

УДК 66.095.264:678.743

МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА ПОД
ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — ЭТИЛАЦЕТАТ

B. B. Mazurek, Г. Т. Нестерчук, А. В. Меркульева

Комплексные ванадиевые катализаторы относятся к числу наиболее эффективных для полимеризации винилхлорида (ВХ) [1—3], тем не менее механизм этого процесса изучен недостаточно. Джиннини и Ческа [3], исследуя полимеризацию ВХ под действием ацетилацетоната ванадила и $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$, пришли к выводу о радикальном механизме процесса, основываясь главным образом на данных о сополимеризации ВХ с винилацетатом. Кинетической схемы авторы не приводят.

В настоящем сообщении приведены данные о полимеризации ВХ под действием каталитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — этилацетат, обосновывается радикальный механизм процесса и выдвинута кинетическая схема, согласующаяся с установленными зависимостями.

Экспериментальная часть

Винилхлорид, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ и гептан очищали, как это описано ранее [4, 5]. VOCl_3 — «чистый» подвергали вакуумной разгонке (10^{-2} мм), отбирая среднюю фракцию, разливали в цельнopalянной вакуумированной распределительной гребенке по заранее проградуированным ампулам, которые отливали и использовали для приготовления рабочих растворов.

Этилацетат (ЭА) нагревали 6 час. с уксусным ангидрилом, разгоняли, отбирали фракцию с т. кип. $75-80^\circ$, сушили и нейтрализовали K_2CO_3 , после чего перегоняли на ректификационной колонке эффективностью 80 теоретических тарелок. Дистиллят сушили гидридом кальция и цеолитом NaX .

Дихлорэтан сушили гидридом кальция и перегоняли на колонке, отбирая фракцию с т. кип. $83-84^\circ$, хранили над цеолитом NaX . Полимеризацию проводили в дилатометрах по методике, описанной в [4, 5], используя катетометр КМ-6. Дозирование компонентов осуществляли шприцами. Отдельные опыты, где в качестве растворителя использовали ЭА, проводили в ампулах; алюминийорганический компонент вводили последним. Выделение, очистка полимера и определение его молекулярного веса описаны в [4, 5].

Результаты и их обсуждение

В отсутствие комплексообразующих агентов (оснований Льюиса) полимеризация ВХ под действием $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ идет с замедлением и приводит к образованию незначительных количеств полимера. В присутствии ЭА эффективная полимеризация ВХ может быть осуществлена в температурном интервале от -30° до $+25^\circ$. При этом могут быть получены полимеры высокого молекулярного веса (таблица).

Кривые конверсии характеризуются постепенным замедлением (рис. 1), указывающим на наличие реакции обрыва. Зависимость молекулярного веса от исходной концентрации (таблица) дает основание предполагать, что обрыв происходит в результате взаимодействия растущих цепей.

В среде ЭА полимеризация идет с выпадением полимера в осадок. Чтобы при изучении кинетики избежать возможных усложнений, связанных с гетерофазностью процесса, мы использовали в качестве растворителя дихлорэтан. Специальными опытами было установлено, что ни VOCl_3 , ни $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$, взятые в отдельности, не вызывают полимеризации ВХ.

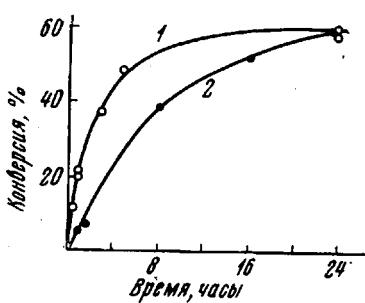


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика полимеризации ВХ под действием VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — ЭА

Концентрация (моль/л): VOCl_3 — 0,01; $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — 0,02; ЭА — 5,1; ВХ — 7; 1 — 25°, 2 — 0°

Рис. 2. Кинетика полимеризации ВХ под действием VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — ЭА в дихлорэтане при 25°

Концентрация (моль/л): $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — $1,5 \cdot 10^{-2}$; ЭА — 0,5; ВХ — 2,56; VOCl_3 — $0,25 \cdot 10^{-3}$ (1); $0,5 \cdot 10^{-3}$ (2) и $1 \cdot 10^{-3}$ (3)

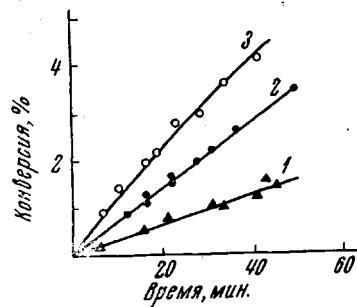


Рис. 2

Полимеризацию проводили в области концентраций (моль/л): VOCl_3 от $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$; $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ от $5 \cdot 10^{-3}$ до $15 \cdot 10^{-3}$; ЭА — 0,5; ВХ от 1 до 5. Основные кинетические характеристики определяли при 25°, проводя полимеризацию на глубину не более 6—8%. В этих условиях обра-

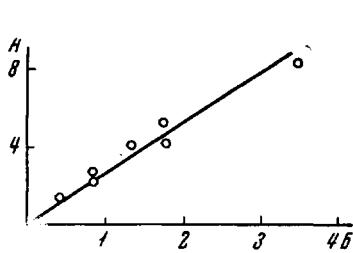


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации в дихлорэтане при 25° от $[\text{VOCl}_3][\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3]^{0,64} [\text{M}]$

Концентрация (моль/л): VOCl_3 — $0,2$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$; $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — 5 — $15 \cdot 10^{-3}$; ВХ — $1,3$ — $5,1$. А — начальная скорость полимеризации, моль/л · сек. $\cdot 10^5$; Б — $[\text{VOCl}_3][\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3]^{0,64} [\text{M}] \cdot 10^5$

Рис. 4. Кривая Аррениуса для полимеризации ВХ в дихлорэтане под действием VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — ЭА

Концентрация (моль/л): VOCl_3 — $1,0 \cdot 10^{-3}$; $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — $1,5 \cdot 10^{-2}$; ВХ — 2,56; ЭА — 0,5

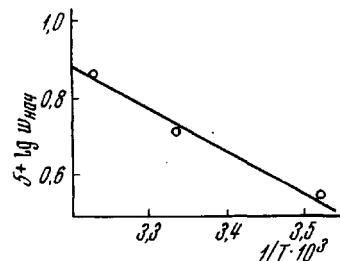


Рис. 4

зующийся полимер не выпадает в осадок. Ход кинетических кривых близок к линейному (рис. 2). По начальным скоростям было установлено следующее уравнение для скорости полимеризации (рис. 3):

$$-d[M]/dt = k[\text{VOCl}_3][\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3]^{0,64} [M], \quad (1)$$

где $[M]$ — концентрация мономера.

Суммарная энергия активации была определена по начальным скоростям полимеризации в температурном интервале 11—37° при одинаковых

исходных концентрациях реагентов (рис. 4). Найденное значение — 5,2 ккал/моль близко сходится со значением 5,7 ккал/моль, которое приводят Джиннини и Ческа для системы с ацетилацетонатом ванадила [3].

Зависимость $1/\bar{P} - w/[M]^2$ (где \bar{P} — коэффициент полимеризации, w — скорость полимеризации) выражается прямой линией, отсекающей отрезок на оси ординат (рис. 5). Такая зависимость соответствует уравнению для радикальной полимеризации:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{(1+\lambda)}{2} \cdot \frac{k_3 w}{k_2^2 [M]^2} + C_m + C_p \cdot \frac{[S]}{[M]}, \quad (2)$$

где k_2 и k_3 — константы скорости роста и обрыва, соответственно; C_m и C_p — константы передачи цепи через мономер и растворитель; λ — доля реакции обрыва цепи путем диспропорционирования. Приняв $\lambda = 1$, мы нашли для k_3/k_2 значение 210 моль·сек/л, которое практически совпадает с найденным при полимеризации ВХ под действием $Ti(OCH_3)_4 - Al(C_4H_9-isopropyl)_2Cl$ [4, 5], а также близко сходится со значениями, полученными Бенгоу и Томсоном [6] для радикальной полимеризации ВХ. Отрезок на оси ординат, равный $1,3 \cdot 10^{-3}$, согласно уравнению (2), представляет собой $C_m + C_p \cdot [S]/[M]$. По Дануссо и Сианези [7] значение C_m при 25° равно $4 \cdot 10^{-4}$. При экстраполяции значений C_p для дихлорэтана, полученных Ткаченко, Хомиковским и Медведевым [8] для радикальной полимеризации ВХ, к 25° получаем величину $4,5 \cdot 10^{-4}$. Использование этих величин с учетом того, что

Полимеризация ВХ под действием $VOCl_3 - Al$
($C_4H_9-isopropyl)_3$ в ЭА ($[Al] : [V] = 3$, $[BX] = 7$ моль/л;
количество ЭА — 50 об. %)

Температура полимеризации, $^\circ C$	Время, часы	$[VOCl_3] \cdot 10^3$, моль/л	Выход, %	$[\eta]$ в циклогексаноне при 25°	$M \cdot 10^{-3}$
25	24	0,25	23	1,40	76
0	24	0,25	28	2,95	190
0	24	0,5	35	2,12	126
0	24	1,0	58	1,50	84
-30	24	0,5	15	5,10	347
-78	180	1	2	1,35	74

в наших условиях $[S] : [M]$ равно $\sim 3,5$, приводит к значению $C_m + C_p[S]/[M] = 1,9 \cdot 10^{-3}$, что довольно близко подходит к найденному нами ($1,3 \cdot 10^{-3}$). Эти результаты достаточно убедительно указывают на радикальный механизм процесса.

Генерирование свободных радикалов в катализитических системах типа Циглера — Натта осуществляется в результате гомолитического распада алкилов переходных металлов, что сопровождается понижением их валентного состояния. Взаимодействие соединений пятивалентного ванадия с алюминийалкилами в отсутствие комплексообразующих агентов протекает быстро и приводит к валентному состоянию ванадия между 2 и 3 (при $[Al] : [V] \sim 2,5$ и температуре 30°) [9].

Мы изучали изменение валентного состояния ванадия во времени путем полярографирования водных вытяжек из реакционной смеси, содержащей все компоненты кроме мономера. Уже через минуту после смешения компонентов практически полностью завершается восстановление ванадия до 4-валентного. Дальнейшее восстановление до V^{III} протекает очень

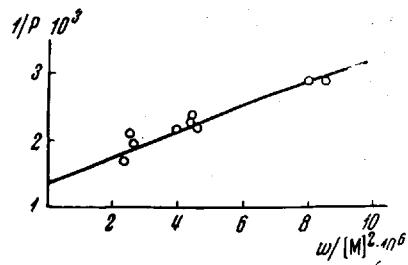
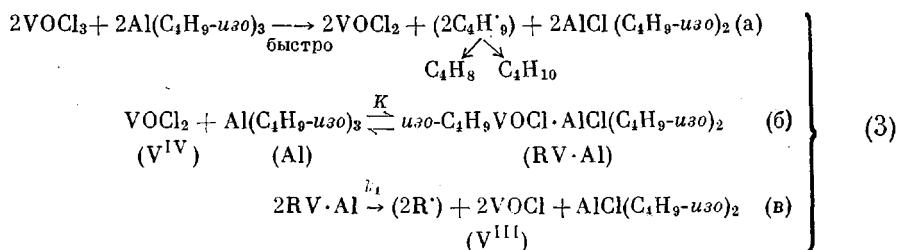


Рис. 5. Зависимость $1/P$ от $w/[M]^2$. Условия те же, что и на рис. 3

медленно и количественно нами не исследовано. Замедленный характер реакции восстановления, по-видимому, связан с образованием комплекса типа $\text{ЭA}\cdot\text{AlR}_3$.

Как следует из кинетических кривых полимеризации ВХ, переход $V^V \rightarrow V^{IV}$ не приводит к образованию заметных количеств полимера. Возможно, что при этом отщепление алкилов от $V^V - R$ реализуется за счет реакции диспропорционирования без выделения свободных радикалов. В этой связи можно сослаться на данные, полученные при исследовании системы $Ti(OC_4H_9)_4 - AlCl(C_4H_9\text{-изо})_2$ [4, 5]; согласно этим данным лишь около 1% от общего числа отщепляющихся алкилов идет на реакцию инициирования. С учетом сказанного нами предлагается следующий механизм инициирования:



Эта схема написана упрощенно, так как в ней не учитывается ЭА. Предполагается, что равновесие (б) устанавливается быстро и поддерживается в ходе процесса. Тогда скорость образования V^{III} может быть выражена уравнением:

$$\frac{d[\text{V}^{\text{III}}]}{dt} = k_1 [\text{RV} \cdot \text{Al}]^2 = k_1 K_1^2 [\text{V}^{\text{IV}}]^2 [\text{Al}]^2. \quad (4)$$

Величины в квадратных скобках представляют собой равновесные концентрации реагентов в каждый данный момент времени. Чтобы выразить их через начальные концентрации исходных реагентов сделаем следующие допущения.

Поскольку переход $V^{IV} \rightarrow V^{IV}$ завершается менее чем за минуту, примем начальную концентрацию V^{IV} равной $[VOCl_3]_0$. Обозначим ее через $[V]_0$. Исходя из того, что алюминийорганический компонент берется нами в избытке против ванадиевого, примем $[Al] \approx [Al]_0$. Далее мы можем принять, что за период времени, к которому относятся измерения начальных скоростей ($\tau = 40$ мин.), концентрации реагентов существенно не изменились и приблизительно равны начальным равновесным. Правомерность этого допущения вытекает из того, что процесс проходит на небольшую глубину, причем кинетические кривые мало отличаются от прямых.

Для того, чтобы выразить равновесную концентрацию V^{IV} через начальную $[V]_0$, подставляем в выражение для константы равновесия из уравнения (36)

$$K_1 = \frac{[\text{RV} \cdot \text{Al}]}{[\text{V}][\text{Al}]_0} \quad (5)$$

вместо $[V]$ величину $[V]_0 \cdot [RV \cdot Al]$, что приводит к

$$[V] = \frac{[V]_0}{K_1 [Al]_0 + 1}. \quad (6)$$

Подставив в уравнение (4) вместо $[VIV]$ и $[Al]$ их значения, выраженные через начальные концентрации, и обозначив через α долю радикалов, идущих на инициирование, приходим к следующему уравнению для скоп-

ности инициирования

$$w_1 = \frac{d[R]}{dt} = ak_1 \left\{ \frac{K_1[A]_0[V]_0}{K_1[A]_0 + 1} \right\}^2. \quad (7)$$

Уравнение для скорости полимеризации будет иметь вид:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2 a^{1/2} k_1^{1/2} K_1 [A]_0 [V]_0 [M]}{k_3^{1/2} (K_1 [A]_0 + 1)} \quad (8)$$

Уравнение (8) согласуется с экспериментальным уравнением (1) при условии, что $K_1 [A]_0 \sim 1$.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации в системе винилхлорид $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — этилацетат (дихлорэтан) при 25°C .
2. Установлена линейная зависимость между обратным коэффициентом полимеризации и скоростью полимеризации, отнесенной к квадрату концентрации мономера; рассчитано значение относительной константы k_3 / k_2^2 , практически совпадающее с найденным для радикальной полимеризации винилхлорида.
3. Предложена кинетическая схема, согласующаяся с установленными кинетическими зависимостями.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 840910, 1960; Chem. Abstrs., 54, 26007e, 1960.
2. N. Ashikagi, Chem. High Polymers, Japan, 19, 728, 1962.
3. U. Giannini, S. Cesca, Chim. Ind., 44, 371, 1962.
4. V. V. Mazurek, G. P. Budanova, Chem. High Polymers, Japan, 24, 91, 1967.
5. Г. П. Буданова, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., А9, 2393, 1967.
6. W. G. Bengough, R. A. M. Thomson, Trans. Faraday Soc., 61, 1735, 1965.
7. F. Danusso, D. Sianesi, Chim. Ind., 37, 965, 1955.
8. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 823, 1951.
9. G. Bier, Angew. Chem., 73, 186, 1961.

MECHANISM OF VINYLCHLORIDE POLYMERIZATION CAUSED BY CATALYST $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{ETHYLACETATE}$

V. V. Mazurek, G. T. Nesterchuk, A. V. Merkur'eva

Summary

Kinetics of vinylchloride polymerization caused by $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{ethylacetate}$ at 25°C in dichloroethane have been studied. Reciprocal degree of polymerization linearly depends on polymerization rate over square of monomer concentration. Value of k_3 / k_2^2 determined from the slope is equal to $210 \text{ mol} \cdot \text{sec/l}$ and practically coincides with the value for radical vinylchloride polymerization. Kinetic scheme of the process well accounting for the dependences observed have been proposed.
