

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Nelson, R. S. Jessup, D. E. Roberts, J. Res. Nat. Bur. Standards, **48**, 275, 1952.
2. О. И. Павлинов, Диссертация, 1967.
3. П. Вацлик, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
4. Мономеры, т. 1, 2, под ред. В. В. Коршака, Изд-во иностр. лит., 1951.
5. W. H. Habbart, Z. W. Knowlton, H. M. Haaffman, J. Phys. Chem., **58**, 396, 1954.
6. R. A. Penneman, L. E. Aurich, Ann. chimie, **20**, 1058, 1948.
7. G. F. Sinke, D. R. Stull, J. Phys. Chem., **62**, 397, 1958.
8. H. S. Davies, O. F. Wiedeman, Industr. and Engng Chem., **37**, 482, 1945.
9. D. R. Roberts, W. W. Walton, R. S. Jessup, J. Res. Nat. Bur. Standards, **38**, 627, 1947.
10. M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 57, 60, 1962.
11. M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto, J. Polymer Sci., **31**, 212, 1958.

УДК 547.1'13:543.422.27:537.314

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ И $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ МЕТОДАМИ ЭПР И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

**О. К. Харитонова, Р. Е. Прокофьева, В. Л. Максимов,
А. В. Стадеев, В. М. Заплетняк, Б. И. Сажин**

Гомогенная катализитическая система $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ обладает высокой активностью при полимеризации этилена [1], которая значительно превосходит активность промышленной гетерогенной системы TiCl_4 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$. Активность системы $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, однако, быстро уменьшается со временем, особенно при повышенных температурах. Такая потеря активности характерна и для ряда других гомогенных катализитических систем на основе соединений ванадия [2, 3]. Механизм образования катализически активных центров в системе $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, строение этих центров и причины потери активности не установлены. Для решения этих вопросов необходимо прежде всего выяснение природы реакций, протекающих между компонентами катализитической системы и приводящих к образованию и гибели активных центров полимеризации.

Проведенное в ряде работ [3—6] изучение реакций между компонентами катализитических систем на основе алюминийалкилов и таких соединений ванадия, как VCl_4 , VOCl_3 , $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, показало, что во всех этих системах имеет место комплексообразование и восстановление ванадия. Валентность ванадия в катализически активном комплексе окончательно не установлена. Ранее предполагалось, что активным является комплекс двухвалентного ванадия [4, 5]. Натта с сотр. [3] на основании ЭПР-измерений пришел к выводу, что активным является соединение трехвалентного ванадия типа VCl_2R , а потеря активности катализитических систем на основе соединений ванадия обусловлена термическим распадом активного комплекса с образованием неактивного соединения двухвалентного ванадия VCl_2 . О трехвалентном состоянии ванадия в активном комплексе говорят также данные Леера [6]. В приведенной этим автором схеме образования активных центров для системы VCl_4 — AlR_2Cl активному комплексу предшествует не соединение четырехвалентного ванадия, как предполагалось ранее, а трехвалентный комплекс, неактивный в полимеризации.

Цель настоящей работы — изучение реакции между компонентами катализитической системы $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и определение валентного состояния ванадия в активном комплексе методами ЭПР и электропроводности, так как изменение валентного состояния ванадия приводит к изменению его спектра ЭПР [7], а комплексообразование сопровождается изменением электропроводности системы [8].

Реакцию проводили в *н*-гептане в атмосфере аргона при 30° и мольных соотношениях компонентов Al/V от 0,5 до 30. Для измерений электропроводности использовали стеклянную ячейку с платиновыми электродами, снабженную термостатирующей рубашкой и мешалкой. Электропроводность измеряли тераомметром типа МОМ-4 с автоматической записью результатов на ленте потенциометра типа ПС1-01. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-13-01. Интенсивность спектров измеряли по отношению к линии иона Cr³⁺ в кристалле рубина, помещенном внутри резонатора радиоспектрометра. Смешивание реагирующих компонентов как при измерениях электропроводности, так и при ЭПР-измерениях производили непосредственно в измерительных ячейках.

Как видно из рис. 1, после смешивания реагирующих компонентов наблюдается резкое возрастание электропроводности по отношению к уровню, характерному для отдельных компонентов, что указывает на комплексообразование в системе. Вслед за резким возрастанием при соотношении Al/V ≤ 1 происходит относительно быстрый спад электропроводности, который сменяется более медленным ростом. При мольных соотношениях Al/V < 2 электропроводность постепенно возрастает до некоторого почти постоянного уровня, величина которого растет с увеличением мольной доли Al(C₂H₅)₂Cl до соотношения Al/V = 2. При соотношениях Al/V > 2 наблюдается максимум электропроводности, а затем спад. Достижение максимума и последующий спад электропроводности происходят тем быстрее, чем больше соотношение Al/V, т. е. чем больше избыток Al(C₂H₅)₂Cl в системе.

Рассмотренный характер кинетических кривых электропроводности свидетельствует о том, что реакция между VO(OC₂H₅)₃ и Al(C₂H₅)₂Cl в гептане является многостадийной. В области до максимального значения электропроводности продукты реакции являются растворимыми, и изменения электропроводности здесь, по-видимому, обусловлены изменением во времени концентраций комплексов, обладающих различной электропроводностью. В этой области происходит также изменение окраски раствора до желто-коричневой, возникающей после смешивания компонентов и соответствующей образованию первичного комплекса (резкое возрастание электропроводности), до красно-коричневой, отвечающей максимальному значению электропроводности. При соотношениях Al/V ≤ 2 реакция на этой стадии заканчивается. Конечным продуктом является комплекс, растворимый в *н*-гептане и устойчивый при комнатной температуре (уровень электропроводности длительное время сохраняется постоянным).

В области спада электропроводности, который наблюдается при соотношениях Al/V > 2, происходит образование нерастворимого продукта, выпадение осадка и обесцвечивание раствора. Реакция между VO(OC₂H₅)₃ и Al(C₂H₅)₂Cl при соотношениях Al/V > 2, таким образом, происходит до более глубоких степеней превращения, чем при меньших соотношениях. Конечный продукт нерастворим или мало растворим в гептане. Спад электропроводности обусловлен уменьшением концентрации растворимого комплекса.

О многостадийном характере реакции между VO(OC₂H₅)₃ и Al(C₂H₅)₂Cl в гептане говорят данные, полученные методом ЭПР, которые позволяют также судить о валентном состоянии ванадия в продуктах, получающихся на различных стадиях реакции.

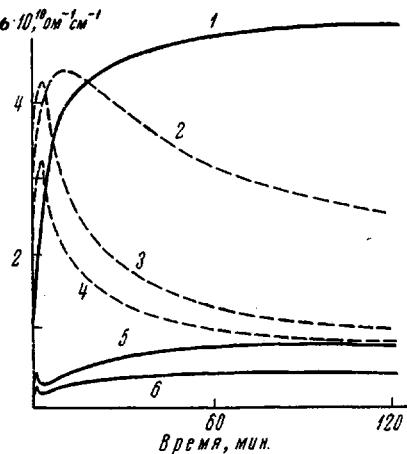


Рис. 1. Зависимость электропроводности катализитической системы VO(OC₂H₅)₃ — Al(C₂H₅)₂Cl от времени при различных соотношениях Al/V (30°, концентрация VO(OC₂H₅)₃ — 0,01 M);
1 — 2 : 1, 2 — 5 : 1, 3 — 10 : 1, 4 — 15 : 1,
5 — 1 : 1, 6 — 0,5 : 1

Исходное соединение $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, в котором ванадий пятивалентен, непарамагнитно и поэтому не дает спектра ЭПР. В работе [1] представлен спектр ЭПР, который наблюдается после смешивания компонентов в системе при соотношениях $\text{Al}/\text{V} < 2$. Он состоит из восьми линий и сохраняется в течение нескольких часов при большом избытке $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ в системе (при соотношении 0,1—0,2). При соотношении $\text{Al}/\text{V} = 1 : 2$ спектр наблюдается лишь в самом начале реакции, интенсивность его быстро падает и через несколько минут исчезает. Конечный комплекс, образующийся при соотношении $\text{Al}/\text{V} = 2$ и отвечающий максимальному уровню электропроводности, спектра ЭПР при 30° не дает. Соединение, соответствующее спектру из восьми линий, является, следовательно, промежуточным, образующимся на первой или одной из первых стадий реакции.

Поскольку ванадий может давать сигнал ЭПР лишь имея валентность ниже пяти, можно сделать вывод, что при реакции между $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в гептане происходит восстановление уже на одной из первых стадий комплексообразования. Проведенный в работе [1] спектр ЭПР, вероятно, соответствует четырехвалентному ванадию, так как спектр именно такого вида можно ожидать, исходя из спектроскопического состояния иона V^{4+} [7]. Аналогичный спектр дает ион VO^{2+} [9], в котором ванадий четырехвалентен. Быстрое исчезновение спектра ЭПР из восьми линий при соотношении $\text{Al}/\text{V} = 2$, по-видимому, свидетельствует о более глубоком восстановлении ванадия, переходе четырехвалентного ванадия в трехвалентный, спектр ЭПР которого при температуре опыта не наблюдается из-за короткого времени спин-решеточной релаксации, т. е. можно сделать вывод, что ванадий в конечном продукте, образующемся при соотношении $\text{Al}/\text{V} = 2$, находится в трехвалентном состоянии.

При соотношениях $\text{Al}/\text{V} > 2$ в системе при 30° появляется спектр ЭПР, представляющий собой одиночную линию шириной 150 э [1]. Интенсивность этой линии растет со временем до некоторой постоянной величины. Конечная интенсивность линии возрастает с увеличением соотношения Al/V . При соотношении $\text{Al}/\text{V} = 15$ почти весь ванадий в системе переходит в соединение, дающее указанный спектр ЭПР. Такой результат наблюдается и в случае, если компоненты системы смешиваются сразу, и в случае, если к растворимому конечному комплексу, полученному при соотношении $\text{Al}/\text{V} = 2$, добавляется $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Измерения после разделения осадка и растворимой части системы показали, что только осадок дает спектр ЭПР. Наблюдаемый спектр аналогичен спектру твердого VCl_2 [3] и может быть отнесен к соединению двухвалентного ванадия. Следовательно, при действии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ на комплекс трехвалентного ванадия, получающийся при соотношении $\text{Al}/\text{V} = 2$, происходит дальнейшее восстановление ванадия, переход его из трехвалентного в двухвалентное состояние.

Измерения активности системы в процессе полимеризации этилена, проведенные при 30° в работе [1], показывают, что при соотношениях $\text{Al}/\text{V} \leq 2$ система неактивна. Следовательно, неактивен и конечный комплекс трехвалентного ванадия, образующийся при соотношении $\text{Al}/\text{V} = 2$. Это согласуется с тем фактом, что указанный комплекс стабилен, в то время как активная система нестабильна и при 30° быстро теряет активность. Система при соотношениях $\text{Al}/\text{V} > 2$, в которой реакция между компонентами прошла до конца и образовалось нерастворимое соединение двухвалентного ванадия, также неактивна. По-видимому, активным центром полимеризации является промежуточное соединение, образующееся при действии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ на неактивный комплекс трехвалентного ванадия.

На рис. 2 приведено изменение электропроводности от времени в системе, полученной при соотношении $\text{Al}/\text{V} = 2$ с добавлением $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ до соотношения $\text{Al}/\text{V} = 10$, после того как электропроводность достигла стационарного уровня. После добавления $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ электропроводность

сначала резко возрастает, а затем спадает до величины, значительно меньшей исходной. Измерения активности системы в аналогичных условиях показали, что после добавления $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ неактивная система становится активной, а затем активность падает со временем.

Возрастание электропроводности, сопровождающееся изменением цвета раствора от красно-коричневого до темно-коричневого, по-видимому, вызвано образованием промежуточного комплекса, который является активным в полимеризации и имеет большую электропроводность, чем исходный неактивный комплекс трехвалентного ванадия. Активный комплекс, так же как и неактивный, не дает спектра ЭПР при 30° . Поэтому можно сделать вывод, что ванадий в активном комплексе, как и в неактивном, находится в трехвалентном состоянии, и, следовательно, образование активного комплекса при действии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ на неактивный комплекс происходит без изменения валентности ванадия.

Спад электропроводности, наблюдающийся вслед за первоначальным подъемом, вызван распадом активного комплекса из-за восстановления ванадия до двухвалентного состояния.

Увеличение электропроводности при добавлении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ к неактивному комплексу трехвалентного ванадия не зависит от количества добавленного $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, если результирующее соотношение $\text{Al}/\text{V} > 3$. Сопоставление электропроводности системы с ее активностью позволяет сделать вывод, что для образования активного комплекса требуется одна молекула $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ на одну молекулу неактивного комплекса трехвалентного ванадия.

Выводы

- Показано, что реакция между $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ протекает в несколько стадий, при этом имеет место последовательное восстановление ванадия от пятивалентного до двухвалентного состояния.

- Конечным продуктом реакции при молекулярных соотношениях $\text{Al}/\text{V} \leq 2$ является неактивный в полимеризации этилена комплекс, в котором ванадий трехвалентен и мольное отношение $\text{Al}/\text{V} = 2$.

- Активный в полимеризации этилена комплекс образуется при мольных соотношениях $\text{Al}/\text{V} > 2$ в результате взаимодействия одной молекулы неактивного комплекса и одной молекулы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Ванадий в активном комплексе, как и в неактивном, трехвалентен. Распад активного комплекса связан с восстановлением ванадия до двухвалентного состояния.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
30 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Андреева, Л. С. Варфоломеева, В. М. Заплетняк, В. Л. Максимов и др., Пласт. массы, 1970, № 5, 23.
- Von E. Jung hanus, A. G um b o l d t, G. B i e g, Makromolek. Chem., 58, 18, 1962.

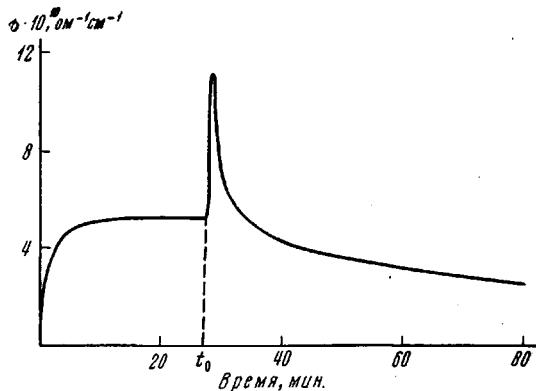


Рис. 2. Зависимость электропроводности катализитической системы $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ от времени (30° , концентрация $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 = 0,01 \text{ M}$); t_0 — момент введения добавки $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

3. G. Natta, A. Tambelli, Makromolek. Chem., 81, 161, 1965.
 4. W. L. Carrick, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6455, 1958.
 5. W. L. Carrick, A. G. Chagar, J. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5319, 1960.
 6. M. Lehr, Macromolecules, 1, 178, 1968.
 7. С. А. Альтшuler, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, 1961.
 8. С. П. Мискиджен, Успехи химии, 43, 296, 1964.
 9. S. I. Weissman, D. Baufill, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2534, 1953.
-

УДК 539.107:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ И РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ЖИДКИХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*P. A. Шляхтер, Т. П. Насонова, Н. П. Анухтина,
В. Н. Соколов*

Как известно, жидкие полисульфидные полимеры получают путем регулируемой деструкции по дисульфидным связям высокомолекулярных полимеров, синтезированных в процессе конденсации смеси алифатических ди- и тригалоидопроизводных с полисульфидом натрия. В качестве основных исходных соединений для синтеза жидких полисульфидов обычно применяют ди-(β-хлорэтил)формаль (формаль) и 1,2,3-трихлорпропан (ТХП), количество последнего меняется от 0,5 до 2 мол. % в зависимости от типа полимера [1—4]. Такие жидкие полисульфиды представляют собой разветвленные олигомеры с концевыми сульфидильными группами. Однако до последнего времени вопрос о функциональности как линейных, так и разветвленных полимеров практически еще не исследован.

Нами предпринята попытка с помощью меченых атомов, а также путем сравнения молекулярных весов определить конверсию ТХП в процессе синтеза полисульфидов, определить функциональность, оценить разветвленность полимеров, а также изучить распределение разветвленности по цепи полимера.

Исходные соединения. ТХП-С¹⁴ получали хлорированием хлористого аллила, синтезированного при реакции взаимодействия аллилового спирта С¹⁴ с соляной кислотой в присутствии хлористого цинка [5].

ТХП-С¹⁴ с удельной активностью 115 000 и 7000 *имп/сек·г* имел следующие константы: т. кип. 154—156°, n_D^{20} 1,4858, d_4^{20} 1,3940; ди(β-хлорэтил)формаль — т. кип. 94—95°/10 *м.м.*, n_D^{20} 1,4557, d_4^{20} 1,2327; полисульфид натрия — двумолярный водный раствор; бензол марки х. ч.— т. кип. 80°, n_D^{25} 1,4975, d_4^{25} 0,8730; гексан марки х. ч.— т. кип. 68°, n_D^{20} 1,3720, d_4^{20} 0,6580; изопентан — т. кип. 28°, n_D^{20} 1,3533, d_4^{20} 0,6190.

Синтез модельных образцов жидких полисульфидных полимеров осуществляли по обычной методике при поликонденсации формала или смеси формала с ТХП с полисульфидом натрия с последующим расщеплением высокомолекулярного полимера сульфидгидратом натрия в присутствии сульфита натрия [3].

Очистка полимеров. Для определения молекулярных весов полимеры подвергали очистке от возможных примесей центрифугированием бензольного раствора на ультрацентрифуге с 14 000 *г*. Полимер освобождали от бензола отгонкой последнего в вакууме и высушивали до постоянного веса. Некоторые образцы полимера осаждали изопентаном из бензольного раствора после центрифугирования и освобождали от растворителей отгонкой в вакууме.

Фракционирование полимеров осуществляли методом осадительной хроматографии без температурного градиента с применением в качестве растворителя бензола, а осадителя — гексана [6], а также методом экстракции из тонкой пленки в колонке, используя пару растворитель — осадитель: бензол — изопентан [7].

Высота хроматографических колонок 500 *м.м.*, диаметр 20 *м.м.* Насадкой служило молибденовое или кварцевое стекло с величиной частиц 0,1—0,3 *м.м.* Для фракционирования брали от 2 до 8 г полимера и отбирали 15—20 фракций полимеров. Растворители отгоняли в вакууме и фракции сушили до постоянного веса.