

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
ЭТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИДА**

**Санголов Ю. А., Нелькенбаум Ю. Я., Ишмуратова Н. М.,
Минскер К. С.**

В литературе отсутствует единая точка зрения на роль соединений серы H_2S , RSH , R_2S в катионной полимеризации олефинов, в частности изобутилена. Наиболее распространено мнение, что соединения двухвалентной серы являются сильными ингибиторами или катализитическими ядами [1, 2]. Наряду с этим в работе [3] утверждается, что H_2S и некоторые меркаптаны образуют с $AlCl_3$ эффективные в полимеризации изобутилена системы, причем максимум активности соответствует эквимольному соотношению компонент. Электрофильные свойства комплексов $AlCl_3$ с H_2S и RSH , которым приписано строение $H^+[AlCl_3SH]^-$ и $H^+[AlCl_3SR]^-$, проявляются также в реакции присоединения соединений серы к олефинам (дизобутилен) [4]. В этой связи представлялось интересным расширить и углубить имеющиеся знания о роли соединений серы в электрофильных системах.

В настоящей работе изучено влияние серосодержащих соединений H_nSR_{2-n} , где R — алкил, а $n=0-2$, на полимеризацию изобутилена и олигомеризацию ряда олефинов под влиянием $C_2H_5AlCl_2$ и получены некоторые количественные данные, характеризующие эти процессы.

Методики проведения полимеризации изобутилена, очистки и осушки используемых веществ и анализа полизобутилена (ПИБ) приведены в работе [5]. H_2S , трет.- C_4H_9SH и $(iso-C_3H_7)_2S$ использовали в виде растворов в гептане с концентрацией $6,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. За скорость реакции следили по тепловыделению (температуру реакционной массы измеряли чувствительной термопарой вблизи точки ввода катализатора). В специальных опытах установлена пропорциональность скорости подъема температуры начальной концентрации мономера и катализатора. Расчет числа активных центров систем n проводили экстраполяцией зависимости скорости полимеризации изобутилена от содержания соединения серы к нулевому значению.

Константы отравления катализатора k_{otr} и передачи цепи k_n добавками соединений серы рассчитывали согласно работе [6] как тангенсы угла наклона прямых к оси абсцисс в координатах $Q_0/Q - [S]$ и $\bar{M}_v/\bar{M}_v - [S]$ соответственно, где Q_0 и Q — выход ПИБ (2) в отсутствие и в присутствии добавки, \bar{M}_{v_0} и \bar{M}_v — молекулярные массы ПИБ, $[S]$ — концентрация серосодержащего соединения, моль/л. Обработка этих зависимостей методом наименьших квадратов показала, что относительная погрешность ϵ результата измерений, рассчитанная по формуле

$$\epsilon = t_{am} \frac{\Delta S_{am}}{A} \cdot 100\%,$$

где t_{am} — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 и заданного числа измерений m , ΔS_{am} — средняя квадратичная ошибка значений результата из серии m -измерений, A — среднее значение величины k_{otr} или k_n из m -измерений) составляет $\sim 10-11$ отн. %.

Относительная ошибка аппроксимации (при определении числа активных центров полимеризации n), рассчитанная методом наименьших квадратов, составляет ~ 20 отн. %.

Методика теломеризации H_2S и RSH с олефинами описана в работе [7].

На рис. 1 и 2 приведены данные, характеризующие полимеризацию изобутилена в присутствии $C_2H_5AlCl_2$ и добавок соединений серы при различных способах их введения. Все выбранные соединения серы (H_2S , трет.-бутилмеркаптан, дизопропилсульфид) вызывают резкое понижение скорости полимеризации изобутилена и выхода ПИБ даже при мольном соотношении $S : Al \ll 1$. Добавки H_2S уменьшают и молекулярную массу ПИБ \bar{M}_v (рис. 1, кривые 8, 9). При использовании трет.- C_4H_9SH и $(iso-C_3H_7)_2S$ значения \bar{M}_v ПИБ остаются практически неизменными (рис. 1, кривые 10—13). Интересно отметить, что эффект ингибирования полиме-

ризации изобутилена и уменьшения значения \bar{M}_v наблюдается независимо от способа введения соединений серы — непосредственно в реакционную массу с растворителем или в виде предварительно выдержанного с $C_2H_5AlCl_2$ раствора — однако по абсолютной величине он ниже в последнем случае.

Действие соединений серы на полимеризацию изобутилена в присутствии $C_2H_5AlCl_2$ можно свести к трем случаям: 1) необратимому обрыву

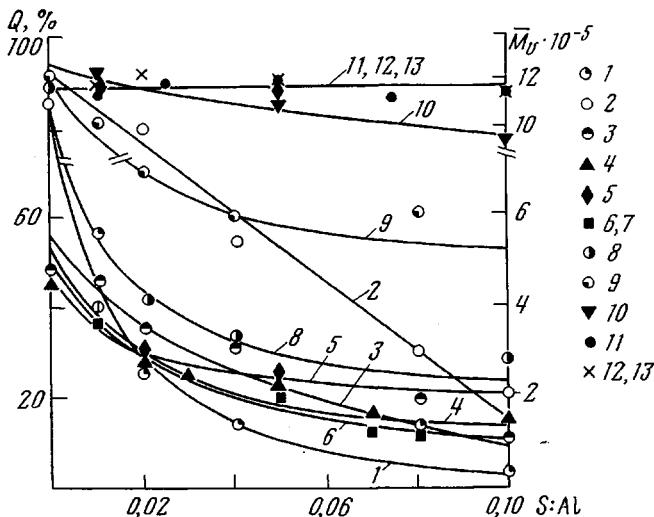


Рис. 1. Зависимость выхода Q (1–7) и молекулярной массы полизобутилена \bar{M}_v (8–13) от мольного соотношения $S : Al$:

1, 2, 3, 8, 9 — H_2S (1, 2, 8, 9 — $[Al] = 1,17 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 4, 5, 10, 11 — трет.- C_4H_9SH ; 6, 7, 12, 13 — $(изо-C_3H_7)_2S$; кривые 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 13 получены для системы, выдержанной при -30° 30 мин. в отсутствие изобутилена. Здесь и на рис. 2 и 3 $[Al] = 5,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[изо-C_3H_7] = 1,5$ моль/л, гептан, -78° , 15 мин.

цепи, 2) передаче цепи, 3) уменьшению числа n . Для выяснения соотношения между указанными реакциями исследованы зависимости $Q_0/Q - [S]$ и $Q\bar{M}_v/Q_0\bar{M}_v - [S]$, где Q_0 и \bar{M}_v — выход и молекулярная масса ПИБ, полученного в отсутствие добавок соединений серы, а Q и \bar{M}_v — в присутствии их [6] (рис. 3).

Рассчитанные значения $k_{отр}$ и k_n представлены в таблице.

Как видно из таблицы, для всех систем без выдержки $k_{отр} > k_n$, причем для трет.- C_4H_9SH и $(изо-C_3H_7)_2S$ значения k_n равняются нулю. Из зависимости относительного числа полимерных цепей $A = Q \cdot \bar{M}_v / Q_0 \cdot \bar{M}_v$ от концентрации добавок (рис. 3) следует, что их количество резко уменьшает-

Значения $k_{отр}$ и k_n при полимеризации изобутилена в зависимости от природы добавок к $C_2H_5AlCl_2$ и условий формирования катализитической системы ($[C_4H_8] = 1,5$ моль/л, $[Al] = 5,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л, гептан, -78° , 15 мин.)

Добавка	Условия формирования катализитической системы	$k_{отр} \cdot 10^{-4}$	$k_n \cdot 10^{-4}$
H_2S	Без выдержки	2,14	0,37
	Выдержка 30 мин. при -78°	0,22	0,05
трет. C_4H_9SH	Без выдержки	0,61	0
	Выдержка 30 мин. при -78°	0,23	0,04
$(изо-C_3H_7)_2S$	Без выдержки	0,26	0
	Выдержка 30 мин. при -78°	0,25	0

ся. По величине ингибирующего действия серосодержащие соединения располагаются в ряд $(изо-C_3H_7)_2S > \text{трет.-}C_4H_9SH > H_2S$, совпадающий с рядом изменения донорной способности атома серы [2, 4]. Поскольку ингибирующее действие соединений серы проявляется при соотношении $S : Al \ll 1$ и сопровождается понижением числа полимерных цепей, можно предположить, что ответственной за полимеризацию является лишь небольшая часть катализатора.

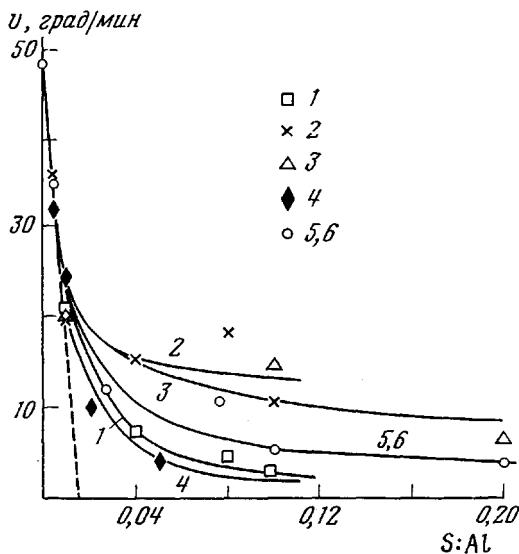


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (скорости подъема температуры в реакторе в начальный момент времени) от соотношения $S : Al$:

1, 2 — H_2S ; 3, 4 — трет.- C_4H_9SH ; 5, 6 — $(изо-C_3H_7)_2S$.
Кривые 2, 4, 5 получены для системы, выдержанной, как и на рис. 1

Рассчитанное в этом случае число n (рис. 2) составляет $1,5 \pm 0,3$ мол. % от исходной концентрации $C_2H_5AlCl_2$, что совпадает по порядку величины с концентрацией активных центров для полимеризации стирола, определенной по методу ингибиравания процесса 2-бромтиофеном [8].

Заслуживает внимания тот факт, что выдержка $C_2H_5AlCl_2$ с соединениями серы несколько уменьшает значения $k_{\text{отр}}$ (ингибирующий эффект выражен слабее, чем для систем *in situ*) и делает их приблизительно одинаковыми для всех серосодержащих соединений (таблица). В связи с этим изучено взаимодействие сероводорода и тиоспирта с $C_2H_5AlCl_2$ в разбавленных ($\sim 0,3$ моль/л) растворах в гептане при 20° . В этих условиях образуются комплексы в растворе (смещение $\Delta\nu_{S-H}$ в низкочастотную область ИК-спектра составляет $\sim 160-180\text{ см}^{-1}$) и окрашенные осадки, содержащие, согласно элементному анализу, хлор и алюминий в отношении 2 : 1. Ни раствор, ни осадок не инициировали полимеризацию изобутилена и, следовательно, ингибиование процесса действительно связано с образованием неактивных продуктов взаимодействия $C_2H_5AlCl_2$ и соединений серы.

Данные по ингибирующей роли серосодержащих соединений в полимеризации изобутилена согласуются с результатами по теломеризации олефинов с H_2S и RSH , катализируемой этиалюминийдихлоридом. Так как низкотемпературное присоединение сероводорода и тиоспиртов к олефинам не имеет места [2], реакции теломеризации изучали при 20° . Найдено, что при пропускании H_2S со скоростью 0,3 л/мин в течение 2 час. че-

рез растворы $C_2H_5AlCl_2$ в олефинах (дизобутилен, триизобутилен, тетрамеры пропилена и др.) при их мольном отношении 0,03 : 1 образуются равномольные теломеры (высшие меркаптаны) с выходом до 90% [9]. При использовании тех же олефинов и различных RSH (R трет.- C_4H_9 , $C_6H_5CH_2$ и др.) теломеризация в аналогичных условиях не протекала. Синтез теломеров RSH и олефинов, т. е. сульфидов, удалось осуществить только с ~30%-ным выходом при мольном соотношении компонент $C_2H_5AlCl_2$: оле-

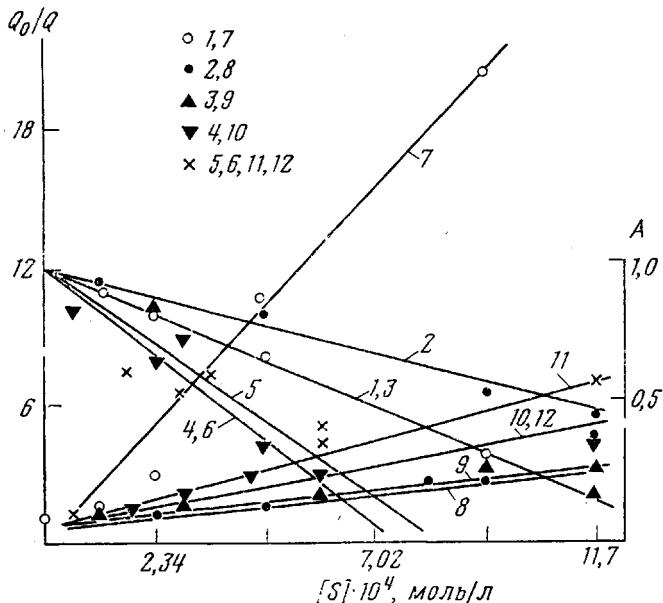


Рис. 3. Зависимость относительных числа полимерных цепей A (1–6) и выхода полизобутилена Q_0/Q (7–12) от содержания серы:

1, 2, 7, 8 — H_2S ; 3, 5, 9, 11 — трет.- C_4H_9SH ; 4, 6, 10, 12 — (*изо*- C_3H_7)₂S. Прямые 2, 3, 6, 8, 9, 12 получены для системы, выдержанной, как и на рис. 1

фин : $RSH = 1 : 1 : 1$. Другими словами, синтез теломеров из RSH и олефинов имеет менее выраженную каталитическую природу по сравнению с аналогичной реакцией между H_2S и олефином. Это свидетельствует о более сильном отравляющем влиянии сульфидов в ряду соединений серы на алюминийорганический катализатор, что отмечено и при изучении полимеризации изобутилена (таблица).

Таким образом, H_2S , трет.- C_4H_9SH и (*изо*- C_3H_7)₂S в небольших концентрациях вызывают сильное ингибирование полимеризации изобутилена в присутствии $C_2H_5AlCl_2$ за счет отравления катализатора. Этот вывод подтвердился при изучении теломеризации олефинов с указанными соединениями серы под действием $C_2H_5AlCl_2$.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Гютербок, Полизобутилен и сополимеры изобутилена, Гостоптехиздат, 1962.
- А. В. Машкина, Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы, «Наука», 1977.
- L. Ambroz, Z. Zlamal, J. Polymer Sci., 30, 381, 1968.
- M. E. Мазаев, М. А. Коршунов, Ж. общ. химии, 42, 489, 1972.
- Ю. А. Сангалов, О. А. Пономарев, Ю. Я. Нелькенбаум, В. Г. Романко, В. Д. Петрова, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., A20, 1331, 1978.
- J. P. Kennedy, R. G. Squires, J. Macromolec. Sci., A1, 831, 1967.
- М. А. Коршунов, В. А. Бухарева, А. М. Кугин, А. А. Чернов, Авт. свид. 159837, 1963; Бюлл. изобретений, 1964, № 2.
- T. Higashimura, H. Kusano, T. Masuda, S. Okamuro, J. Polymer Sci., B9, 463, 1971.
- М. А. Коршунов, В. Е. Мазаев, Р. Н. Шишкова, А. С. Леонтьев, В. П. Васильев, Н. Г. Кох, Авт. свид. 518489, 1974; Бюлл. изобретений, 1976, № 23.