данных о полимеризации при 0 и 40°. На рис. 8 приведены кривые конвер-

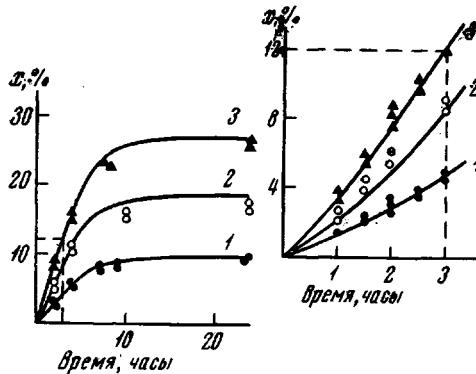


Рис. 7. Кинетика полимеризации ВХ под действием ЛБ

Концентрация (моль/л): ВХ — 8,0; ЛБ: 1 — 0,03; 2 — 0,06; 3 — 0,09. Кривые рассчитаны по уравнению (16)

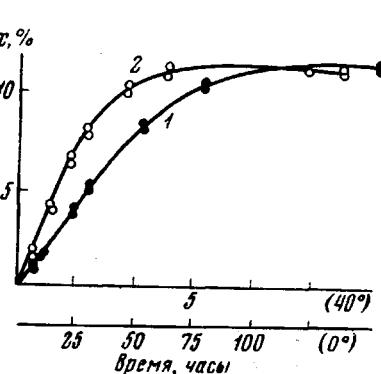


Рис. 8. Кинетика полимеризации ВХ под действием ЛБ при: 1 — 0, 2 — 40°

Концентрация (моль/л): ЛБ — 0,03; ВХ — 8,0. Кривые рассчитаны по уравнению (16)

ции, рассчитанные по уравнению (16), и экспериментальные данные. Значения констант скоростей реакций инициирования, роста и обрыва и соответствующие им энергии активации (см. рис. 12, a) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сводка кинетических характеристик полимеризации ВХ под действием ЛБ и комплексного катализатора ЛБ — БИ
(Температура полимеризации 25°)

Кинетическая характеристика	Катализатор	
	ЛБ	ЛБ — БИ
$k_1 \cdot 10^6$, сек ⁻¹	12,8	—
E_1 , ккал/моль	$15,7 \pm 1$	—
Предэкспоненциальный множитель A_1	$4,1 \cdot 10^7$	—
$k_2 \cdot 10^5$, л/моль·сек	990	264
E_2 , ккал/моль	$11,0 \pm 2$	14 ± 1
Предэкспоненциальный множитель A_2	$1,3 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^7$
$k_3 \cdot 10^6$, сек ⁻¹	13,7	1,53
E_3 , ккал/моль	$13,5 \pm 1$	$15,5 \pm 1$
Предэкспоненциальный множитель A_3	$1,4 \cdot 10^6$	$4,9 \cdot 10^7$
Доля активных центров, % к [ЛБ] ₀	4	20
x_∞ (при [ЛБ] ₀ = 0,03 моль/л)	9,7	64
$\bar{M}_\infty \cdot 10^{-3}$	35,0	62,5

Система ЛБ — БИ — ВХ. В отличие от системы ЛБ — ВХ, в данной системе активные центры образуются только в начальной стадии процесса. При проведении «усеченной полимеризации» наблюдалось лишь незначительное помутнение фильтрата. Полученные результаты приводят к кине-

тической схеме, предусматривающей быстрое инициирование и мономолекулярный обрыв, из которой вытекает следующее уравнение для конверсии:

$$x = 1 - e^{-\frac{k_2}{k_3} n_0 (1 - e^{-k_3 t})} \quad (18)$$

где k_2 и k_3 — константы скорости реакций роста и обрыва, соответственно, а n_0 — начальная концентрация активных центров. При нахождении значений констант по экспериментальным данным за концентрацию n_0 условно принималась концентрация ЛБ, остающуюся после взаимодействия с БИ ($\sim 50\%$ от исходной концентрации ЛБ). Найденные таким путем значения k_2 следует рассматривать как кажущиеся константы скорости реакции роста. Для определения значений k_2 / k_3 и k_3 использовали метод, описанный в [9]. По уравнениям:

$$-\lg(1 - x_\infty) = 0,434 \frac{k_2}{k_3} n_0 \quad (19)$$

и

$$-\lg \left\{ 1 - \frac{\lg(1 - x)}{\lg(1 - x_\infty)} \right\} = 0,434 k_3 t, \quad (20)$$

вытекающим из (18), графическим путем (рис. 9, а и б) были найдены значения k_2 / k_3 и k_3 при 25° , оказавшиеся равными соответственно $34,5 \cdot 10^{-5}$ л·моль $^{-1}$ и $1,53 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$. Кривые конверсии, рассчитанные по

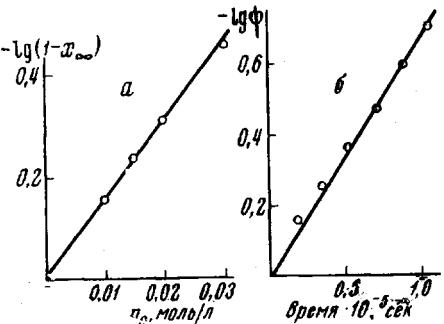


Рис. 9. Определение кинетических параметров уравнения (18): а — отношения k_2 / k_3 ; б — k_3

Концентрация (моль/л): [ЛБ] — 0,03; [ВХ] — 8,0. Катализатор ЛБ — БИ, температура 25° ; $\psi = 1 - \lg(1 - x) / \lg(1 - x_\infty)$

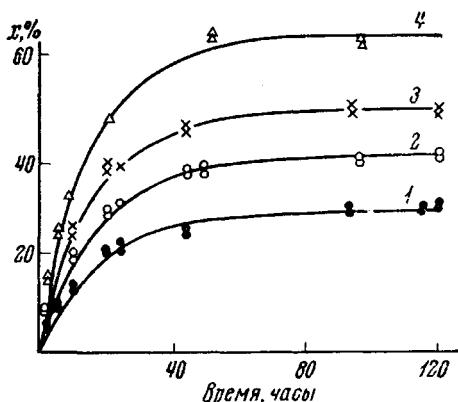


Рис. 10. Кинетика полимеризации ВХ с комплексным катализатором ЛБ — БИ при 25°

Кривые рассчитаны по уравнению (18), точки экспериментальные. Исходная концентрация ЛБ (моль/л): 1 — 0,02; 2 — 0,03; 3 — 0,06; 4 — 0,08; [ВХ] — 8,0 моль/л

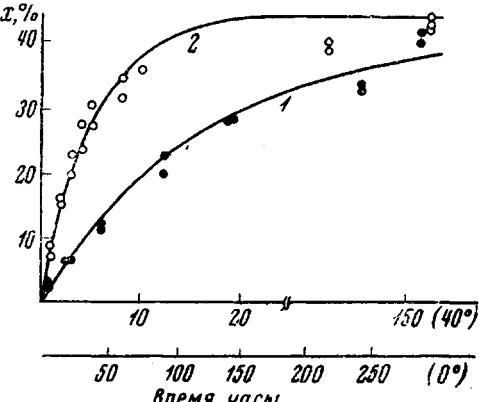


Рис. 11. Кинетика полимеризации ВХ под действием комплексного катализатора ЛБ — БИ при 0° (1) и -40° (2)

Кривые рассчитаны по уравнению (18), точки экспериментальные. Концентрация (моль/л): [ЛБ] — 0,03; [ВХ] — 8,0

найденным параметрам уравнения (18), и соответствующие экспериментальные данные для четырех разных концентраций возбудителя представлены на рис. 10. Аналогичным путем найдены значения константы скорости реакции обрыва (k_3) при 0 и 40° , равные соответственно $0,19 \cdot 10^{-5}$ и $5,6 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$. Кривые конверсии, рассчитанные по уравнению (18), приведены на рис. 11. По значениям k_2 / k_3 и k_3 при трех разных температурах полимеризации были рассчитаны значения кажущихся констант

скоростей реакции роста ($7,1 \cdot 10^{-5}$, $52,8 \cdot 10^{-5}$ и $216 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек при 0, 25 и 40° , соответственно) и энергии активации реакций роста и обрыва, оказавшиеся равными 14 и 15,5 ккал/моль, соответственно (рис. 12, б).

Механизм полимеризации. Система ЛБ — ВХ. Рассмотрим более подробно механизм полимеризации, сформулированный выше в общем виде. В углеводородной среде ЛБ существует в виде гексамера [10]. В результате взаимодействия гексамерного ЛБ с ВХ образуются потенциальные активные центры, представляющие собой, по нашему мнению,

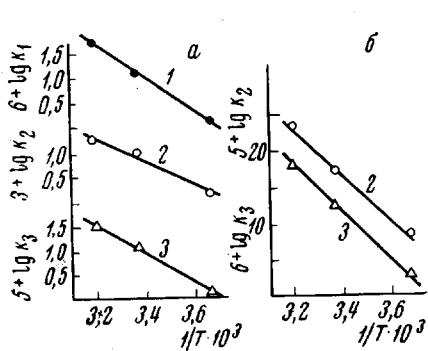


Рис. 12

Рис. 12. Кривые Аррениуса для реакций инициирования (1), роста (2) и обрыва (3) при полимеризации ВХ под действием ЛБ (а) и ЛБ — БИ (б)

Рис. 13. Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса от соотношения компонентов комплексного катализатора ЛБ — БИ

Концентрация (моль/л): ЛБ — 0,03; ВХ — 8,0. Температура 25° ; 1 — средняя скорость за 2 часа, 2 и 3 — молекулярные веса ПВХ за 2 и 24 часа соответственно

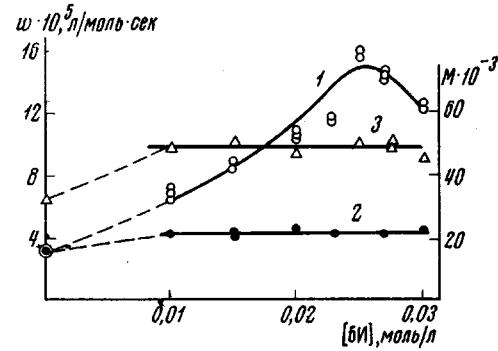
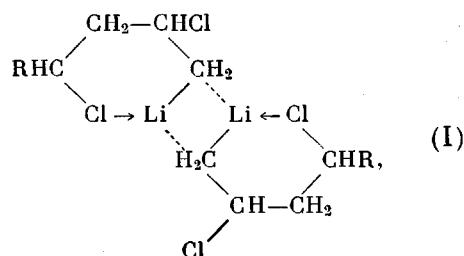


Рис. 13

димеры литийорганических соединений. Пониженную активность потенциальных активных центров в реакции дальнейшего присоединения ВХ мы объясняем образованием циклических структур:

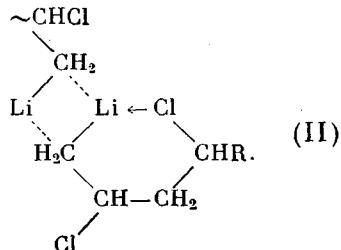


где R — бутильный радикал или короткая полимерная цепь.

Дальнейшее присоединение мономера требует дополнительной затраты энергии на раскрытие цикла. Внедрение каждого нового звена связано как с раскрытием, так и с замыканием цикла. При достижении некоторого критического размера цепи (R) замыкание кольца оказывается затрудненным. Момент, с которого начинается собственно реакция роста цепи, соответствует образованию действующего активного центра. Возможными причинами, затрудняющими замыкание цикла, могут быть либо переход I в твердую фазу, либо увеличение жесткости цепи, приобретающей спиральную конфигурацию.

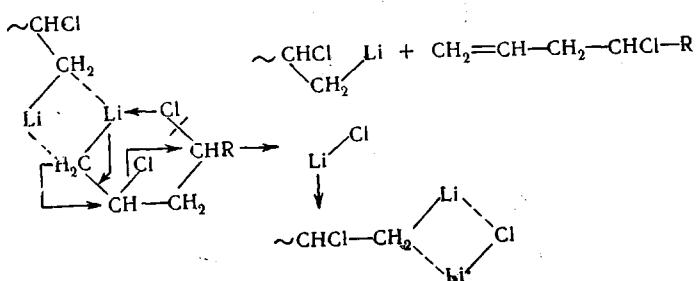
Исходя из того, что вероятность обрыва действующего активного центра, растущего с одного конца, приблизительно в 10 раз больше, чем вероятность раскрытия второго цикла ($k_3'/k_1 \approx 10$), для действующего

активного центра предлагается следующая структура:



Из сказанного выше следует, что реакцию инициирования следует рассматривать как процесс последовательного внедрения мономерных звеньев в димер I, завершающийся переходом одного из циклов в открытую цепь. Приняв допущение о стационарном протекании этого процесса, можно считать, что константа скорости реакции инициирования сводится к константе скорости присоединения одного мономерного звена к I. Мы полагаем, что стадией, определяющей скорость этой реакции, является мономолекулярное раскрытие цикла по связи $\text{Cl} \rightarrow \text{Li}$. То, что раскрытие цикла осуществляется мономолекулярно, вытекает из первого порядка реакции полимеризации по мономеру, линейной зависимости молекулярного веса от концентрации мономера и, следовательно, нулевого порядка реакции инициирования по мономеру.

Реакция обрыва сводится к отщеплению LiCl , которое, по-видимому, осуществляется в цикле. На это указывает анализ кинетических данных — приблизительное равенство значений констант скоростей гибели потенциальных и действующих активных центров. Реакция гибели и того и другого сопровождается комплексованием отщепляющего LiCl с литий-алкилом, приводящим к дезактивации последнего:



По-видимому, решающую роль в протекании этой реакции играет большая склонность атома лития к образованию прочной связи с атомом хлора.

Предлагаемый нами механизм находится в известном соответствии с механизмом, предложенным Гласкером, изучавшим полимеризацию метилметакрилата под действием 9-флуорениллития [11]. Описываемые Гласкером циклические низкомолекулярные продукты соответствуют потенциальному активным центрам I. Наблюдавшаяся нами кинетика процесса полимеризации близка к кинетической схеме Короткова, изучавшего полимеризацию метакриловых эфиров под действием ЛБ [12]. Однако имеется различие в интерпретации механизма инициирования, которое Коротков рассматривает как медленное взаимодействие ЛБ с мономером. Как видно из данных нашей работы, механизм инициирования состоит из быстрого взаимодействия ЛБ с мономером и медленного превращения образовавшихся потенциальных активных центров в действующие.

В настоящей работе впервые найдены подтверждения протекания процесса полимеризации на димерах литийорганических соединений, что согласуется с представлениями, развивамыми в последнее время Брауном [10, 13], и с данными Шатенштейна с сотр. [14].

Система ЛБ — БИ — ВХ. Для установления механизма полимеризации нами была детально исследована катализическая система. Соотношение компонентов катализатора (при $\text{ЛБ} = 0,03 \text{ моль/л}$) оказывает

Таблица 2

Катализическая активность составных частей комплексного катализатора ЛБ—БИ и их различных сочетаний
(Исходные концентрации (моль/л): ЛБ—0,03, БИ—0,015, ВХ—8,0; температура полимеризации 25°; растворитель — гептан)

Система	Выход за 44 часа, %	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$
ЛБ (0,03 моль/л)	9,7	33,0
ЛБ (0,012 моль/л)	3,6 и 4,1	—
ЛБ—БИ	36,5	54,5
Осадок	Следы	—
То же	То же	—
Жидкая фаза	28,0	52,0
То же	26,0	53,6
Осадок + жидкая фаза	38,7	51,5
То же	36,6	48,0
Жидкая фаза + ЛБ *	30,6	—
То же	28,5	—
Жидкая фаза + БИ **	26,8	—
То же	23,3	—
Катализическая система + ЛБ *	51,4	46,0
То же	51,7	43,5
Катализическая система + БИ **	35,3	51,5
То же	36,0	47,0

* Концентрация добавляемого ЛБ равна 0,012 моль/л; ** Концентрация добавляемого БИ равна 0,006 моль/л.

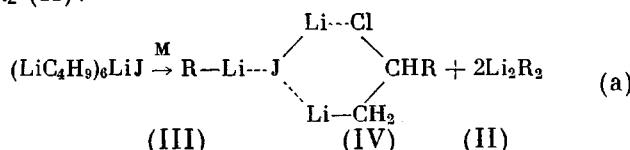
влияние на скорость полимеризации, однако образующиеся при этом полимеры при прочих равных условиях имеют одинаковый молекулярный вес (рис. 13). Этот факт указывает на то, что полимеризация протекает на активных центрах одного типа, но концентрация их зависит от исходного соотношения компонентов. Поэтому дальнейшее исследование катализической системы было продолжено на катализаторе, для которого были получены основные кинетические данные. Катализическая система состоит из двух фаз — белого кристаллического осадка и прозрачного раствора. Состав осадка отвечает формуле, близкой к $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot 2\text{LiJ}$. В жидкой фазе найдены (в расчете на исходную концентрацию) 40—45% ЛБ и 16—17% LiJ, образующегося при взаимодействии ЛБ и БИ. Кроме того, в жидкой фазе остается ~15% непрореагировавшего БИ. Было выяснено влияние, которое оказывает каждый компонент катализической системы на процесс полимеризации (табл. 2). Осадок проявляет ничтожную катализическую активность; жидкая фаза — значительную, однако меньшую, чем катализическая система в целом. Обращает на себя внимание, что добавление ЛБ к катализической системе в целом существенно повышает ее эффективность.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Активность жидкой фазы значительно выше той, которая отвечает содержанию в ней ЛБ. Добавление к ней ЛБ или БИ практически не сказывается на катализической активности жидкой фазы. Следовательно, компонентом, повышающим активность ЛБ в жидкой фазе, является литиййодид. Это можно отнести за счет образования растворимого комплекса ЛБ с литиййодидом иного состава, чем в осадке. Повышение активности

катализической системы при добавлении к ней ЛБ объясняется с этой точки зрения тем, что он способствует переходу части литиййодида из осадка в раствор.

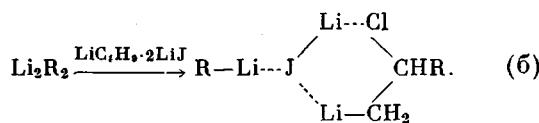
На основании полученных результатов мы предлагаем следующий механизм образования активных центров. Основная масса литиййодида, образующегося при взаимодействии ЛБ и БИ, выпадает в осадок в виде комплекса $\text{LiC}_4\text{H}_9 \cdot 2\text{LiJ}$. Наряду с этим часть литиййодида остается в жидкой фазе (соотношение $\text{LiC}_4\text{H}_9 : \text{LiJ}$ в жидкой фазе примерно равно 6). Мы предполагаем, что образуется растворимый комплекс $(\text{LiC}_4\text{H}_9)_6 \cdot \text{LiJ}$ (III).

Существование такого рода комплексов допускает Браун [10]. Взаимодействие BX с комплексом III приводит к образованию комплекса IV и димеров Li_2R_2 (II):



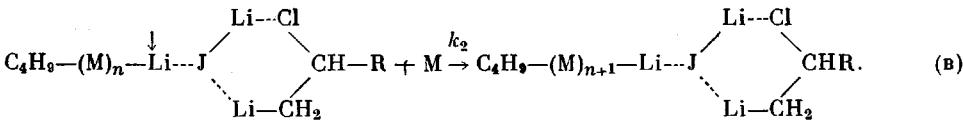
Образующееся комплексное соединение IV принимается за активный центр. Строение его аналогично предложенному Красносельской и Ерусланским в работе, посвященной полимеризации хлоропрена под действием данного катализатора [2].

Литийорганические димеры II представляют собой потенциальные активные центры, рассмотренные нами при полимеризации в системе BX – ЛБ. Они могут взаимодействовать с осадком, образуя новые активные центры IV:

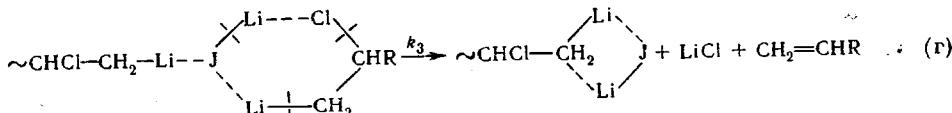


Реакции (а) и (б) можно рассматривать как инициирование полимеризации BX под действием комплексной системы. Наблюдающееся незначительное помутнение в жидкой фазе при проведении «усеченной полимеризации» свидетельствует о том, что доля, вносимая свободным ЛБ в полимеризацию, незначительна и ею в первом приближении можно пренебречь.

Реакция роста идет через координацию BX с атомом лития, не входящим в цикл, с последующим его внедрением:



Реакцию обрыва можно представить как элиминирование LiCl из растущего центра IV:



Предложенный механизм позволяет объяснить ряд экспериментальных фактов. Наличие двух типов активных центров, закомплексованных и неакомплексованных йодидом лития, каждый из которых растет независимо от другого, приводит к завышению экспериментальных точек относи-

тельно расчетных кривых в начальной стадии полимеризации (рис. 9, б и 10). Низкая эффективность осадка каталитической системы объясняется отсутствием в нем растворимого комплекса IV. Напротив, эффективность жидкой фазы обусловлена наличием данного комплекса. Повышенная эффективность каталитической системы по сравнению с отдельно взятой жидкой фазой связана с «вытягиванием» из осадка йодида лития по реакции (б) с образованием дополнительного количества растущих центров IV. Резкое повышение эффективности каталитической системы при добавлении к ней избыточного количества ЛБ также объясняется эффектом «вытягивания» из осадка литиййодида. Такая возможность исключена при введении ЛБ в отдельно взятую жидкую fazу.

Расчет истинной концентрации активных центров (n) по зависимости $n = x_{\infty} m_0 / \bar{P}_{\infty}$, показал, что n составляет $\sim 20\%$ от концентрации ЛБ, остающегося в каталитической системе после взаимодействия ЛБ и БИ. Соответственно k_2 истинная в 5 раз больше k_2 кажущейся и равна $264 \cdot 10^{-5} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. Расчет является приближенным, но полученное значение k_2 верно отражает порядок величины. Вероятно, истинное значение k_2 отличается не более чем в 1,5—2 раза от полученного.

Координация атома лития с LiJ в комплексе IV должна несколько понизить как скорость реакции роста, так и скорость реакции обрыва по сравнению с полимеризацией под действием ЛБ. Сопоставление соответствующих констант показывает, что реакция обрыва в комплексе IV затруднена в большей степени, чем реакция роста. Кроме того, в случае комплексного катализатора в образовании активных центров участвует большая доля исходного ЛБ, чем при полимеризации в системе ВХ — ЛБ ($\sim 20\%$ против $\sim 4\%$). Последние два обстоятельства обусловливают более высокую эффективность комплексного катализатора по сравнению с ЛБ, что выражается в достижении более высоких выходов полимера с более высоким молекулярным весом (табл. 2).

Табл. 2 является сводной таблицей кинетических характеристик полимеризации ВХ под действием ЛБ и комплексного катализатора.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Б. Л. Ерусалимскому за подробное обсуждение работы и ряд ценных замечаний.

Выходы

1. Изучена кинетика полимеризации винилхлорида в гептане при $0-40^\circ$ под действием литийбутила и каталитической системы литийбутил — бутилийодид.
2. Полученные данные указывают на анионный механизм полимеризации, протекающей на димерах литийорганических соединений.
3. Предложены кинетические схемы процессов в обеих системах, определены значения индивидуальных кинетических констант при $0, 25$ и 40° и отвечающие им энергии активации.
4. Выявлены причины различия в эффективности изученных катализаторов.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Furukawa, T. Tsuruta, J. Fujita, A. Kawasaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Sect., 63, 645, 1960.
2. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., А9, 851, 1967.
3. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, В. Г. Гасан-Заде, Докл. АН СССР, 169, 114, 1966.
4. К. А. Кочетков, Т. В. Талалаев, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 26.

5. H. S. Mickley, A. S. Michaels, A. L. Moore, J. Polymer Sci., **60**, 121, 1962.
 6. W. Glaze, R. West, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4437, 1960.
 7. W. Glaze, R. West, Chem. Engng News, **43**, 40, 1960.
 8. Т. В. Талалаева, А. Н. Родионов, К. А. Кошетков, Докл. АН СССР, **154**, 174, 1964.
 9. И. Г. Красносельская, Е. Л. Ерусалимский, В. В. Мазурек, Высокомолек, соед., **A9**, 2130, 1967.
 10. T. L. Brown, Adv. Organomet. Chem., vol. 3, Acad. Press, N. Y., 1966, p. 365.
 11. D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoskie, J. Polymer Sci., **49**, 297, 1961.
 12. А. А. Коротков, С. Т. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960 г. секция II, стр. 208.
 13. T. L. Brown, J. Organomet. Chem., **5**, 191, 1966.
 14. А. И. Шатенштейн, Е. А. Коврижных, В. М. Басманова, Кинетика и катализ, **7**, 953, 1966.
-

POLYMERIZATION OF VINYLCHLORIDE WITH BUTYLLITHIUM AND ITS COMPLEXES

V. G. Gasan-Zade, V. V. Mazurek, V. P. Sklitzkova

Summary

Kinetics of vinylchloride polymerization caused with butyllithium and its complex with butyliodide the latter is much more effective catalyst have been studied. Polymerization proceedes on anionic mechanism. Mechanism of initiation in these system are different. Butyllithium quickly reacts with monomers forming low active organo-lithium compounds slowly coming into active centers. In case of complex catalyst active centers are formed from the very beginning of the process. The active centers have been found to be complexes $2\text{LiR}\cdot\text{LiJ}$. Propagation and termination constants are lower than for butyllithium, the latter is being decreased to the lowest extent. It accounts for possibility of higher conversions and molecular weights.
