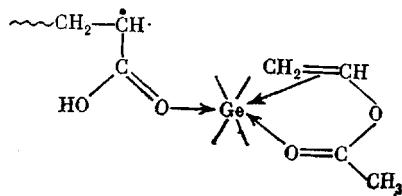


как  $\text{GeCl}_4$  вызывает существенное изменение лишь величин  $r_2$ , наибольшее значение имеет, очевидно, образование комплекса с участием радикала роста АК



В этом комплексе электрофильность радикала роста АК возрастает из-за оттягивания электронной плотности на  $\text{GeCl}_4$ , в то же время нуклеофильный характер двойной связи ВА ( $e=-0,22$ ) сохраняется из-за отсутствия сопряжения с карбонильной группой.

Таким образом, разность в полярностях реакционных центров реагентов в комплексе существенно возрастает, что и создает предпосылки для возникновения эффекта чередования.

В заключение следует подчеркнуть, что существенные изменения в составе сополимера АК с ВА в присутствии  $\text{GeCl}_4$  не связаны со сколько-нибудь заметным изменением его молекулярной массы, как следует из рис. 4.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Славницкая Н. Н., Хватова Н. Л., Кашаева В. Н. О некоторых возможностях радикальной сополимеризации.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1444.
2. Семчиков Ю. Д., Рябов А. В., Смирнова Л. А., Егорочкин А. Н., Сухова Т. Е., Кузнецов В. А., Лаптев А. Ю. О влиянии на состав сополимеров катализитических количеств тиоспиртов.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 327.
3. Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Семчиков Ю. Д., Модева Ш. Н., Егорочкин А. Н., Калинина Г. С., Лютин Е. Г. Влияние соединений кремния, германия и олова на сополимеризацию непредельных кислот.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2446.
4. Bourdais J. Reactivité de l'acide acrylique dans les copolymerisations.— Bull. Chim. France, 1955, № 4, p. 485.
5. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. Ц., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, 320 с.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
16.VII.1980

УДК 541(64+24+49)

#### О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Кабанов В. А., Попов В. Г., Сметаник В. И.,  
Калинина Л. П.*

В работах [1, 2] описаны катализаторы, представляющие собой в рабочем состоянии проницаемые для реагентов и продуктов реакции макроскопические полимерные гелеобразные частицы, в объеме которых иммобилизованы металлокомплексные катализитические системы (ГКС). Показано, в частности, что полимеризация этилена внутри частиц ГКС в течение длительного времени протекает практически с постоянной скоростью. Катализитические системы сохраняют стабильность при существен-

но более высоких температурах, чем соответствующие неиммобилизованные катализаторы.

В настоящем сообщении представлены некоторые результаты исследования молекулярно-массовых характеристик ПЭ и ПП, полученных на ГКС.

Синтез ГКС и полимеризацию осуществляли согласно методикам [2]. ММР полимеров исследовали методом гель-хроматографии на приборе «Waters Associates-200» с использованием комбинации колонок с насадкой стирогеля (35–70, 3·10<sup>3</sup>, 5·10<sup>3</sup>–1,5·10<sup>4</sup>, 1,5·10<sup>4</sup>–7·10<sup>4</sup> нм (рабочий поток); 8–10, 5·10<sup>2</sup>–1,5·10<sup>3</sup>, 5·10<sup>3</sup>–1,5·10<sup>4</sup>, 1,5·10<sup>4</sup>–7·10<sup>4</sup> нм (сравнительный поток)) при 135°, концентрации полимера 0,14%.

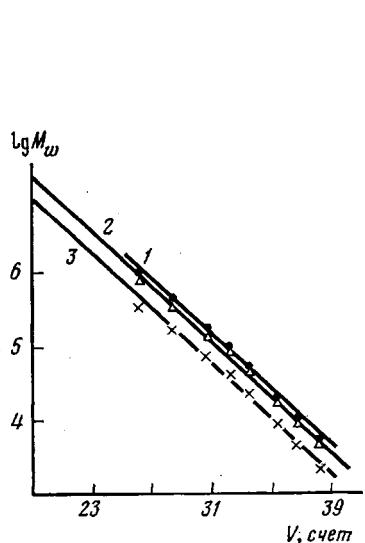


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\lg \bar{M}_w$  от элюционного объема: 1 – ПС (построена по экспериментальным данным); 2, 3 – ПП и ПЭ соответственно (построены по расчетным данным)

Рис. 2. Гель-хроматограммы ПЭ в зависимости от природы катализатора (*a*, *б*, *в*) и от продолжительности полимеризации (*г*): *a*: 1 – образец 2, 2 – 3 и 3 – 14; *б*: 1 – 4,5; 2 – 22; 3 – 7,5 и 4 – 18 ч (с периодической подачей этилена); 1, 2 – катализатор  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  –  $AlR_2Cl$ , растворитель дихлорэтан,  $[Ti]=1,02 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $Al:Ti=8$ , 0,3 МПа, 20°; 3, 4 – катализатор СКЭПТ – ПВП (10) –  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ , растворитель гептан [ $\text{ГКС}=22$  г/л,  $Al/Ti=70$ , 03 МПа, 30°; *в*: 1 – образец 2, 2 – 6, 3 – СКЭПТ – ПВП –  $VCl_4$  –  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  ( $V:Ti=1:15$ ); растворитель гептан, сокатализатор  $AlR_2Cl$ ,  $Al:Ti=20$ , 03 МПа; 6,5 ч; 30°; *г*: 1 – образец, 10, 2 – 11, 3 – 10 и 11 (1:1); 4 МПа; 25 ч; 190°

в *o*-дихлорбензоле, скорости потока 1 мл/мин, количество пробы 1–5 мл<sup>1</sup>. Для построения калибровочных кривых (рис. 1) использовали образцы ПС узкого распределения указанной выше фирмы и уравнения [3]

$$\lg \bar{M}_w^{\text{ПЭ}} = -0,329 + 0,99 \lg \bar{M}_w^{\text{ПС}}$$

$$\lg \bar{M}_w^{\text{ПП}} = 0,0496 + 0,975 \lg \bar{M}_w^{\text{ПС}}$$

Характеристическую вязкость полимеров определяли в декалине при 135°, а соответствующую ей молекулярную массу рассчитывали по формуле [4]:  $[\eta] = 3,34 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,74}$ .

В табл. 1 приведены результаты испытания полученных ГКС в полимеризации этилена и пропилена и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров, рассчитанные из гель-хроматограмм. Здесь

<sup>1</sup> Гель-хроматограммы были получены в лаборатории Московского нефтеперерабатывающего завода.

Таблица 1

ММР полимеров, полученных на гель-иммобилизованных и неиммобилизованных катализаторах в *n*-гептане, сокатализатор  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ,  $[\text{ГКС}] = 22 \text{ г/л}$

| Образец, № | Катализатор  | Содержание переходного металла, вес. % | Al/Me | Мономер  | Условия полимеризации |               |          | Стационарная производительность, г ПЭ/г Me·ч | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
|------------|--|--|-------|----------|-----------------------|---------------|----------|--|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
|            |  |  |       |          | T°                    | давление, МПа | время, ч |  |                           |                           |                       |
| 1          | $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{Py}$ (гетерогенный)   | —                                      | 15,0  | Этилен   | 20                    | 0,2           | 2,5      | —  | 874,0                     | 143,5                     | 6,10                  |
| 2          | СКЭПТ — ПВП (10) — $\text{VCl}_4$  | 1,20                                   | 15,0  | »        | 20                    | 0,3           | 5,3      | 410  | 112,6 *** *               | 46,1                      | 2,45                  |
| 3          | ПБ — $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  | 5,10                                   | 70,0  | »        | 20                    | 0,3           | 9,0      | 490  | 78,5                      | 28,1                      | 2,79                  |
| 4          | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ (гомогенный)                                     | —                                      | 70,0  | »        | 30                    | 0,3           | 5,5      | —  | 210,0                     | 75,1                      | 2,80                  |
| 5          | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ (гомогенный) *                                   | —                                      | 70,0  | »        | 30                    | 0,2           | 1,0      | —  | 301,3 *** **              | 88,2                      | 3,41                  |
| 6          | СКЭПТ — ПВП (10) — $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$                               | 0,90                                   | 70,0  | »        | 30                    | 0,3           | 7,5      | 27   | 375,5                     | 95,1                      | 3,95                  |
| 7          | СКЭПТ — ПВП (10) — $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ **                            | 0,90                                   | 70,0  | »        | 30                    | 0,3           | 18,0     | 27   | 363,8                     | 86,8                      | 4,20                  |
| 8          | $\text{TiCl}_4 \cdot n\text{Py}$ (гетерогенный)  | —                                      | 10,0  | »        | 40                    | 1,1           | 5,0      | —  | 521,7                     | 87,2                      | 5,98                  |
| 9          | СКЭПТ — ПВП (10) — $\text{TiCl}_4$   | 1,10                                   | 10,0  | »        | 40                    | 1,1           | 5,0      | 45   | 580,5                     | 197,0                     | 2,95                  |
| 10         | СКЭПТ — ПАС (15) — $\text{AlR}_3$ — $\text{TiCl}_4$                                      | 1,70                                   | 10,0  | »        | 190                   | 4,0           | 25,0     | 175  | 21,7                      | 12,6                      | 1,70                  |
| 11         | СКЭПТ — ПБ — ПМАК (10) — $\text{RMgBr}$ — $\text{TiCl}_4$                                | 1,80                                   | 10,0  | »        | 190                   | 3,0           | 70,0     | 510  | 153,6                     | 64,8                      | 2,37                  |
| 12         | СКЭПТ — ПБ — ПМАК (10) — $\text{RMgBr}$ — $\text{TiCl}_4$ , сокатализатор $\text{AlR}_3$ | 1,80                                   | 10,0  | »        | 160                   | 1,1           | 7,5      | 480  | 310,5                     | 117,0                     | 2,65                  |
| 13         | $3\text{TiCl}_3 - \text{AlCl}_3$ (гетерогенный)  | —                                      | 3,3   | Пропилен | 70                    | 3,1           | 2,5      | —  | 605,5                     | 148,0                     | 4,10                  |
| 14         | СКЭПТ — ПБ (13) — ПВП (8) — $\text{TiCl}_4$  | 0,85                                   | 5,0   | »        | 40                    | 0,7           | 3,0      | 210  | 95,5                      | 33,0                      | 2,90                  |

\* Полимеризацию проводили в толуоле.

\*\* Опыт проводили с периодической подачей этилена всего в течение 42 ч.

\*\*\*  $M_p$ , измеренная нами, равна 95 500.

\*\*\*\*  $M_p$ , рассчитанная по формуле Генри [4], равна 275 500.

Примечание. СКЭПТ — синтетический этилен-пропиленовый каучук, ПВП — поливинилпиридин, ПБ — 1,2-полибутадиен, ПАС — полиаллиловый спирт, ПМАК — полиметакриловая кислота. Цифра в скобках указывает содержание привитого полимера в носителе, вес. %.

же для сравнения приведены аналогичные данные для неиммобилизованных катализаторов, испытанных в условиях наших экспериментов. Все приведенные ГКС характеризуются стационарной производительностью. ММР полимеров, полученных на них, как видно из табл. 1 и рис. 2, а как в нестационарном режиме полимеризации (при температурах ниже т. пл. ПЭ), когда образующийся ПЭ остается в гранулах катализатора, так и в стационарном (при температуре выше т. пл. ПЭ), когда ПЭ экстрагируется растворителем, унимодальны с коэффициентом полидисперсности,

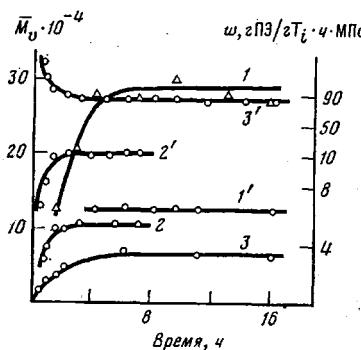


Рис. 3.

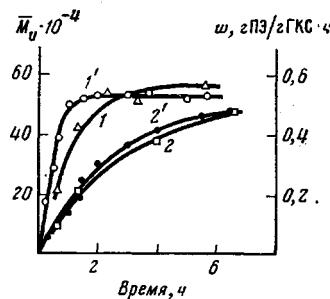


Рис. 4.

Рис. 3. Зависимость  $\bar{M}_w$  (1-3) и скорости полимеризации (1' - 3') от продолжительности полимеризации этилена в гептане на ГКС: 1, 1' - образец 9, сокатализатор  $\text{AlR}_3$ , 0,7 МПа, 40°; 2, 2' - ПБ- $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ , сокатализатор  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ , 0,4 МПа, 30°; 3, 3' - образец 12, 1,4 МПа, 145°. [ГКС] = 22 г/л, Al : Ti = 10

Рис. 4. Зависимость  $\bar{M}_w$ , ПЭ (1, 2) и скорости полимеризации (1', 2') от времени полимеризации: 1, 1' - диаметр гранул 0,5, 2, 2' - 5,0 мм. ГКС - ПБ- $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  ([Ti]=2,7 вес.-%), сокатализатор Al-изо- $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ , Al / Ti=10, растворитель гептан, [ГКС]=22 г / л, 0,4 МПа, 30°

величина которого близка к значению коэффициента полидисперсности для полимеров, полученных на гомогенной катализитической системе.

На рис. 2, б и 3 представлены зависимости ММР и средневязкостной молекулярной массы  $\bar{M}_v$  ПЭ от продолжительности полимеризации на стабильном гомогенном катализаторе и ГКС. Из рис. 2, б видно, что ширина ММР ПЭ, образующегося на гомогенном катализаторе, возрастает с увеличением конверсии. Это типично для гомогенных катализитических систем и, как показано в работе [5], связано с последовательными химическими превращениями активных центров. В случае ГКС  $\bar{M}_v$  ПЭ изменяется только на начальном нестационарном участке кинетической кривой (рис. 3). На стационарном участке  $\bar{M}_v$  и ММР остаются практически неизменными во времени. Они существенно не изменяются даже в случае периодической подачи этилена в реакционную систему (рис. 2, б, кривая 4).

Таким образом, из приведенных данных следует, что стационарная активность ГКС сочетается с унимодальным и постоянным во времени ММР независимо от фазового состояния образующихся полимеров. Этот факт свидетельствует о том, что в ГКС доминирует один тип высокостабильных активных центров. Такой ситуации могут благоприятствовать условия еще на стадии приготовления ГКС. Известно, что при связывании переходных металлов с полимерным лигандом в растворах благодаря особенностям строения и конформационным ограничениям соответствующих макромолекул из нескольких принципиально возможных типов комплексов, как правило, реализуется один или немногие [6]. Другой причиной, несомненно, служит ограничение поступательной диффузии

активных центров, закрепленных в геле, приводящее к торможению бимолекулярной реакции их дезактивации [7].

Далее были проведены исследования с целью регулирования ММР полимеров, продуцируемых ГКС. О некоторых традиционных путях (варьирование условий реакции, природы растворителя, соотношения компонентов катализатора) мы сообщали ранее [2]. Здесь остановимся на методах, обусловленных спецификой ГКС.

Таблица 2

Зависимость стационарной производительности и  $\bar{M}_v$ , ПЭ от набухаемости  $H$  [ГКС] в реакционной среде (*n*-гептане),  
([ГКС]=22 г/л, сокатализатор  $AlR_2Cl$ ,  $Al:Ti=10$ )

| ГКС, условия полимеризации | $H$ , мл/г | Стационарная производительность, г/г ГКС·ч | $\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ |
|----------------------------|------------|--|---------------------------|
| СКЭПТ – ПБ – ПМАК –        | 2,2        | 7,5  | 63,5                      |
| – $RMgBr$ – $TiCl_4$ *;    | 6,0        | 9,4  | 195                       |
| 140°, 6 ч, 1,1 МПа         | 8,0        | 11,2                                       | 232                       |
|                            | 9,1        | 12,7                                       | 245                       |
|                            | 11,7       | 16,1                                       | 275                       |
| ПБ – $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ** | 2,9        | 1,2  | 110                       |
| 30°, 3 ч, 0,4 МПа          | 3,5        | 1,5  | 174                       |
|                            | 4,2        | 1,7  | 590                       |
|                            | 4,8        | 2,0  | 955                       |

\*  $[Ti]=1,4$  вес.%; \*\* 3,1 вес.%.

Поскольку каждая гранула ГКС по существу представляет собой совокупность изолированных друг от друга микрореакторов, то естественно было ожидать, что ММР полимеров можно задавать, если проводить иммобилизацию на одном носителе различных полимеризующих активных центров или смешивать различные ГКС. Это действительно наблюдается на опыте (рис. 2, *в*, *г*).

Важным фактором регулирования ММР полимеров в случае ГКС является физическая природа геля-носителя, в частности, густота сетки, мерой которой может служить набухаемость (табл. 2), а также форма и размеры частиц катализатора. Последние влияют на характер процесса особенно на начальном этапе полимеризации (рис. 4). Наблюдаемые при этом закономерности – увеличение предстационарного замедленного периода полимеризации и одновременное уменьшение молекулярной массы полимера с увеличением поперечных размеров частиц ГКС – удовлетворительно интерпретируются, если учитывать диффузионные ограничения в геле для элементарных стадий процесса, которые, как недавно было показано [7], действительно имеют место.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г. Гелеобразные катализитические системы с иммобилизованными активными центрами для полимеризации олефинов.— Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 6, с. 1377.
2. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г., Мартынова М. А., Ульянова М. В. Гель-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы полимеризации этилена.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 335.
3. Coll H., Gilding D. K. Universal Calibration in GPC: A Study of Polystyrene, Poly-L-Methylstyrene and Polypropylene.— J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, p. 89.
4. Henry Patrick M. Fractionation of Polyethylene.— J. Polymer Sci., 1959, v. 36, № 430, p. 3.
5. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.:Химия, 1976, с. 268.

6. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. Тройные полимер-металлические комплексы на основе полиакриловой кислоты, линейного полиэтиленимина и меди. – Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 118.
7. Колоцей И. Н., Попов В. Г., Давыдова С. Л., Кабанов В. А. О влиянии гелеобразных носителей на поведение металлокомплексных катализаторов полимеризации. – Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 368.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт органического синтеза

Поступила в редакцию  
23.VII.1980

УДК 541.64 : 542.954

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПЕНТАФТАЛЕВЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Паникян Г. В., Шабанова А. Г., Ратов А. Н.,  
Сладков А. М.*

Изучение процессов, протекающих при синтезе полиэфиров, актуально в связи с появлением новых мономеров, в частности фракций синтетических жирных кислот  $C_7-C_9$ ,  $C_{10}-C_{13}$ ,  $C_{10}-C_{16}$ ,  $C_{16}-C_{18}$  и т. д. Традиционно пентафталевые полиэфиры получают при температуре выше  $200^\circ$  [1–3]. Закономерности взаимодействия пентаэритрита с жирными кислотами в присутствии фталевого ангидрида при температуре ниже  $200^\circ$  не установлены. Выявление этих закономерностей необходимо для создания научно обоснованной технологии синтеза, исключающей потери компонентов за счет их сублимации и испарения.

Настоящая работа посвящена изучению этерификации пентаэритрита (ПН) смесью фталевого ангидрида (ФА) и пеларгоновой кислоты (ПК) при ступенчатом подъеме температуры.

Этерификацию осуществляли блочным методом в четырехгорлой колбе, снабженной термометром, мешалкой с гидравлическим затвором и обратным холодильником с ловушкой Дина – Старка. Терmostатирование проводили на силиконовой бане ( $\pm 1^\circ$ ). Периодически отбирали пробы для определения содержания функциональных групп в полимере. В качестве исходных компонентов использовали пентаэритрит (ПН) марки ч., МРТУ 6-09-4957-68, т. пл. 260,5°; ФА марки ч.д.а, ГОСТ 5869-67, т. пл. 130,8°; ПК марки ч., ТУ 6-09-531270, т. пл. 12,5°. Мольное соотношение ПН : ФА : ПК = 1 : 0,644 : 1,234.

Изменение содержания функциональных групп в системе в процессе синтеза определяли методом ПМР. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре РС-60 при рабочей частоте 60 МГц. Химические сдвиги протонов измеряли относительно сигнала протонов гексаметилдисилоксана ( $\delta=0,06$  м.д). Растворителями служили дейтеродиметилсульфоксид и хлорбензол.

В спектрах ПМР анализируемых продуктов, растворенных в дейтерированном ДМСО, наблюдаются следующие сигналы протонов: 0,85 м.д – метильные группы ПК; 1,25 м.д – метиленовые группы алифатических пепеи; 2,25 м.д – метиленовые группы в  $\alpha$ -положении к карбоксильным группам; 2,4 м.д – примеси в ДМСО; 3,4 м.д – метиленовые группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  в ПН; 3,96 м.д – метиленовые группы, входящие в состав сложноэфирных групп  $-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{Alk}$ ; 4,2 м.д – метиленовые группы, входящие в состав сложноэфирных групп  $-\text{CH}_2\text{OCOAr}$ . В области сигналов этих групп наблюдается также сигнал протонов групп OH, который затрудняет количественное определение площадей метиленовых групп. Этот сигнал смещается в слабое поле при слабом подкислении раствора трифтормукусной кислотой. При 7,5 м.д наблюдается сигнал протонов ароматических колец ФА. Более четкое разделение сигналов определяемых групп достигается регистрацией спектров при повышенной температуре ( $60^\circ$ ) и использованием в качестве растворителя хлорбензола. Химические сдвиги метиленовых протонов определяемых групп в хлорбензоле имеют следующие значения: 4,21 м.д –  $-\text{CH}_2\text{OCOAlk}$ , 4,45 м.д –  $-\text{CH}_2\text{OCOAr}$ , 3,67 м.д –  $\text{CH}_2\text{OH}$  в ПН.