

УДК 541.64:547.4

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ

Т. Н. Казанская, Д. Е. Ильина, Б. А. Кренцель

Исследована полимеризация пропиленсульфида (ПС) под действием триизобутилалюминия (ТИБА). Приведены зависимости выхода полимера и его характеристической вязкости от концентрации катализатора, температуры и времени полимеризации. Процесс отвечает первому порядку по мономеру и по катализатору в интервале концентраций мономера от 1 до 4 моль/л и катализатора — от 0,02 до 0,10 моль/л. Установлено, что отсутствие полной конверсии мономера в полимер связано с протеканием параллельной реакции десульфирования.

Введение электронодонорных соединений вызывает появление индукционного периода, величина которого зависит от количества введенной добавки и от прочности комплекса, образующегося между катализатором и добавкой, а также некоторое понижение максимальной скорости процесса. Предложен катионный механизм полимеризации с промежуточным образованием сульфоневого иона.

Использование комплексных алюминийорганических катализаторов при полимеризации кислород- и серусодержащих гетероциклов приводит к образованию высокомолекулярных полимеров [1–3]. Однако механизм действия этих сложных комплексных систем еще недостаточно выяснен, поэтому изучение закономерностей полимеризации гетероциклов под влиянием алюминийалкилов в отсутствие комплексообразующих добавок позволило бы получить информацию о механизме действия комплексных катализических систем.

Настоящая работа посвящена исследованию полимеризации пропиленсульфида (ПС) под действием триизобутилалюминия (ТИБА).

Экспериментальная часть

ПС получали из пропиленкарбоната и роданида калия по методу Лутца [4]. Очистка ПС и толуола, методика полимеризации, выделение и исследование полимера описаны в [5]. Полимеризацию в дилатометрах проводили в атмосфере аргона.

ТИБА получали разгонкой в вакууме раствора технического продукта (в *n*-пентане), разбавляли его до желаемой концентрации сухим толуолом, хранили в атмосфере аргона в сосуде Шленка, откуда дозировали в ампулы или дилатометры.

Для анализа состава реакционной смеси использовали метод газожидкостной хроматографии с внутренним стандартом. Хроматограммы отгона из реакционной смеси получали на хроматографах «Цвет-4» и ЛХМ-8М, насадка — 40%-ный трикремилфосфат на сферохроме и полизтиленгликольадипат на шамоте, скорость газоносителя 40 мл/мин, внутренний стандарт — *n*-пентан.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, *a*, повышение концентрации катализатора от 0,02 до 0,18 моль/л приводит к увеличению выхода полипропиленсульфида (ППС) до 70%, дальнейшее повышение концентрации катализатора сопровождается понижением выхода полимера, что связано с увеличением

доля низкомолекулярных олигомеров, растворимых в метаноле. (На рисунке приведены данные для полимера относительно высокого молекулярного веса, нерастворимого в метаноле. После отгона растворителя и метанола из маточника получали жидкое масло, ИК-спектр которого совпадает с описанным в литературе спектром ППС [6].) То, что изменения условия проведения полимеризации, мы никогда не получаем полной конверсии мономера в полимер, позволило нам предположить, что в системе, наряду с полимеризацией, могут протекать параллельные реакции, либо процесс

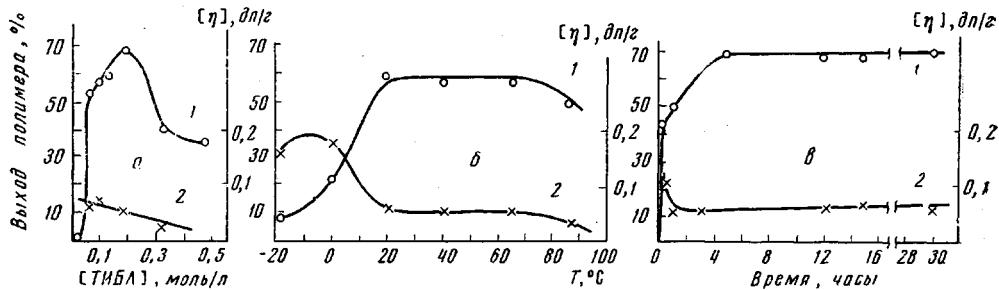


Рис. 1. Зависимость выхода (1) и характеристической вязкости (2) ППС от концентрации катализатора (а), температуры (б) и времени полимеризации (в).

Время полимеризации 30 час. (а, б), температура 65° (а, в), $[ТИБА] = 0,12$ моль/л (б, в), $[ПС] = 3,17$ моль/л, растворитель — толуол

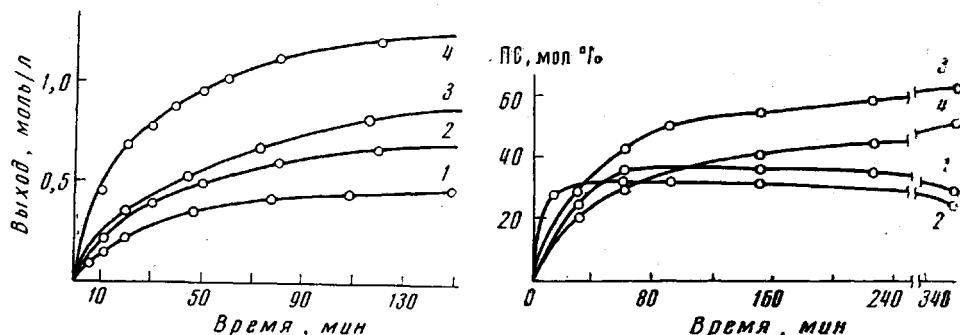


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ПС под действием ТИБА, 65° , растворитель — толуол; $[ТИБА] = 0,03$ моль/л, $[ПС] = 1,2$ (1), 1,9 (2), 2,3 (3), 3,0 моль/л (4)

Рис. 3. Зависимость количества выделившегося пропилен (1, 2) и образовавшегося ППС (3, 4) от времени проведения реакции

$[ПС] = 3,17$ моль/л, растворитель — толуол, 65° , $[ТИБА] = 0,10$ (1, 3) и $0,21$ моль/л (2, 4)

полимеризации является равновесным. Для выяснения причин этого явления были исследованы кинетические закономерности полимеризации ПС и состав реакционной среды во времени.

На рис. 2 представлены типичные кинетические кривые полимеризации ПС, полученные дилатометрическим методом. Процесс начинается без индукционного периода с большой скоростью, затем через 15–20 мин. скорость полимеризации заметно понижается и процесс заканчивается до достижения полной конверсии мономера в полимер. Добавление новой порции катализатора в систему после прекращения процесса полимеризации не приводило к возобновлению процесса, тогда как введение новой порции мономера вызывало возобновление процесса полимеризации. Таким образом, кинетические данные не позволяют сделать однозначный вывод о процессах, протекающих в системе.

Исследование состава реакционной смеси во времени хроматографическим методом показало, что в рассматриваемой системе одновременно про-

текают реакции полимеризации ПС и его десульфирования. На хроматограммах отгона наблюдались пики, относящиеся к пропилену, изобутилену, мономеру и растворителю. Зависимость количества выделившегося пропилена и образовавшегося одновременно ППС от времени при различных концентрациях ТИБА приведена на рис. 3. Некоторое понижение количества пропилена при достаточно длительной выдержке может быть объяснено частичным вхождением пропилена в алкильную группу катализатора, что подтверждается появлением нового пика малой площади на хроматограмме отгона из реакционной смеси после обработки ее метанолом для разложения катализатора.

Нужно отметить, что данные элементного анализа ППС показывают, что содержание серы в нем превышает расчетное (найдено 47–51 %, вычислено для C_3H_6S 43,2 %). Это может быть связано с тем, что выделяющаяся при десульфировании сера может оставаться в полимере в виде свободной серы, не отмывающейся при переосаждении, или же она может входить в полимерную цепь с образованием ди- и полисульфидных связей. В УФ-спектрах полимеров отсутствуют максимумы при 280–285 и 310–335 нм, обусловленные наличием полисульфидных связей и серы, связанной с полимером, в то же время наблюдается плечо при 250–255 нм с коэффициентом экстинкции $\epsilon_{255}=355$, вызванное наличием связей $-S-S-$, причем величина ϵ_{255} согласуется с рассчитанной для звена $(C_3H_6S_2)$ [7]. В ИК-спектре ППС наблюдалась две полосы поглощения при 450 и 480 см^{-1} , характерные для валентных колебаний дисульфидных связей.

Рис. 4. Влияние добавок ЭД на полимеризацию ПС:

1 — без добавок, 2–4, 6 — с добавкой 0,06; 0,12; 1 и 2 моль/л ДЭ соответственно; 5 — 0,06 моль/л ТГФ; $[ПС] = 1,9 \text{ моль/л}$, $[ТИБА] = 0,12 \text{ моль/л}$, растворитель — толуол, 65°

жание серы в нем превышает расчетное (найдено 47–51 %, вычислено для C_3H_6S 43,2 %). Это может быть связано с тем, что выделяющаяся при десульфировании сера может оставаться в полимере в виде свободной серы, не отмывающейся при переосаждении, или же она может входить в полимерную цепь с образованием ди- и полисульфидных связей. В УФ-спектрах полимеров отсутствуют максимумы при 280–285 и 310–335 нм, обусловленные наличием полисульфидных связей и серы, связанной с полимером, в то же время наблюдается плечо при 250–255 нм с коэффициентом экстинкции $\epsilon_{255}=355$, вызванное наличием связей $-S-S-$, причем величина ϵ_{255} согласуется с рассчитанной для звена $(C_3H_6S_2)$ [7]. В ИК-спектре ППС наблюдалась две полосы поглощения при 450 и 480 см^{-1} , характерные для валентных колебаний дисульфидных связей.

Было установлено, что процесс полимеризации отвечает первому порядку по мономеру и по катализатору для концентраций ТИБА от 0,02 до 0,10 моль/л. Однако дальнейшее повышение концентрации катализатора приводит к понижению начальных скоростей процесса полимеризации. По нашему мнению, это связано с увеличением скорости выделения пропилена (рис. 3), и мы не можем наблюдать истинный начальный период реакции полимеризации, так как при больших концентрациях катализатора замедление процесса полимеризации наступает очень быстро. Кроме того, резко падает концентрация ПС за счет его участия одновременно в реакциях полимеризации и десульфирования. Возможно также, что продукты десульфирования понижают активность катализатора. Для проверки этого предположения была проведена полимеризация в присутствии пропилена. В этом случае, наряду со снижением максимальной скорости процесса, наблюдается появление индукционного периода, что свидетельствует о понижении скорости инициирования в этих условиях.

Так как пропилен является слабым электронодонорным соединением (ЭД), было интересно выяснить влияние ЭД на процесс полимеризации ПС: проведена полимеризация в присутствии таких ЭД, как диэтиловый эфир (ДЭ), ТГФ и диоксан. Как можно видеть из рис. 4, увеличение концентрации ЭД приводит к увеличению индукционного периода и некоторому понижению максимальной скорости процесса. (Кинетическая кривая полимеризации ПС в присутствии 0,12 моль/л пропилена при тех же исходных концентрациях мономера и катализатора совпадает с кривой 3,

относящейся к полимеризации ПС в присутствии 0,12 моль/л ДЭ.) Различия в прохождении процесса полимеризации в присутствии и в отсутствие ЭД, вероятно, объясняются образованием комплекса между ЭД и ТИБА, который обладает меньшей каталитической активностью в реакции полимеризации и в то же время, по данным хроматографии, резко понижает скорость десульфирования. Мономер постепенно вытесняет ЭД из этого комплекса с последующим обычным развитием процесса, ЭД остается химически неизменным.

Природа вводимого ЭД, сказывающаяся на прочности образующегося комплекса, оказывает существенное влияние на величину индукционного периода. Так, замена ДЭ на ТГФ при соотношении ТИБА:ЭД = 2:1 практически в пять раз увеличивает продолжительность индукционного периода, а увеличение этого соотношения до 1:4 приводит уже к полному подавлению полимеризации. Замена ДЭ диоксаном приводит к таким же результатам.

Таким образом, хотя полученные нами данные и не позволяют полностью раскрыть механизм полимеризации, но на их основании можно предполагать, что полимеризация ПС в присутствии ТИБА протекает по катионному механизму с промежуточным образованием сульфониевого иона; кроме того, процесс полимеризации осложняется побочной реакцией десульфирования ПС.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
31 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Kambara, A. Takahashi, Makromolek. Chem., 63, 89, 1963.
2. Y. Ishii, M. Obaga, Y. Fusita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 616, 1964.
3. Н. А. Борисова, Т. Н. Казанская, Д. Е. Ильина и Б. А. Кренцель, Авт. свид. 242382, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 15.
4. S. Searels, H. R. Hays, E. F. Lutz, J. Organ. Chem., 22, 2832, 1962.
5. Т. Н. Казанская, Д. Е. Ильина, Г. П. Карпачева и Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., Б13, 132, 1971.
6. P. S. Nevin, E. M. Pearce, J. Polymer Sci., B3, 487, 1965.
7. A. D. Aliev, B. A. Krentsel, G. M. Mamediarov, I. P. Solomatina, E. P. Turina, Europ. Polymer J., 7, 1721, 1971.