

УДК 66.095.26:678.743

**ВЛИЯНИЕ ЭТИЛАЦЕТАТА НА МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛХЛОРИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ $Ti(OCH_3)_4 - Al(iso-C_4H_9)_2Cl$**

Г. П. Буданова, В. В. Мазурек

Общая эффективность процесса полимеризации винилхлорида (ВХ) под действием катализаторов Циглера — Натта существенно возрастает в присутствии электронно-донорных агентов (ЭДА) [1—4]. В настоящей работе на примере этилацетата (ЭА) показано, что это явление помимо защитной функции ЭДА (предотвращения реакций дегидрохлорирования [3, 5—7]) обусловлено значительным повышением эффективности радикального инициирования. На основании данных о кинетике полимеризации ВХ и взаимодействия компонентов инициирующей системы в модельных условиях предложен детальный механизм генерирования свободных радикалов в присутствии и в отсутствие ЭА.

Экспериментальная часть

Способы получения и очистки реагентов, а также методика изучения кинетики полимеризации ВХ и взаимодействия компонентов катализатора подробно описаны ранее [8, 9]. Поэтому в настоящем сообщении мы ограничились описанием метода определения свободных радикалов и изучения спектров ЭПР.

Определение свободных радикалов в изученной системе проводили толуольным методом. В колбу, предварительно прогретую в вакууме и наполненную аргоном, вводили толуол, ЭА и растворы $Ti(OCH_3)_4$ (ТБТ) и $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ (ДИБАХ). Смесь выдерживали при комнатной температуре до полноты превращения. Затем добавляли 20 мл метанола, подкисленного HCl , осадок отфильтровывали, а раствор упаривали от объема 100 мл до 1—2 мл. Состав смеси анализировали хроматографически с использованием дифенила в качестве внутреннего стандарта. Определение проводили на хроматографе «Цвет-1» при 188° с использованием фазы сукцинатного полиэтиленгликоля (8%) на целлите. Идентификацию пиков проводили по времени выхода чистых веществ.

ЭПР-спектры растворов катализитических смесей были сняты при комнатной температуре на приборе с двойной модуляцией магнитного поля в виде второй производной. Для определения использовали керамические посеребренные резонаторы с герметическиkleенным стеклом из оптического кварца; толщина слоя 1 мм. Перед опытом резонатор откачивали в вакууме (10^{-2} мм) и наполняли аргоном. Смешение компонентов катализатора проводили в герметически закрытой колбе под аргоном за 5—8 мин. до снятия спектра. Положение сигналов в магнитном поле (*g*-факторы) устанавливали по дифенилпикрилгидразилу.

Результаты и их обсуждение

Кинетика и механизм полимеризации ВХ в присутствии ЭА. Повышение эффективности полимеризации ВХ в присутствии ЭА иллюстрируется данными табл. 1.

Катализитические количества ЭА ($1,0 \cdot 10^{-2} - 3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) существенно уменьшают эффект замедления полимеризации, характерный при отсутствии ЭА (рис. 1, а). Количества ЭА, превышающие концентрацию ДИБАХ на 1,5—2,0 порядка, обеспечивают постоянство скорости полимеризации в отдельных случаях до 30—40 %-ной конверсии. Изменение концентрации ЭА в интервале 1,0—3,0 моль/л не влияет на кинетику полимеризации (рис. 1, а).

Кинетические кривые полимеризации ВХ и восстановления ТБТ в присутствии ЭА имеют аналогичный *S*-образный вид (рис. 1). Ранее было уста-

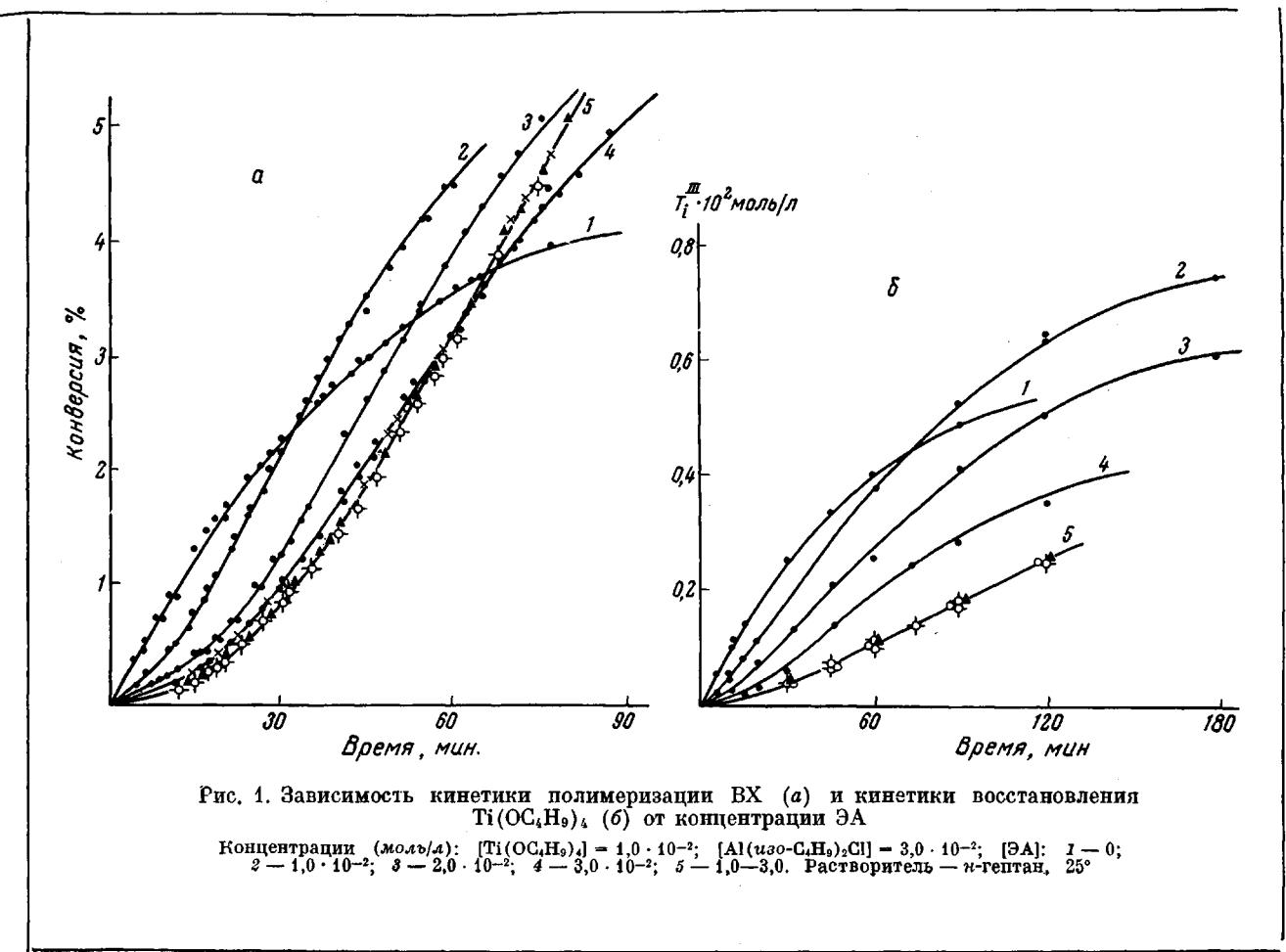


Рис. 1. Зависимость кинетики полимеризации ВХ (а) и кинетики восстановления $Ti(OC_4H_9)_4$ (б) от концентрации ЭА

Концентрации (моль/л): $[Ti(OC_4H_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[Al(iso-C_4H_9)_2Cl] = 3,0 \cdot 10^{-2}$; [ЭА]: 1 — 0;
2 — $1,0 \cdot 10^{-2}$; 3 — $2,0 \cdot 10^{-2}$; 4 — $3,0 \cdot 10^{-2}$; 5 — $1,0 \cdot 3,0$. Растворитель — *n*-гептан, 25°

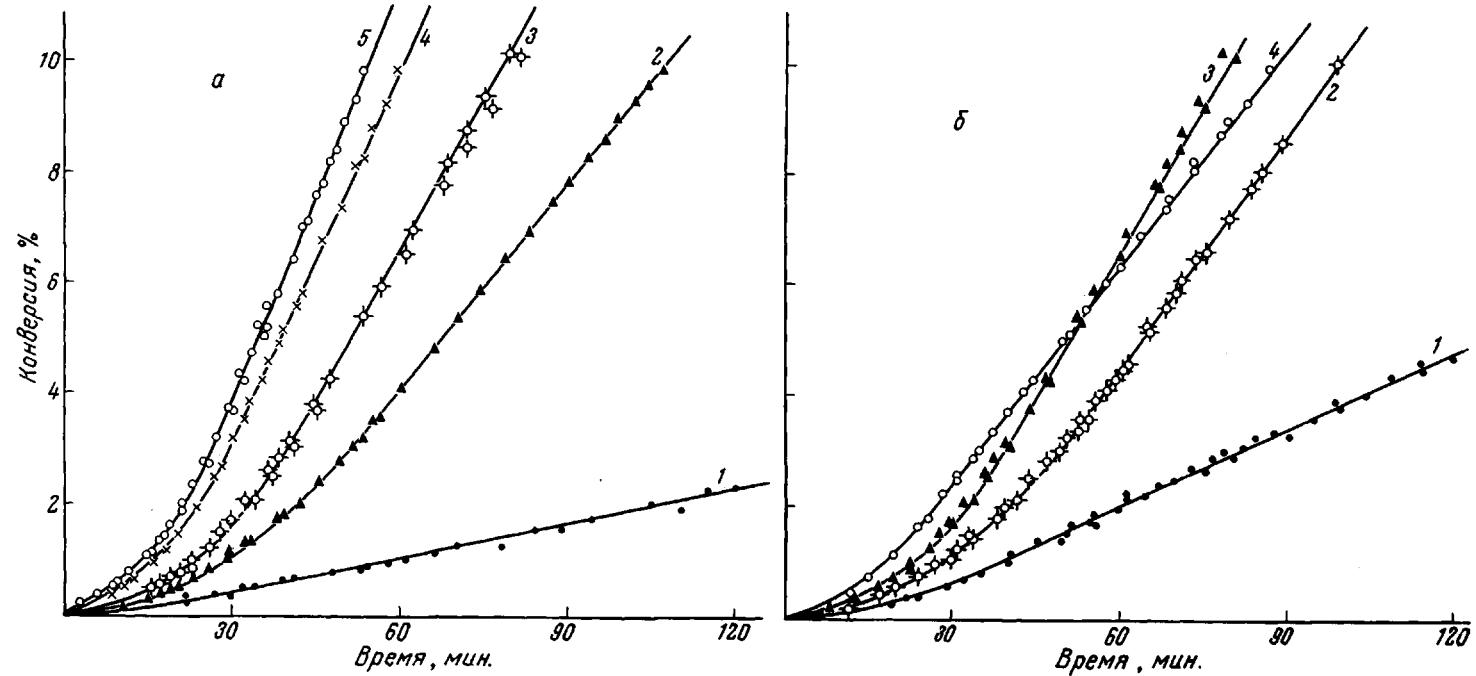


Рис. 2. Зависимость кинетики полимеризации BX от концентрации компонентов катализатора:

a — при $[Ti(OBu_4)] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[Al(iso-C_4H_9)_2Cl]$: 1 — $1,0 \cdot 10^{-2}$; 2 — $2,0 \cdot 10^{-2}$; 3 — $3,0 \cdot 10^{-2}$; 4 — $4,0 \cdot 10^{-2}$; 5 — $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; *b* — при $[Al(iso-C_4H_9)_2Cl] = 3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[Ti(OBu_4)]$: 1 — $3,0 \cdot 10^{-2}$; 2 — $1,5 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1,0 \cdot 10^{-2}$; 4 — $0,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $[\Theta A] = 1,0$ моль/л; $[BX] = 2,0$ моль/л. Растворитель — *n*-гептан, 25° .

новлено [8, 9], что инициирование полимеризации ВХ протекает только на стадии восстановления ТБТ. Поэтому сопоставимость периодов индукции в обоих случаях позволяет приписать изменение скорости полимеризации изменению скорости инициирования. Завершение периодов индукции при конверсиях 1—2% позволило использовать для характеристики основных кинетических зависимостей скорости, установленные по стационарным участкам кинетических кривых, рассматривая их как начальные.

При концентрации ЭА 1,0 моль/л скорость полимеризации ВХ увеличивается с повышением концентрации ДИБАХ в интервале $1,0 \cdot 10^{-2}$ — $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и проходит через максимум при изменении концентрации ТБТ от $0,3 \cdot 10^{-2}$ до $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рис. 2). Аналогичные зависимости были установлены и при концентрации ЭА $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Порядок реакции по мономеру равен единице (рис. 3, а). Суммарная энергия активации полимеризации равна 7,6 ккал/моль (рис. 3, б).

Ранее нами было установлено [8, 9], что при использовании для полимеризации ВХ рассматриваемой катализитической системы между обратным коэффициентом полимеризации и скоростью процесса, отнесенной к квадрату концентрации мономера, существует линейная зависимость с угловым коэффициентом, близким по значению относительной константе k_3/k_2^2 для радикальной полимеризации ВХ*. Это дало основание считать, что процесс протекает по радикальному механизму. В согласии с этим выводом находятся данные настоящего исследования.

Между скоростью полимеризации и корнем квадратным из скорости реакции восстановления ТБТ установлена прямая пропорциональность (рис. 4). Наклон прямых различен в разных областях концентрации ЭА. Полагая, что скорость восстановления ТБТ пропорциональна скорости инициирования, можно количественно охарактеризовать эф-

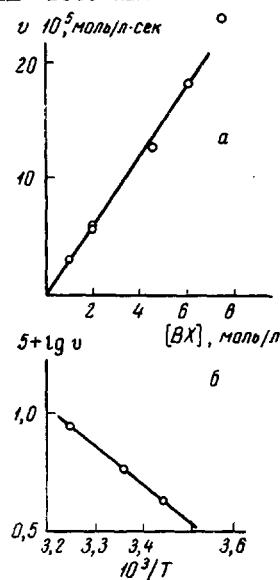


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ВХ от концентрации мономера (а) и температуры (б)

Концентрации (моль/л): $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}] = 3,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{ЭА}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; Растворитель — *n*-гептан

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ВХ от скорости образования Ti^{III} . Концентрации (моль/л): $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 0,3 \cdot 10^{-2}$ — $3,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}] = 2,0 \cdot 10^{-2}$ — $6,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{ВХ}] = 2,0$; $[\text{ЭА}]$: 1 — 0; 2 — $3,0 \cdot 10^{-2}$; 3 — 1,0. Растворитель — *n*-гептан, 25° .

$$v_1 = \alpha v_0', \quad (1)$$

где v_1 и v_0' — начальные скорости инициирования и восстановления ТБТ соответственно. Подставим в уравнение для скорости радикальной поли-

* k_2 и k_3 — константы скорости роста и обрыва цепи.

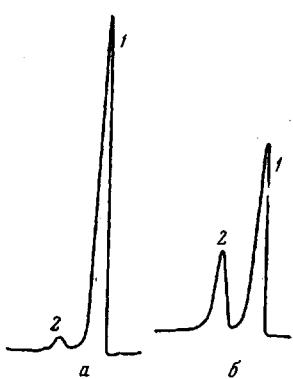


Рис. 5

Рис. 5. Хроматограммы смесей продуктов, образующихся при взаимодействии $Ti(OC_4H_9)_4$ с $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ в толуоле:
а — в отсутствие ЭА; б — при концентрации ЭА 1,0 моль/л. 1 — Дифенил, 2 — дibenзил. Условия хроматографирования: фаза — сукцинат полистиленгликоля (8%) на целлите; длина колонки 2 м; 188°; скорость газа-носителя 40 мл/мин

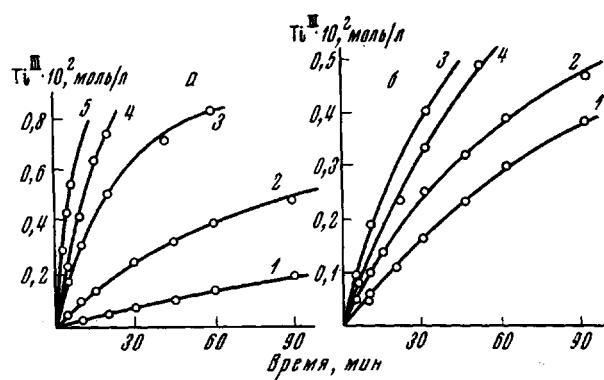


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость кинетики восстановления $Ti(OC_4H_9)_4$ от концентрации компонентов
Концентрации (моль/л): а — $[Ti(OC_4H_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[Al(iso-C_4H_9)_2Cl]$: 1 — $2,0 \cdot 10^{-2}$; 2 — $3,0 \cdot 10^{-2}$; 3 — $4,0 \cdot 10^{-2}$; 4 — $5,0 \cdot 10^{-2}$; 5 — $10,0 \cdot 10^{-2}$; б — $[Al(iso-C_4H_9)_2Cl] = 3,0 \cdot 10^{-2}$; $[Ti(OC_4H_9)_4]$: 1 — $1,5 \cdot 10^{-2}$; 2 — $1,0 \cdot 10^{-2}$; 3 — $0,75 \cdot 10^{-2}$; 4 — $0,6 \cdot 10^{-2}$. Растворитель — n-гептан, 25°

меризации вместо v_1 его выражение из (1)

$$v = \frac{k_2 \alpha^{1/2} v_0^{1/2} [M]}{k_3^{1/2}} \quad (2)$$

Следовательно, тангенс угла наклона прямых на рис. 4 численно равен $k_2 \alpha^{1/2} [M] / k_3^{1/2}$. Принимая k_3 / k_2^2 равным 210 моль·сек·л⁻¹ [8], находим следующие значения α : 0,02(0); 0,05(3 · 10⁻²); 0,48(1,0) (в скобках приведены концентрации ЭА, моль/л).

Приведенные до сих пор доказательства радикального инициирования основывались на кинетических данных. В настоящем исследовании возникновение свободных радикалов в изученных системах доказано прямым путем по образованию дibenзила, при взаимодействии ТБТ с ДИБАХ в толуоле (рис. 5). Количество зафиксированных таким путем свободных радикалов (из расчета один радикал на одну молекулу ТБТ) составляет в отсутствие ЭА 2,2—2,6%, в присутствии ЭА (1,0 моль/л) — 37—40%.

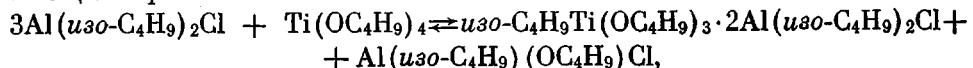
Большие различия в эффективности инициирования в присутствии и в отсутствие ЭДА указывают на принципиальные различия в механизме образования свободных радикалов. Более определенные выводы в этом вопросе были сделаны в результате подробного изучения кинетики взаимодействия ТБТ с ДИБАХ в разных условиях.

Таблица 1

Зависимость выхода ПВХ от концентрации ЭА
(Гептан, 25°, $[BX] = 2,0$ моль/л, продолжительность 20 час.)

ТБТ · 10 ² , моль/л	$[DIBAH] \cdot 10^2$, моль/л	Выход полимера, %		ТБТ · 10 ² , моль/л	$[DIBAH] \cdot 10^2$, моль/л	Выход полимера, %			
		в отсутствии ЭА				в отсутствии ЭА, моль/л			
		3,0 · 10 ⁻²	1,0			3,0 · 10 ⁻²	1,0		
1,0	1,0	6,0	5,5	11,0	1,0	4,0	5,5		
1,0	2,0	20,8	16,7	44,0	1,0	5,0	2,0		
1,0	3,0	14,5	30,6	62,5					

Механизм восстановления ТБТ в отсутствие ЭА. Начальные скорости реакции восстановления ТБТ повышаются с увеличением концентрации (рис. 6). Эти зависимости были нами ранее объяснены кинетической схемой, ДИБАХ и проходят через максимум при повышении концентрации ТБТ, предусматривающей обратимое образование двух комплексов титаналкила, из которых только один вступает в реакцию бимолекулярного дезалкилирования [8, 9]. В основе схемы лежало предположение о быстро устанавливаемемся равновесии



смещенному влево. Однако при проведении полимеризации в присутствии бутоксиизобутилалюминийхлорида, концентрацию которого варьировали в

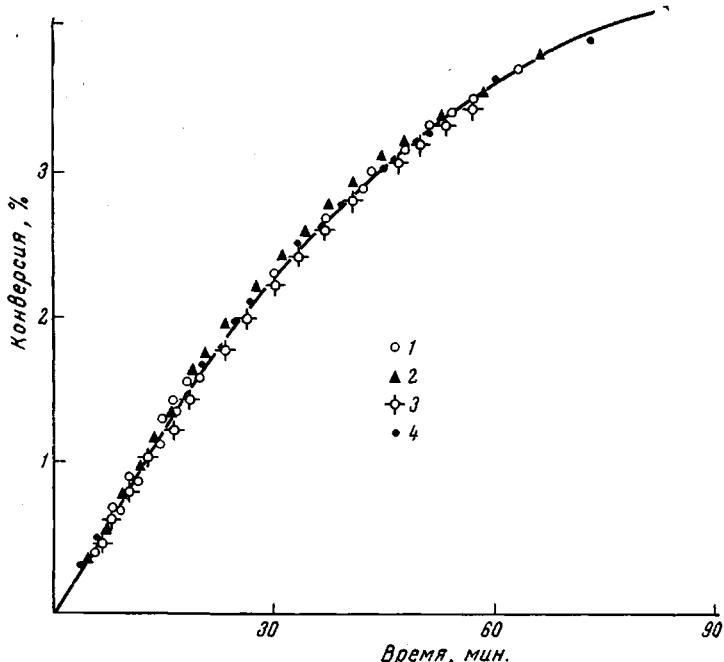
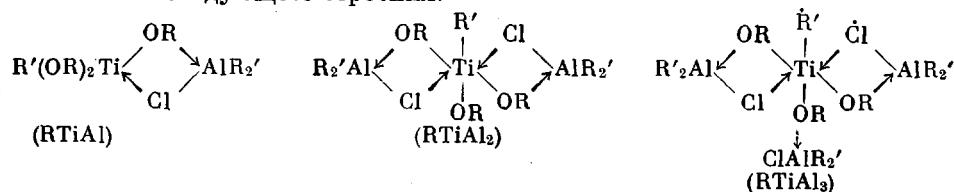


Рис. 7. Кинетика полимеризации ВХ на системе $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}$.

Концентрации (моль/л): $[\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}] = 3,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{ВХ}] = 2,0$; $[\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}]$: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$; 2 — $1,0 \cdot 10^{-2}$; 3 — $2,0 \cdot 10^{-2}$; 4 — 0. Растворитель — π -гептан, 25° .

широких пределах, не удалось наблюдать изменения кинетики процесса (рис. 7). Это указывает на необратимость реакции алкилирования. Поэтому в первоначальную схему были внесены изменения.

Сущность видоизмененной схемы сводится к следующему. В первой стадии процесса происходит быстрое и необратимое образование алкилтитаната $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_3$. Далее, в зависимости от соотношения Al : Ti образуются комплексы алкилтитаната с ДИБАХ разного состава. Комплексообразование идет в результате донорно-акцепторного взаимодействия ДИБАХ с аллоксигруппами. Таким образом, можно предусмотреть образование трех комплексов следующего строения:



Увеличение скорости восстановления ТБТ с повышением концентрации ДИБАХ, а также прохождение ее через максимум с повышением концентрации ТБТ (при постоянной концентрации ДИБАХ) становится понятным, если допустить, что скорость дезалкилирования комплексов увеличивается в следующем порядке: $\text{RTiAl} < \text{RTiAl}_2 < \text{RTiAl}_3$. Следовательно, увеличение концентрации ТБТ приводит к снижению соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ и образованию менее активных комплексов.

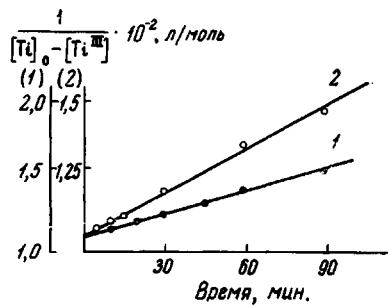
При соотношениях $\text{Al} : \text{Ti} = 2 : 3$ кинетика восстановления ТБТ описывается уравнением второго порядка

$$\frac{1}{[\text{Ti}]_0 - [\text{Ti}^{\text{III}}]} - \frac{1}{[\text{Ti}]_0} = k\tau \quad (3)$$

Значения k равны $0,45 \cdot 10^{-2}$ и $1,8 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹сек⁻¹ для $\text{Al} : \text{Ti} = 2$ и 3 соответственно (рис. 8). Эти данные позволяют заключить, что при указанных соотношениях $\text{Al} : \text{Ti}$ уже в самом начале процесса происходит быстрое

Рис. 8. Зависимость $1 / ([\text{Ti}]_0 - [\text{Ti}^{\text{III}}])$ — время при 25° для реакции $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ в n -гептане

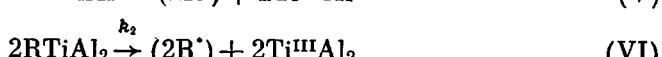
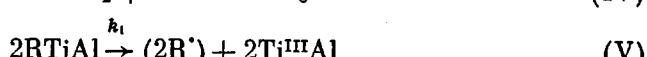
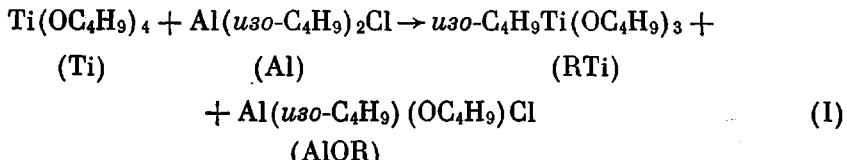
Концентрации (моль/л): $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$: 1 — $2,0 \cdot 10^{-2}$; 2 — $3,0 \cdot 10^{-2}$



и практически необратимое образование комплексов RTiAl и RTiAl_2 . Стадией, определяющей скорость восстановления ТБТ, является бимолекулярное дезалкилирование комплексов.

Дальнейшее увеличение скорости образования Ti^{III} при увеличении мольного отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ до 10, по-видимому, можно связать с существенной обратимостью реакции образования комплекса RTiAl_3 . Вывод о более низком значении константы комплексообразования в этом случае кажется естественным, если сопоставить структуры всех трех комплексов. Координация первых двух молекул ДИБАХ с изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ приводит к образованию комплексных бидентатных лигандов, прочно связанных с титаном, тогда как в RTiAl_3 возможность занятия двух мест в координационной сфере третьим лигандром исключается.

В общем виде механизм восстановления ТБТ в отсутствие ЭА может быть представлен следующей схемой:



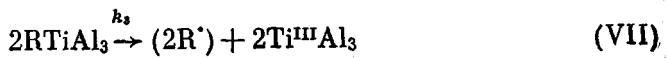


Схема I *

Согласно схеме I, при $\text{Al} : \text{Ti} > 3$ начальная скорость реакции восстановления ТБТ описывается уравнением

$$v_0' = k_2[\text{RTiAl}_2]^2 + k_3[\text{RTiAl}_3]^2 + k_3'[\text{RTiAl}_2][\text{RTiAl}_3] \quad (4)$$

Если сделать допущение, что $k_3 \approx k_3'$ и учесть, что в начальный момент времени, когда $[\text{Ti}]^{\text{III}}$ мала

$$[\text{RTiAl}_2] + [\text{RTiAl}_3] \approx [\text{Ti}]_0, \quad (5)$$

то

$$k_3 = \frac{v_0' - k_2([\text{Ti}]_0 - [\text{RTiAl}_3])}{[\text{Ti}]_0 [\text{RTiAl}_3]} \quad (6)$$

В соответствии с (IV)

$$[\text{RTiAl}_3] = K_3[\text{RTiAl}_2][\text{Al}] \quad (7)$$

В начальный момент времени

$$[\text{Al}] = [\text{Al}]_0 - 3[\text{RTiAl}_2] - 4[\text{RTiAl}_3] = [\text{Al}]_0 - 3[\text{Ti}]_0 - [\text{RTiAl}_3] \quad (8)$$

Из (7) и (8) следует

$$[\text{RTiAl}_3] = \frac{K_3([\text{Al}]_0 - [\text{Ti}]_0) + 1 -}{-V\{K_3([\text{Al}]_0 - [\text{Ti}]_0) + 1\}^2 - 4K_3[\text{Ti}]_0([\text{Al}]_0 - 3[\text{Ti}]_0)} \quad (9)$$

$$2K_3$$

Константа равновесия K_3 была определена методом подбора. Критерием сходимости служило постоянство величины k_3 , рассчитанной по (6). Наилучшее совпадение с экспериментальными данными получено при $K_3 = 10 \text{ л/моль}$, что соответствует значению $k_3 = 0,59 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$. Эти два параметра позволяют описать зависимость v_0' от $[\text{Al}]_0$ и $[\text{Ti}]_0$ при $\text{Al} : \text{Ti} > 3$ кривыми, хорошо согласующимися с экспериментальными данными (рис. 9).

Образование комплексов различного строения в изученных системах было подтверждено исследованием продуктов взаимодействия ТБТ с ДИБАХ методом ЭПР. При соотношениях $\text{Al} : \text{Ti} = 2 : 3$ ЭПР-спектры катализитических смесей в *n*-гептане представляют собой почти симметричные синглеты с *g*-факторами 1,93 и 1,95 (рис. 10, а и б). При $\text{Al} : \text{Ti} > 3$ в спектрах появляются две плохо разрешенные линии. Природу такого сигнала можно объяснить перекрыванием двух синглетов с мало различающимися *g*-факторами 1,94 и 1,95, отношение интенсивностей которых меняется по ходу про-

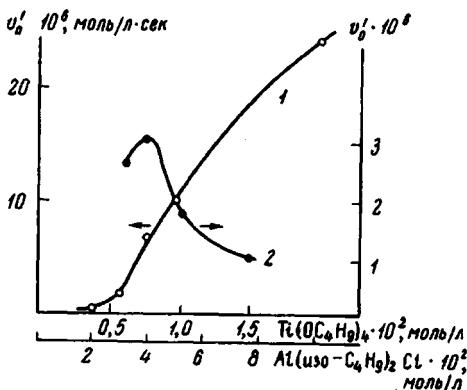


Рис. 9. Зависимость начальной скорости восстановления $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ от концентрации $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ (1) ($[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$) и концентрации $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (2) ($[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}] = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$). Растворитель — *n*-гептан, 25° . Сплошные кривые — расчетные

* В схеме I и последующих схемах не принимается во внимание реакция бимолекулярного распада RTi, образующегося при соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 1$. Скорость этой реакции настолько мала, что измерить концентрацию Ti^{III} через три часа после начала взаимодействия с помощью принятой методики не удается.

цесса (рис. 10, *в*). Таким образом, можно считать доказанным, что образующиеся в промежуточной стадии при восстановлении ТБТ комплексы алкилтитаната с ДИБАХ дезалкилируются по бимолекулярному механизму. По-видимому, дезалкилирование может протекать двумя путями — без выделения и с выделением свободных радикалов. Малое значение α ($\approx 2\%$) и результаты определения свободных радикалов толуольным методом показывают, что преобладающим является первое направление (реакция бимолекулярного диспропорционирования).

Механизм восстановления ТБТ в присутствии катализитических количеств ЭА. В присутствии небольших количеств ЭА ($1,0 \cdot 10^{-2}$ — $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) наряду с понижением скорости восстановления ТБТ наблюдается появление периодов индукции, продолжительность которых увеличивается с повышением концентрации ЭА (рис. 1, *б*). Для того чтобы выяснить, не связан ли *S*-образный ход кинетических кривых в этом случае с автокаталитическим действием продуктов реакции (что имеет место, например, при термическом распаде метилтитантрихлорида [10]), нами была исследована кинетика восстановления ТБТ в присутствии комплекса $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_3 \cdot 2Al(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$. Как видно из рис. 11, это соединение не оказывает влияния на кинетику процесса. Поэтому появление индукционных периодов следует отнести за счет резкого понижения действующей концентрации ДИБАХ, обусловленного комплексообразованием

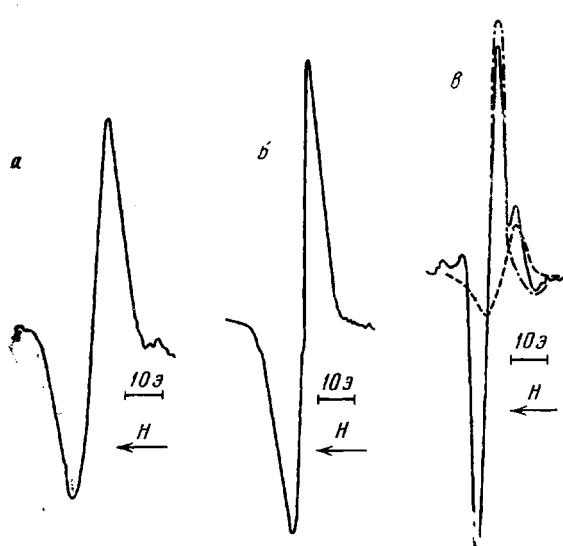
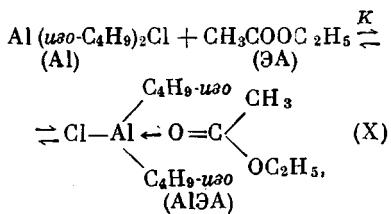
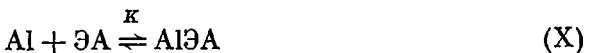


Рис. 10. ЭПР-спектры смесей $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$ с $Al(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ в μ -гептане

Концентрации (моль/л): $[Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[Al(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$: *a* — $2,0 \cdot 10^{-2}$; *b* — $3,0 \cdot 10^{-2}$; *в* — $5,0 \cdot 10^{-2}$. Экспериментальный сигнал нанесен сплошной линией

ции образования комплексов $RTiAl$ и $RTiAl_2$ оказываются существенно обратимыми, а образование комплекса $RTiAl_3$, по-видимому, полностью исключается. Таким образом, кинетическая схема приобретает следующий вид:



что приводит к замедлению стадии алкилирования.

Малое значение коэффициента эффективности ($\alpha \approx 5\%$) позволяет полагать, что восстановление ТБТ в этих условиях, в основном, протекает по механизму бимолекулярного диспропорционирования комплексных алкилтитановых соединений.

В условиях пониженной концентрации ДИБАХ реак-

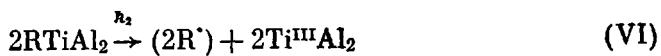


Схема II

Кинетический анализ экспериментальных данных не дает возможности определить порознь значения констант равновесия, однако позволяет рас-считать величины относительных констант K/K_1 и K/K_2 . Анализ основан на следующих допущениях. 1. При $Al : Ti < 3$ в системе в соответствии с

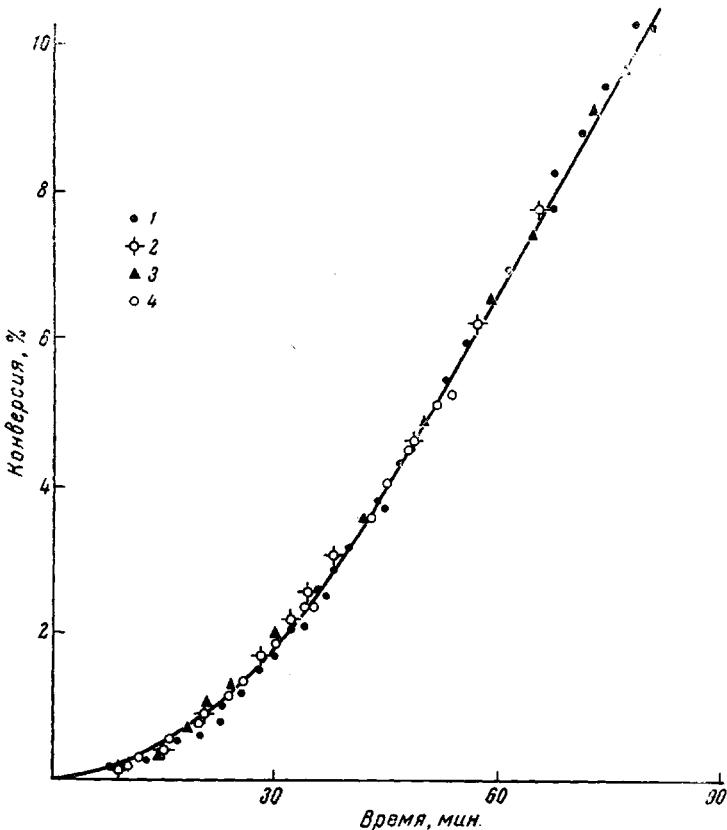


Рис. 11. Кинетика полимеризации ВХ на системе $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(iso-C_4H_9)_2Cl - EA$ в присутствии комплекса $Ti(OC_4H_9)_3 \cdot 2Al(iso-C_4H_9)_2Cl$

Концентрации (моль/л): $[Ti(OC_4H_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[Al(iso-C_4H_9)_2Cl] = 3,0 \cdot 10^{-2}$; $[EA] = 1,0$; $[Ti(OC_4H_9)_3 \cdot 2Al(iso-C_4H_9)_2Cl] = 1 - 0; 2 - 0,5 \cdot 10^{-2}; 3 - 1,0 \cdot 10^{-2}; 4 - 2,0 \cdot 10^{-2}$; Раствори-тель — α -гептан, 25°

равновесием (II) присутствуют одновременно RTi и $RTiAl$, причем в начальный момент, к которому относится определение v'_{EA} ,

$$[Ti]_0 = [RTiAl] + [RTi] \quad (10)$$

2. При $Al : Ti > 3$ в системе содержится равновесная смесь $RTiAl$ и $RTiAl_2$, причем в этом случае

$$[Ti]_0 = [RTiAl] + [RTiAl_2] \quad (11)$$

$$3. k_2 \approx k_2' \quad (12)$$

Используя установленные ранее значения k_1 и k_2 , можно по уравнениям

$$v'_{EA} = k_1 [RTiAl]^2 \quad (\text{при } Al : Ti < 3) \quad (13)$$

и

$$v'_{EA} = k_1 [RTiAl]^2 + k_2 [Ti]_0 [RTiAl_2] \quad (\text{при } Al : Ti \geq 3) \quad (14)$$

определить $[RTiAl]$ и $[RTiAl_2]_0$.

При $\text{Al} : \text{Ti} < 3$ величина K / K_1 определяется выражением

$$K/K_1 = \frac{[\text{Al}]_0 - [\text{Ti}]_0 - \frac{[\text{Ti}]_0 r_1}{1 + r_1}}{[\mathcal{E}\text{A}]_0 r_1 + \frac{[\text{Ti}]_0 r_1^2}{1 + r_1} - ([\text{Al}]_0 - [\text{Ti}]_0) r_1}, \quad (15)$$

где

$$r_1 = \frac{[\text{RTiAl}]}{[\text{Ti}]_0 - [\text{RTiAl}]} = K_1 [\text{Al}] \quad (16)$$

Для вывода (15) использованы (III), (X) и (10), причем принято, что $[\text{Al}] \ll [\text{Al}\mathcal{E}\text{A}]$.

Таблица 2
Величины относительных констант K / K_1 и K / K_2 для реакции восстановления ТБТ в присутствии ЭА

$[\text{Ti}]_0 \cdot 10^2$	$[\text{Al}]_0 \cdot 10^2$	$[\mathcal{E}\text{A}]_0 \cdot 10^2$	$v'_{\mathcal{E}\text{A}} \cdot 10^{10}$, моль/л·сек	$[\text{RTi}] \cdot 10^2$	$[\text{RTiAl}] \cdot 10^2$	$[\text{RTiAl}_2] \cdot 10^2$	r_1	r_2	K / K_1	K / K_2
моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л				
1,0	2,0	3,0	1,6	0,405	0,595	--	1,47	--	0,10	--
1,5	3,0	3,0	4,1	0,538	0,962	--	1,78	--	0,12	--
1,0	3,0	1,0	10,8	--	0,450	0,550	--	1,22	--	0,67
1,0	3,0	2,0	8,3	--	0,635	0,365	--	0,58	--	0,80
1,0	3,0	3,0	7,4	--	0,718	0,282	--	0,33	--	0,80
1,0	5,0	3,0	14,8	--	0,186	0,814	--	4,37	--	0,62
0,75	3,0	3,0	5,2	--	0,424	0,326	--	0,77	--	0,71
0,6	3,0	3,0	4,0	--	0,258	0,342	--	1,32	--	0,71

Среднее значение: $K / K_1 = 0,11 \pm 0,01$; $K / K_2 = 0,7 \pm 0,1$.

Значения r_1 легко рассчитать по (13) и (16), используя экспериментальные величины $v'_{\mathcal{E}\text{A}}$ и $k_1 = 0,45 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Аналогично, используя (IV), (X) и (11), можно получить уравнение, позволяющее рассчитать K / K_2 :

$$K/K_2 = \frac{[\text{Al}]_0 - 2[\text{Ti}]_0 - \frac{[\text{Ti}]_0 r_2}{1 + r_2}}{[\mathcal{E}\text{A}]_0 r_2 + \frac{[\text{Ti}]_0 r_2^2}{1 + r_2} - ([\text{Al}]_0 - 2[\text{Ti}]_0) r_2}, \quad (17)$$

где

$$r_2 = \frac{[\text{RTiAl}_2]}{[\text{RTiAl}]} = K_2 [\text{Al}] \quad (18)$$

Расчет r_2 по $v'_{\mathcal{E}\text{A}}$ производили по (11), (14) и (18) с использованием ранее найденных величин k_1 и k_2 . Полученные значения относительных констант K / K_1 и K / K_2 приведены в табл. 2. Удовлетворительную сходимость установленных величин констант можно рассматривать как подтверждение предложенных кинетических схем и сделанных в кинетическом анализе допущений.

По усредненным значениям относительных констант были рассчитаны кривые зависимости скорости образования Ti^{III} от $[\text{Ti}]_0$, $[\text{Al}]_0$ и $[\mathcal{E}\text{A}]_0$ (рис. 12).

Механизм восстановления ТБТ в присутствии больших количеств ЭА. Так как катализитические количества ЭА существенно уменьшают действующую концентрацию ДИБАХ, вызывая появление периодов индукции и общее понижение скорости восстановления ТБТ, можно было ожидать, что существенное увеличение концентрации ЭА до $1,0\text{--}3,0$ моль/л приведет к практически полному прекращению процесса. Однако в действительности, хотя и наблюдается некоторое увеличение индукционных периодов, образование Ti^{III} протекает с заметной скоростью. Варьирование концентрации ЭА в пределах от 1,0 до 3,0 моль/л не влияет на кинетику процесса (рис. 1, б). Если к тому же учесть, что эффективность инициирования по-

лимеризации в этих условиях повышается на порядок, то все вместе взятое с несомненностью указывает на изменение механизма восстановления ТБТ.

Анализ кинетических кривых

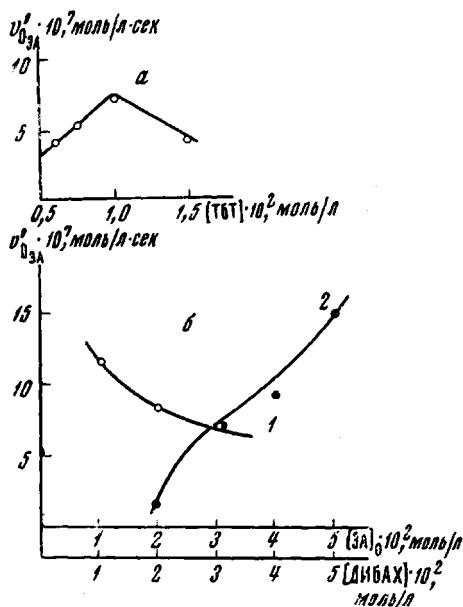


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость скорости восстановления $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
а — от концентрации $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ($[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}] = 3,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{ЭА}] = 3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л); б — от концентрации ЭА (1) и концентрации $[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$ (2), $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Растворитель — *n*-гептан, 25° . Сплошные кривые — расчетные

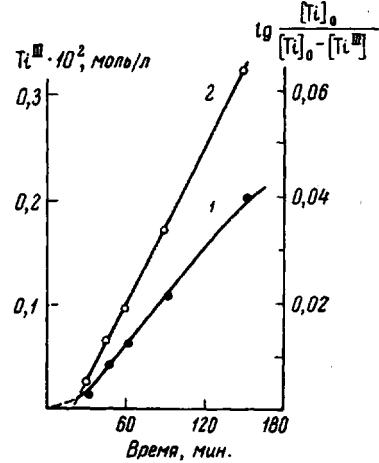


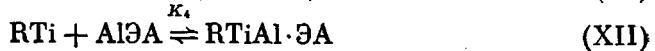
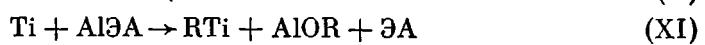
Рис. 13

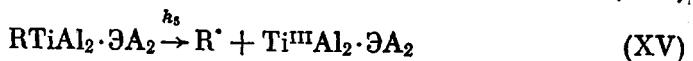
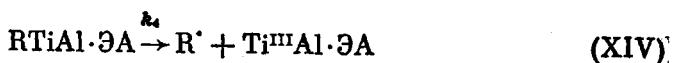
Рис. 13. Кинетика восстановления $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (1) и зависимость $\lg \frac{[Ti]_0}{([Ti]_0 - [Ti]^{\text{III}})}$ — время (2) для реакции $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ при 25° в присутствии ЭА.

Концентрации (моль/л): $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}] = 2,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{ЭА}] = 1,0$

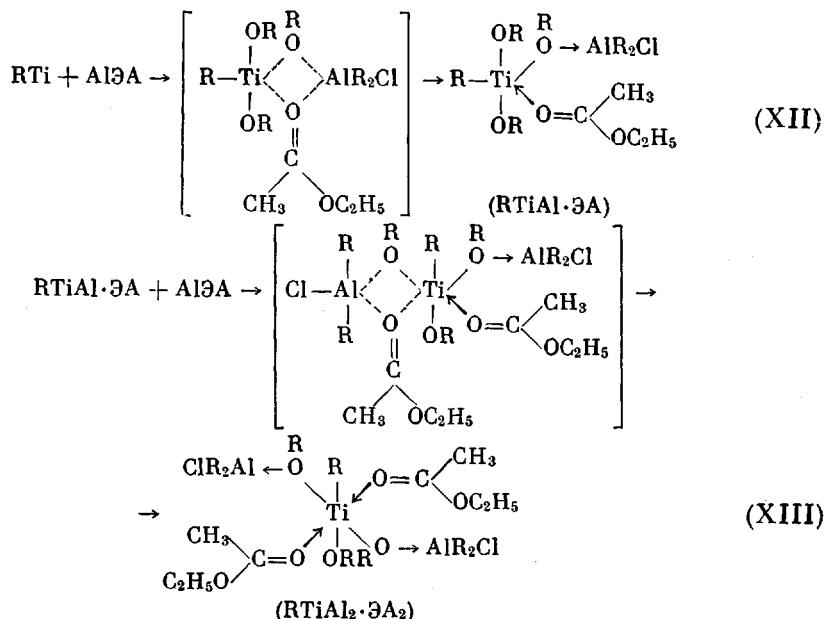
при соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 2$ показал, что скорость образования Ti^{III} , начиная с момента окончания индукционного периода, описывается уравнением первого порядка с константой скорости $1,94 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ (рис. 13).

Мономолекулярный механизм распада алкилтитановых комплексов, приводящий к образованию свободных радикалов, объясняет высокую эффективность инициирования при высоких концентрациях ЭА. Наблюдаемые кинетические зависимости могут быть приведены в соответствие со следующей схемой:

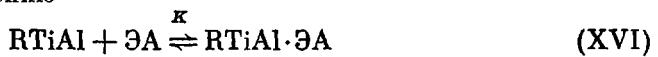




Отсутствие влияния изменения концентрации ЭА в интервале 1,0—3,0 моль/л на кинетику восстановления ТБТ объясняется тем, что в реакциях алкилирования и комплексообразования (XI) — (XIII) принимает участие не свободное алюминийорганическое соединение, а его комплекс AlEA. Образование и строение комплексов можно представить следующим образом:



По-видимому, координация алкилтитаната с ЭА ослабляет связь Ti—С и приводит к мономолекулярному дезалкилированию комплексов. Образование комплексов такого типа возможно и при более низких концентрациях ЭА, например по уравнению



Однако при малых концентрациях ЭА в реакционной смеси равновесия такого рода, по-видимому, сильно смещены влево. Поэтому при концентрациях ЭА порядка 10⁻² моль/л реакцию мономолекулярного распада обнаружить не удается, хотя не исключено, что она в какой-то мере идет, о чем свидетельствует несколько повышенное значение коэффициента эффективности α .

Так как при Al : Ti = 2 восстановление ТБТ протекает как реакция первого порядка, можно считать, что равновесие (XII) практически полностью сдвинуто в сторону образования комплекса. При соотношениях Al : Ti ≥ 3 скорость реакции возрастает. Это позволяет предполагать существенную обратимость реакции (XIII) и, следовательно, одновременное присутствие в системе комплексов RTiAl · EA и RTiAl₂ · EA₂. В этих условиях

$$v'_{EA} = k_4[RTiAl \cdot EA] + k_5[RTiAl_2 \cdot EA_2] \quad (19)$$

В начальной стадии процесса

$$[Ti]_0 = [RTiAl \cdot EA] + [RTiAl_2 \cdot EA_2] \quad (20)$$

$$[Al]_0 = [Al] + [AlEA] + 2[RTiAl \cdot EA] + 3[RTiAl_2 \cdot EA_2] \quad (21)$$

Комбинируя (20) и (21) и учитывая, что при больших концентрациях ЭА $[Al] \approx 0$, приходим к уравнению:

$$[Al]_0 - 2[Ti]_0 = [AlEA] + [RTiAl_2·EA_2] \quad (22)$$

В соответствии с равновесием (XIII)

$$[RTiAl_2·EA_2] = K_5 [RTiAl·EA] [AlEA] \quad (23)$$

Подстановка в (23) значений $[RTiAl·EA]$ и $[AlEA]$ из (20) и (21) приводит к выражению

$$\begin{aligned} [RTiAl_2EA_2] &= \frac{K_5([Al]_0 - [Ti]_0) + 1 -}{- \sqrt{[K_5([Al]_0 - [Ti]_0) + 1]^2 - 4K_5[Ti]_0([Al]_0 - 2[Ti]_0)}} \\ &\quad 2K_5 \end{aligned} \quad (24)$$

Методом подбора было установлено, что значение $K_5 = 50 \text{ л/моль}$ приводит при совместном решении (19) и (24) с использованием величины $k_4 = 1,94 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ и экспериментальных величин v'_{EA} к приблизительно постоянному значению k_5 (табл. 3).

Кривые зависимости скорости реакции образования Ti^{III} от концентраций ТБТ и ДИБАХ, рассчитанные по найденным значениям k_4 , k_5 и K_5 , показывают вполне удовлетворительную сходимость с экспериментальными значениями (рис. 14).

Существование двух разных комплексов с ЭА было подтверждено данными ЭПР о составе продуктов реакционной смеси ТБТ с ДИБАХ в ЭА. Величины g -факторов и ширина спектров при одинаковых мольных отношениях $Al : Ti$ в присутствии и в отсутствие ЭА различаются. Например, при $Al : Ti = 2$ g -факторы равны 1,97 и 1,93 соответственно; при $Al : Ti = 2$ ЭПР-спектр смеси представляет собой симметричный синглет (рис. 15, а), при $Al : Ti \geq 3$ в спектре появляются две линии (рис. 15, б). Полагая, что появление двух линий в спектре обусловлено наличием двух видов комплексов, из которых один имеет состав комплекса, образующегося при $Al : Ti = 2$, спектр можно разделить на два синглета с g -факторами 1,97 и 1,94.

Таблица 3

Значения константы k_5 для реакции восстановления ТБТ
при концентрации ЭА = 1,0 моль/л

$[Ti]_0 \cdot 10^2$ моль/л	$[Al]_0 \cdot 10^2$ моль/л	$[RTiAl_2·EA_2] \cdot 10^2$	$[RTiAl·EA] \cdot 10^2$	$v'_{EA} \cdot 10^7$, моль/л·сек	$k_5 \cdot 10^4$, сек^{-1}
1,0	3,0	0,27	0,73	3,8	0,91
1,0	4,0	0,44	0,56	6,5	1,24
1,0	5,0	0,55	0,45	7,7	1,25
0,6	3,0	0,26	0,34	3,9	1,25
0,3	3,0	0,16	0,14	2,4	1,34

$$k_5 \text{среднее} = (1,25 \pm 0,35) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}.$$

Установленный в настоящей работе переход от бимолекулярного механизма распада алкилтитановых соединений в отсутствие ЭА к мономолекулярному в его присутствии согласуется с данными Бермана и Бестиана [10], изучавшими разложение CH_3TiCl_3 в разных средах. Авторы указывают, что в диэтиловом эфире изученный титаналкил распадается мономолекулярно со значительным выходом свободных радикалов в реакционный объем. В углеводородных растворителях разложение его протекает преимущественно путем бимолекулярного диспропорционирования. Мономолеку-

лярный гомолитический распад CH_3TiCl_3 и $\text{C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$ в присутствии электроно-донорных агентов (тетрагидрофуран, ацетонитрил и дибутиловый эфир) был доказан также Дьячковским и Шиловым [11—13].

Предложенный в настоящей работе механизм взаимодействия ТБТ с ДИБАХ объясняет кинетические особенности процесса и выявляет причи-

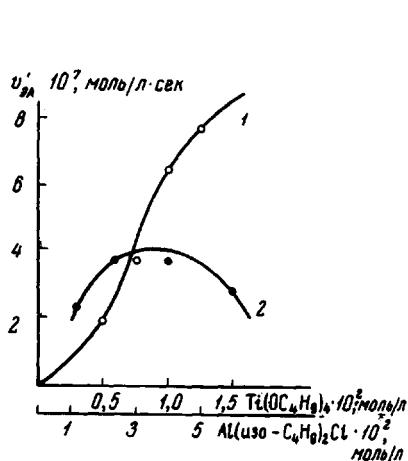


Рис. 14

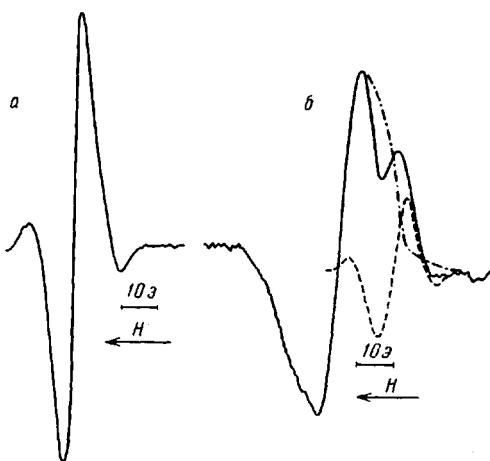


Рис. 15

Рис. 14. Зависимость скорости восстановления $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ от концентрации $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ ($[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) (1) и концентрации $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ($[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}] = 3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) (2) при $[\text{ЭА}] = 1,0$ моль/л. Растворитель *n*-гептан, 25°. Сплошные кривые — расчетные

Рис. 15 ЭПР-спектры смеси $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ с $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ в среде *n*-гептана и ЭА. Концентрации (моль/л): $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$: *a* — $2,0 \cdot 10^{-2}$; *b* — $3,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{ЭА}] = 1,0$

ны повышения эффективности инициирования полимеризации в присутствии ЭА.

Авторы выражают глубокую благодарность Э. Н. Казбекову за большую помощь в работе по определению и интерпретации спектров ЭПР.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации винилхлорида в *n*-гептане под действием комплексного катализатора $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ в присутствии этилацетата (ЭА). Показано, что ЭА существенно повышает эффективность катализатора.

2. Приведены доказательства свободнорадикальной природы механизма полимеризации.

3. Исследована кинетика процесса взаимодействия $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ с $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ в присутствии и в отсутствие ЭА и предложена кинетическая схема, объясняющая причины повышения эффективности, вызываемой ЭА.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Австр. пат., заявка 26889, 1957.
2. Англ. пат. 840910, 1960.
3. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. И. Граевский, З. С. Смолян, Г. Т. Федосеева, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 5, 1030, 1963.
4. N. Ashikari, Rev. Electr. Commun. Lab., 12, 570, 1964.
5. U. G. Giannini, S. Cesca, Chimica e industria, 44, 371, 1962.

6. Г. А. Рazuваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, Г. Л. Кутергина,
Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 658.
 7. В. В. Mazurek, A. B. Merkur'eva, Высокомолек. соед., B10, 218, 1968.
 8. Г. П. Буданова, В. В. Mazurek, Высокомолек. соед., A9, 2393, 1967.
 9. В. В. Mazurek, Г. П. Буданова, Chem. High Polymers, 24, 91, 1967.
 10. С. Beegman, A. Bestian, Angew. Chemie, 71, 618, 1959.
 11. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Ж. физ. химии, 41, 2515, 1967.
 12. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Н. Е. Хрущ, Кинетика и катализ, 8, 1230, 1967.
 13. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Н. Е. Хрущ, Кинетика и катализ, 9, 1006, 1968.
-

EFFECT OF ETHYLACETATE IN POLYMERIZATION OF VINYLCHLORIDE WITH CATALYTIC SYSTEM $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(iso-C_4H_9)_2Cl$

G. P. Budanova, V. V. Mazurek

Summary

Kinetics of vinylchloride polymerization initiated with modified catalyst $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ -ethylacetate have been studied at 25°C. The reaction proceeds on free-radical mechanism. Higher activity of the catalyst in presence of ethylacetate is related to transition from bimolecular to the monomolecular mechanism of titaniumalkyl decomposition. On the basis of the data on kinetics of the reaction between the catalyst components, the general reaction scheme of the reactions resulting in rising of free radicals has been proposed.
