

9. Эстрина Г. А., Даутян С. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 782.
10. Smith S. J. J. Polymer Sci., 1958, v. 30, № 123, p. 459.
11. Берлин А. А., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973, с. 274.
12. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л.: Наука, 1965, с. 122.
13. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
3.X.1982

УДК 541.64:542.952

О НЕКОТОРЫХ МЕТОДАХ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ

Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р.

В настоящее время основным приемом, применяемым в опубликованных работах для синтеза высокомолекулярных полимеров и сополимеров изобутилена в присутствии кационных катализаторов (AlCl_3 или BF_3) при относительно высоких температурах ($\sim -45 \text{--} -50^\circ$), является введение в систему полярных добавок разнообразного строения [1].

Наблюдаемый эффект возрастания ММ полимеров в присутствии таких добавок объясняли наличием больших комплексных противоионов (включенных в случае образования гетерогенных катализитических систем в твердую фазу), что должно приводить к повышению отношения скорости роста к скорости обрыва реакционных цепей. Однако во всех этих работах не учитывали весьма важный факт: кационная полимеризация углеводородных мономеров не только в присутствии галогенидов металлов группы IV [2], но и в присутствии катализаторов AlCl_3 , BF_3 без добавок протонодонорных и др. сокатализаторов не наблюдается [3, 4]. При этом первичные и вторичные галоидалкилы не являются сокатализаторами. Учитывая, что координационное число Al^{III} и B^{III} равно четырем, катализаторы AlCl_3 и BF_3 могут прочно связывать лишь одну молекулу электронодонора; соответственно противоион должен содержать лишь фрагмент сокатализатора.

Оставались неясными природа образующегося противоиона и причины наблюдаемых эффектов повышения ММ полимеров в присутствии вышеуказанных добавок.

При катализе галогенидами металлов группы IV SnCl_4 , TiCl_4 вследствие равенства координационных чисел Sn^{IV} и Ti^{IV} шести молекулы катализатора могут образовывать перекрестные комплексы состава катализатор — сокатализатор — полярная добавка. И тут можно ожидать образования громоздкого противоиона и его влияния на ММ полимеров при введении соответствующих комплексующихся с катализатором добавок.

В данной работе исследовали влияние добавок разного типа на кинетику процесса и ММ образующихся полимеров при полимеризации изобутилена в хлористом этиле в присутствии катализатора $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при -40° , а также оценивали ММ полимеров при полимеризации изобутилена под влиянием катализатора $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии добавок AlEt_2Cl .

Очистка исходных веществ и методика эксперимента при полимеризации с катализической системой $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ описаны в работе [2].

Исследования проводили при $[SnCl_4] \gg [H_2O]$, $[SnCl_4] \approx [ПД]$ ¹ ≈ 0,02 моль/л; исходная концентрация изобутилена 1–2 моль/л. Было установлено, что применявшиеся нами добавки не меняли (хлораний) или понижали (гексахлорацетон, карбитаол, изопропилат алюминия, алюминийхлордизопропилат) скорость полимеризации и ММ образующихся полимеров. В присутствии добавок полимеров с двойными связями на концах полимерных цепей наблюдали возрастание скорости полимеризации изобутилена с катализической системой $SnCl_4 - H_2O$ при $[SnCl_4] \gg [H_2O]$ и [полимер] $\gg [SnCl_4]$ [5].

С целью переведения противоиона в твердую фазу исследовали полимеризацию изобутилена с катализатором $SnCl_4$ в присутствии аэросила, обработанного в вакууме при 400° для удаления адсорбированной воды

Таблица 1

Полимеризация изобутилена в хлористом этиле при -50°
(Время выдерживания системы после смешения компонентов 60 мин)

Опыт, №	$[C_4H_9]$, моль/л	$[AlCl_3] \cdot 10^3$, моль/л	$[AlEt_2Cl] \cdot 10^3$, моль/л	$[H_2O] \cdot 10^3$, моль/л	Конверсия, %	$[\eta]$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$
1 *	0,5	0,2	—	—	62	0,190	16,5
2 *	0,5	0,2	3	—	100	0,550	66,4
3 *	0,5	—	3	—	2,5	—	—
4	2	—	4	—	1	—	—
5	2	—	4	1,0	100	3,0	618,0
6	1	2,0	—	—	28	0,132	10,2
7	1	2,0	1	—	93	0,540	64,6
8	1	0,2	—	—	100	0,385	41,4
9	1	0,2	3	—	100	0,865	120,0
10	1	—	3	—	32	1,85	327,0
11	1	0,2	—	—	76	0,244	22,7
12	1	0,2	3	—	50	0,860	119,6
13	1	0,2	—	0,25	49	0,108	7,8
14	1	0,2	3	0,25	90	0,700	91,0
15	1	—	3	0,25	100	1,65	288,0
16 **	1	2,0	—	—	12	0,355	37,2
17 **	1	2,0	1	—	70	0,188	16,2

* Температура полимеризации -60° .

** Диэтилалюминийхлорид добавляли к раствору $AlCl_3$.

и содержащего на поверхности в качестве сокатализатора только гидроксильные группы.

ММ и скорость полимеризации в этом процессе были ниже, чем в контрольном опыте с системой $SnCl_4 - H_2O$ при концентрации воды, близкой к содержанию гидроксильных групп на поверхности аэросила. Из анализа опубликованных данных [1] следовало, что влияние различных добавок на катионные процессы изучали при применении очень активных катализаторов — $AlCl_3$ или BF_3 , с которыми в отличие от систем на основе $SnCl_4$ даже в присутствии ничтожных количеств примесной воды или других сокатализаторов полимеризация изобутилена протекает практически мгновенно, что обуславливает неизотермичность процесса и понижение ММ образующихся полимеров (как известно, ММ углеводородных полимеров, полученных катионной полимеризацией, понижаются при повышении температуры).

В связи с этим одной из причин возрастания ММ полимеров в присутствии применявшимися полярных добавок могло быть комплексообразование компонентов катализической системы с этими добавками и соответствующее уменьшение скорости процесса и его неизотермичности.

В дальнейшем развитии наших работ изучали возможность такой регулировки ММ полизобутилена и сополимера изобутилена с изопреном

¹ Полярная добавка.

с помощью ожидаемого аналогичного температурного эффекта при применении системы $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{AlEt}_2\text{Cl}$. Эти исследования проводили при низкой концентрации высокоактивной катализитической системы $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и большом избытке относительно малоактивного катализатора — AlEt_2Cl , в присутствии которого в выбранных условиях (среда — хлори-

Таблица 2

Сополимеризация изобутилена с 2% изопрена в хлористом этиле при -50°
(Время выдерживания системы после смешения компонентов 60 мин)

Опыт, №	$[\text{C}_2\text{H}_5]$, моль/л	$[\text{AlCl}_3] \cdot 10^3$, моль/л	$[\text{AlEt}_2\text{Cl}] \cdot 10^3$, моль/л	$[\text{H}_2\text{O}] \cdot 10^3$, моль/л	Конверсия, %	$[\eta]$, дл/г
1	1,5	0,2	—	—	93	0,120
2	1,5	0,2	2,0	—	88	0,400
3	3,7	—	2,5	—	7	—
4	3,7	—	2,5	0,5	85	1,84
5	4,0	0,2	—	—	68	0,355
6	4,0	0,2	2,0	—	73	1,09
7	4,0	0,2	—	—	49	0,47
8	4,0	0,2	4,0	—	51	0,76

стый этил, -50° , $[\text{H}_2\text{O}]_0 \approx 1-2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) полимеризация и сополимеризация изобутилена проходила с малым выходом (табл. 1, опыты 3, 4; табл. 2, опыт 3). При добавлении воды выход полимеров резко возрастал (табл. 1, опыты 5, 15; табл. 2, опыт 4).

Дозировку исходных веществ и полимеризацию проводили в условиях вакуума при -50° в ампулах, снабженных боковыми отростками с мембранными и бойками. AlEt_2Cl вводили в ампулу с раствором мономера и воды в хлористом этиле. После разбивания мембранны содержимое, охлажденное до -50° , быстро при перемешивании приливали к раствору AlCl_3 в хлористом этиле при -50° . Каждый такой опыт сопровождался параллельными двумя опытами по полимеризации изобутилена с системами $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ в тех же условиях и при тех же концентрациях исходных веществ. Опыты проводили при сокатализе небольшими количествами воды ($0,0001-0,0002$ моль/л).

Исследовали также влияние нескольких больших концентраций воды на выход и ММ образующихся полимеров.

Количество добавляемой воды отмечено в табл. 1 и 2. Вязкости полимеров определяли в растворе циклогексана при 25° . ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 1,19 \cdot 10^{-4} \cdot M_v^{0,76}$ [6].

Результаты полимеризации и сополимеризации изобутилена приведены в табл. 1 и 2.

Согласно данным табл. 1 и 2, введение значительного избытка AlEt_2Cl в раствор мономера непосредственно перед смешением с раствором AlCl_3 приводит к образованию более высокомолекулярных полимеров, чем с AlCl_3 . Прибавление AlEt_2Cl к раствору AlCl_3 до смешения с раствором мономера (табл. 1, опыты 16, 17) не приводило к возрастанию ММ полимеров.

Наблюдаемое влияние AlEt_2Cl связано, по-видимому, с понижением концентрации сокаталлизатора — воды вследствие ее частичного связывания добавками AlEt_2Cl ; соответственно понижается эффективная концентрация катализатора $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$, и скорость процесса и перегревание системы меньше.

Рассматривая опубликованные данные [1] с учетом полученных нами результатов, можно заключить, что возрастание ММ полизобутилена при проведении полимеризации с катализаторами на основе AlCl_3 или BF_3 в присутствии различных добавок в ряде случаев также, по-видимому, обусловлено комплексообразованием этих добавок с компонентами ката-

литической системы и соответствующим снижением эффективной концентрации катализатора и более низкой температурой процесса в результате меньшей скорости полимеризации.

В соответствии с этим в работе [7] было показано, что добавки диметилового эфира и аммиака к AlCl_3 в среде хлористого этила повышали ММ полизобутилена, а в условиях изотермического проведения процесса в среде кипящего этилена приводили к понижению ММ и выхода полимера.

Так называемый «эффект CS_2 » — повышение ММ полимеров при полимеризации изобутилена с AlCl_3 в смесях хлористого метила с CS_2 по сравнению с ММ полизобутилена, полученного в хлористом метиле, как единственном разбавителе [8], по-видимому, также обусловлен температурным эффектом. Взаимодействие CS_2 с AlCl_3 должно приводить к понижению концентрации активного комплекса $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$, уменьшению скорости и неизотермичности процесса. Приведенные выше нами данные, согласно которым введение полярных добавок при синтезе полизобутилена с каталитической системой $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ не приводят к росту ММ полимеров, находятся в соответствии с рассмотренным большим влиянием температуры на катионные процессы.

В присутствии более «мягкого» катализатора SnCl_4 наблюдаются значительно меньшие скорости полимеризации углеводородных мономеров по сравнению с системами на основе AlCl_3 и BF_3 . Кроме того, можно полагать, что при полимеризации в присутствии SnCl_4 более вероятен переход полярной добавки от комплекса с катализатором или противоионом к более электроноакцепторному карбкатиону, что должно понижать выход и ММ полимеров.

Из приведенных в табл. 1 и 2 данных следует, что наибольшие ММ полимеры были получены в присутствии системы $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.

Можно полагать, что одной из причин образования более высокомолекулярного полимера в присутствии AlEt_2Cl является меньшая скорость полимеризации и меньшее перегревание системы в присутствии этого катализатора. В соответствии с этим, согласно работе [9], в области температур $-22 - -55^\circ$ ММ полизобутилена возрастал при переходе от AlCl_3 к AlEt_2Cl . При дальнейшем понижении температуры, по-видимому, вследствие лучшего теплоотвода и меньшей неизотермичности процесса наблюдалась обратная зависимость: большие ММ наблюдались при синтезе полизобутилена с AlCl_3 .

Весьма вероятно, что ряд необычных зависимостей, наблюдавшихся в присутствии такого высокоактивного катализатора, как AlCl_3 , является результатом недостаточного температурного контроля. Так, например, понижение ММ полизобутилена ниже определенной ($\sim -50^\circ$), так называемой «инверсионной температуры» с ростом концентрации мономера, как и сама «инверсионная температура» [8], по-видимому, были обусловлены недостаточным температурным контролем. Можно полагать, что наблюдавшееся при синтезе полизобутилена при полимеризации в масле при -78° понижение ММ полимеров с ростом концентрации AlCl_3 [9] (до определенного предела, определяемого, по-видимому, содержанием примесей сокатализатора в системе) также обусловлено соответствующим повышением скорости и неизотермичности процесса.

В заключение отметим, что наряду с рассмотренным эффектом влияния добавок на ММ полимеров путем уменьшения неизотермичности процесса в ряде опубликованных работ возможно имело место более глубокое взаимодействие катализатора BF_3 с добавками с созданием гетерогенных и гомогенных модифицированных каталитических систем. Такие системы с примесями воды или других сокатализаторов действительно могут образовывать ионные пары с громоздким противоионом. Не исключено, что в некоторых системах наблюдались оба отмечавшиеся эффекта, приводящие к росту ММ полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978, с. 156.
2. Людвиг Е. Б., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 5, с. 1163.
3. Тверской В. А., Бырихин В. С., Семенов В. И. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 1, с. 234.
4. Бырихин В. С., Ежова Е. П., Яковлева Н. М., Коноваленко Н. А., Малашицкий А. С., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 5, с. 1079.
5. Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 214.
6. Matsumoto T., Nichioka N., Fujita H. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 1, p. 23.
7. Sobolev V. M., Prokof'ev I. N., Spiridonova G. N. In: Internat. Symp. on Macromolec. Chemie, Prague, 1965, p. 564.
8. Плеш П. Катионная полимеризация. М.: Мир, 1966, с. 141, 147.
9. Kennedy J. P., Milliman G. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, № 1, p. 287.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5.XI.1982

УДК 541.64:547 (322+244)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ИЗОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИБУТИЛБОРА И НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

Додонов В. А., Семенчева Л. Л., Горшкова М. Б.

В работах [1–3] рассматриваются новые инициирующие системы на основе боралкилов (БАЛ) и устойчивых элементоорганических пероксидов (ЭОП), которые эффективно проводят радикальную полимеризацию виниловых мономеров при температуре от –40 до 70°. В отличие от традиционных пероксидных инициаторов механизм инициирования бинарной системой, включающей БАЛ и ЭОП, является сложным и определяется электронными и стерическими факторами реагентов. При исследовании путей образования свободных радикалов показано [3–5], что на первой стадии БАЛ и ЭОП образуют комплекс донорно-акцепторного типа. Последний взаимодействует с мономером, генерируя свободные радикалы, способные инициировать полимеризацию. Установлено, что начальная скорость и глубина конверсии при полимеризации на системе три-*n*-бутилбор(І) – ЭОП зависит как от природы мономера, так и от строения пероксида [1]. Кроме того, показано, что при последовательном замещении алкильных групп на алcoxигруппы в соединении І глубина конверсии при полимеризации винилхлорида (ВХ) в случае моноаллоксипроизводного и *трет*-бутилперокситриметилкремния (ІІ) уменьшается с 90 до 30%, а в присутствии систем, включающих ди- и триаллоксипроизводные, процесс практически не идет [2].

В плане развития ранее проведенных исследований было интересно получить сравнительные данные по полимеризации ВХ в присутствии некоторых ЭОП в сочетании с соединением І и три-*изо*-бутилбором (ІІІ). Последние, как показано [3, 5], заметно отличаются по константам комплексообразования с соединением ІІ. Для соединения І она составляет 1,116, для ІІІ – 0,640.

В работе использовали ВХ, который очищали и дозировали по методике [6]. Индивидуальные соединения синтезировали по известным методикам; І, ІІІ – по методике [7], ІІ – [8], *трет*-бутилперокситриметилгерманий (ІV) – [9], *трет*-бутилперокситриэтилолово (V) – [10], *трет*-бутилперокситетрафенилсульфурм (VI) – [11], *трет*-бутилпероксидиметилбутоксикремний (VII) – [12], *трет*-бутилпероксидиметил-