

УДК 541.64:542.952

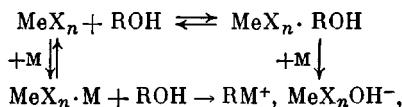
**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ИНИЦИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ
КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КИСЛОТ ЛЬЮИСА**

Бырихин В. С., Несмелов А. И., Ежова Е. А.

Показано, что в среде углеводородных растворителей галогениды и алкилгалогениды алюминия, как и другие кислоты Льюиса, не инициируют полимеризацию углеводородных мономеров в отсутствие соединений, способных выполнять роль сокатализаторов. Сделано заключение, что в среде малополярных растворителей эквимольные комплексы кислот Льюиса с алифатическими спиртами, водой или фенолом обладают незначительной активностью, а высокоактивные центры образуются за счет специфической сольватации аниона свободной кислотой Льюиса или другим электроноакцепторным соединением, дополнительно введенным в систему. Показано, как влияет природа кислоты Льюиса, протоногенного сокатализатора и дополнительно введенного активатора на выход и молекулярную массу полизобутилена.

Существующие представления о механизме инициирования в процессах катионной полимеризации углеводородных мономеров являются во многом дискуссионными, что достаточно подробно изложено в монографии [1].

Считают, что в процессах полимеризации под действием таких кислот Льюиса (КЛ) как галогениды бора, олова, титана или диалкилалюминий-галогенидов для образования активных центров необходимо наличие сокатализаторов, в качестве которых чаще всего могут выступать протоногенные соединения: вода, спирты, фенолы и т. п., а сам механизм реакции инициирования может быть представлен следующей схемой [1, 2]:



где MeX_n — кислота Льюиса, ROH — протоногенный сокатализатор, M — мономер.

Полагают также, что при использовании в качестве КЛ галогенидов или алкилдигалогенидов алюминия активные центры могут образовываться и при непосредственном взаимодействии этих соединений с мономером [1, 4].

Данные работ [5—7] позволяют предположить, что механизм образования активных центров в рассматриваемых системах не зависит от природы КЛ, но в то же время он является более сложным, чем это следует из приведенной выше схемы. Для подтверждения этих предположений нами были проведены дополнительные исследования, результаты которых в совокупности с полученными ранее данными и рассмотрены в настоящей работе.

Было показано, что при тщательной очистке и осушке реагентов и аппаратуры такие КЛ как AlCl_3 , AlI_3 или AlRCl_2 не инициируют полимеризацию изобутилена (ИБ) в *n*-гексане или хлористом этиле. Во всех случаях образование полимера происходило лишь при введении в систему соединений, способных выполнять роль сокатализатора [5—7].

Аналогичные результаты получены нами и при исследовании системы

AlBr_3 — ИБ — n -гексан. Кроме этого показано, что соединения алюминия (например, AlEt_2Cl_2 или AlI_3) не инициируют полимеризацию не только ИБ, но и других углеводородных мономеров, например, стирола, бутадиена или изопрена, в среде n -гексана, бензола или толуола. (Содержание мономера в растворах составляло 10–20 вес.%, концентрация алюминия изменялась от 1,0 до 5,0 моль/м³, температуру варьировали от 195 до 298 К.)

Таким образом, на основании полученных нами и имеющихся в литературе данных можно заключить, что в среде углеводородных растворителей КЛ независимо от их силы не инициируют полимеризацию углеводородных мономеров в отсутствие соединений, способных выполнять роль сокатализаторов. Исключение составляют лишь некоторые галогениды переходных металлов, например TiCl_4 или VCl_4 , которые, в определенных условиях, например при действии света, способны вызывать образование активных центров и при непосредственном взаимодействии их с мономером [3]. Так, при освещении лампой накаливания мощностью 100 Вт системы TiCl_4 — ИБ — n -гексан выход полимера за 3 ч составлял 70%, в то время как в темноте образования полимера не наблюдалось даже в течение 10 ч.

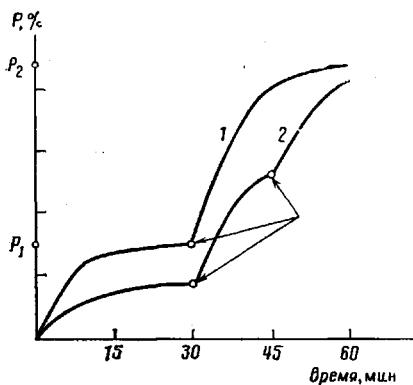
Рассматривая механизм катионной полимеризации под действием систем на основе КЛ, необходимо более детально оценить сокатализическую активность таких соединений как хлористый метил (ХМ), хлористый этил (ХЭ), хлористый метилен (ХМН) и 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), поскольку их широко используют в качестве растворителей в этих процессах.

Относительно ХЭ можно заключить, что при температурах ниже 273 К этот растворитель не является компонентом катализитических систем независимо от силы КЛ. Об этом свидетельствуют как полученные нами [5], так и литературные данные по исследованию систем TiCl_4 — ИБ — ХЭ [8], SnCl_4 — стирол — ХЭ или SnCl_4 — α -метилстирол — ХЭ [9, 10]. Однако при более высоких температурах ХЭ может непосредственно участвовать в реакциях образования катионактивных центров. Так, в работах [11, 12] показано, что AlEt_2Cl не взаимодействует с ХЭ при температурах до 373 К, но при вводе в эту систему стирола или изобутилена AlEt_2Cl превращается в AlCl_3 , даже при 303 К. Поскольку при этом происходит олигомеризация исходного мономера, авторы указанных работ обоснованно считают, что реакции в приведенных системах протекают по катионному механизму.

Имеющиеся в литературе данные по сравнению активности различных алкилгалогенидов в реакциях Фриделя — Крафтса позволяют заключить, что соединения типа CH_3X менее реакционноспособны, чем $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$. Так, для реакции алкилирования толуола бромистыми алкилами в присутствии GaBr_3 , найдена следующая последовательность относительных скоростей: метил — 1, этил — 13,7, n -пропил — 15,9, трет-бутил — $8 \cdot 10^5$ [13]. Эти результаты согласуются с данными по значению энергий гетеролитической диссоциации связей $\text{R} - \text{Cl}$, которые составляют (в кДж/моль): 927,7 — для CH_3Cl , 819,5 — для $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и 644,8 — для трет- $\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}$ [14, с. 23]. Поэтому можно полагать, что ХМ, как и ХЭ, не может выполнять функции сокатализатора в процессах катионной полимеризации в присутствии КЛ при низких температурах.

В работах [15, 16] было показано, что ХМН и ДХЭ способны непосредственно участвовать в реакции катионного инициирования с участием КЛ, но их сокатализическая активность резко зависит от силы КЛ, температуры и полярности среды.

Суммируя все приведенные выше данные, можно заключить, что как в углеводородных, так и в галогеналкильных растворителях механизм реакции инициирования в присутствии соединений алюминия в основном должен быть тем же самым, что и при использовании других КЛ, т. е. в образовании активных центров полимеризации наряду с КЛ и мономером участвует сокатализатор. Роль сокатализатора могут выполнять соединения, способные к гетеролитическому разрыву связей типа О—Н, Н—Х или С—Х (где Х — атом галогена), например, вода, спирты, фенолы, кис-

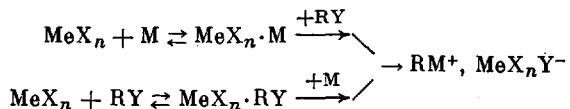


Общий вид кинетических кривых полимеризации изобутилена в *n*-гексане при раздельном вводе MeX_n и RY и активация ее электроноакцепторными соединениями. Концентрации MeX_n , RY и ОЭА больше (1) и меньше 0,3 моль/м³ (2). Стрелками показаны моменты ввода MeX_n или ОЭА

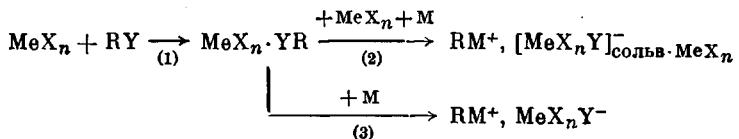
лоты Брэнстеда, галогенангидриды кислот, галогеналкилы и т. п. Ниже эти соединения обозначены как R-Y.

Скорость реакции инициирования в рассматриваемых системах $\text{MeX}_n + \text{R}-\text{Y} + \text{M} \rightarrow \text{RM}^+$, MeX_nY^- зависит от многих факторов: энергии гетеролиза связи R-Y, сродства КЛ к аниону Y^- , природы мономера и т. д., но первостепенное значение в реакциях образования ионов из нейтральных соединений имеет сольватация.

В среде таких галогеналкильных растворителей, как ХМН или ДХЭ, сольватация ионных пар (соответственно и переходного состояния) носит в основном неспецифический характер, а константа реакции инициирования очень сильно зависит от макроскопической диэлектрической проницаемости среды [16]. В зависимости от способности растворителя образовывать комплексы с КЛ механизм реакции инициирования в этих средах может быть представлен одной из следующих схем:



В углеводородных растворителях или таких галогеналкилах, как ХМ или ХЭ, стабилизация ионной пары может дополнительно осуществляться за счет специфической сольватации аниона различными электроноакцепторными соединениями, в качестве которых, в частности, могут выступать исходные КЛ. Реакция инициирования для этих случаев может быть представлена следующим образом:



В работе [7] было показано, что комплекс $\text{AlI}_3\text{-изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, как и сам AlI_3 , при температурах ≤ 228 К практически не инициирует полимеризацию ИБ в среде *n*-гексана, но при совместном вводе комплекса и КЛ в систему полимеризации протекает с очень высокой скоростью. Было найдено также, что не только AlI_3 , но и другие КЛ способны вызывать активацию данного комплекса.

Эти результаты свидетельствуют о том, что процесс образования активных центров по пути (2), т. е. за счет сольватации аниона свободной КЛ, является энергетически более выгодным.

Реакция инициирования может протекать и по маршруту (1)-(3), но скорость ее при прочих равных условиях значительно ниже, чем по пути (1)-(2). Возрастание скорости в этом случае может быть достигнуто различными приемами: увеличением полярности среды, температуры или концентрации комплекса $\text{MeX}_n \cdot \text{YR}$. Нами показано, что при полимеризации ИБ в среде *n*-гексана под действием комплекса иодистого алю-

миния с изопропиловым спиртом выход полимера при 228 К составляет ~4%, а при 273 К – 30% (время полимеризации – 30 мин, $[Al]_0 = 4,0$ моль/м³, $[M]_0 = 1,5$ кмоль/м³).

Так как органические электроноакцепторы (ОЭА) также могут специфически сольватировать анион [17], предположили, что и эти соединения могут выполнять функции активатора в процессах катионной полимеризации в присутствии малоактивных комплексов $MeX_n \cdot YR$.

Полученные результаты (табл. 1) по полимеризации ИБ на системах AlI_3 -изо- C_3H_7OH – ОЭА подтверждают эти предположения, причем, как можно видеть на примере ряда нитросодержащих ОЭА, эффективность сольватации, зависящая от относительной силы ОЭА, влияет как на выход полимера, так и на его молекулярную массу.

Из схемы для реакции инициирования по маршруту (1)–(2) следует, что при раздельном вводе в полимеризационную систему MeX_n и RY , взятых в эквимольных количествах, образование полимера не будет происходить лишь тогда, когда скорость реакции (1), приводящей к образованию малоактивного комплекса, намного выше, чем реакции (2). При сопоставимых скоростях этих реакций каталитическая система должна обладать активностью, а прекращение полимеризации в этих случаях может быть связано не только с протеканием реакций обрыва, но и с исчезновением в системе свободной КЛ по реакции (1). В таком случае дополнительный ввод в систему КЛ или ОЭА должен приводить к возобновлению полимеризации.

Действительно, в отличие от предварительно сформированных малоактивных комплексов состава 1 : 1, например с участием $AlEtCl_2$, $AlBr_3$, AlI_3 и алифатических спиртов или фенола, при раздельном вводе MeX_n и RY в смесь ИБ – *n*-гексан полимеризация характеризуется высокими начальными скоростями, однако быстро завершается на неполной конверсии мономера P_1 . В дальнейшем она может быть возобновлена даже через относительно большой промежуток времени (например, через 3 ч) вводом активатора (MeX_n или ОЭА). Типичная зависимость конверсия мономера – время для различных MeX_n , RY и ОЭА при полимеризации ИБ в *n*-гексане представлена на рисунке (кривая 1). Конечный выход полимера обозначен как P_2 . Используя низкие концентрации (0,1–0,3 моль/м³) MeX_n , RY и ОЭА, можно добиться многоступенчатой активации процесса (кривая 2).

Значения P_1 , P_2 и молекулярных масс полиизобутилена \bar{M}_n , полученных при использовании некоторых алюминийсодержащих КЛ, протоногенных RY и активаторов (КЛ или ОЭА) приведены в табл. 2. Из полученных данных можно заключить, что увеличение стабильности аниона MeX_nY^- за счет «внешней» стабилизации (например, при использовании

Таблица 1
Полимеризация изобутилена под действием системы AlI_3 -изо- C_3H_7OH – ОЭА
в *n*-гексане
($[M]_0 = 1,5$ кмоль/м³; $[AlI_3\text{-изо-}C_3H_7OH] = 2,5$ моль/м³; 0,5 ч)

Активатор (ОЭА, моль/м ³)	Полиизобутилен		Активатор (ОЭА, моль/м ³)	Полиизобутилен	
	выход, вес. %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$		выход, вес. %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
<i>T</i> =228 K					
УА (1,1)	≤4	—	ДНБ (1,25)	≤1	—
МА (1,1)	19,0	27,0	ПК (1,25)	29,0	57,6
ХБК (2,5)	28,0	33,5	ТНБ (1,25)	49,0	156,5
БК (2,5)	57,0	29,2	ТНФ (1,25)	62,0	189,1
ТФУК (0,5)	36,2	20,1	ТНФ (1,25)	66,0	256,5
	81,0	57,5			
<i>T</i> =195 K					

Примечание. УА — уксусный ангидрид; МА — малеиновый ангидрид; ХБК — хлорангидрид бензойной кислоты; БК — бензойная кислота; ТФУК — трифтормукусная кислота; ДНБ — м-динитробензол; ПК — пикриновая кислота; ТНБ — 1,3,5-тринитробензол; ТНФ — тринитрофуоренон.

Таблица 2

**Полимеризация ИБ в *n*-гексане при раздельном вводе MeX_n и RY
в шихту и активация системы электроноакцептором (ЭА)
([MeX_n]₀=[RY]₀=[ЭА]₀=1,2 моль/м³; [\bar{M}]₀=1,8 кмоль/м³; 195 К)**

MeX_n	RY	P_1 , вес. %	$\bar{M}_1 \cdot 10^{-3}$	ЭА	P_2 , вес. %	$\bar{M}_2 \cdot 10^{-3}$
AlEtCl_2	H_2O	37	2020	AlEtCl_2	82	1660
	H_2O	37	2020	AlBr_3	75	890
	H_2O	37	2020	XA	47	660
	CH_3OH	19	1100	AlEtCl_2	95	640
	CH_3OH	19	1100	XA	82	210
	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	12	400	AlEtCl_2	81	300
	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	12	400	AlI_3	61	190
	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	12	400	XA	49	75
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	15	2140	AlEtCl_2	100	1830
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	15	2140	AlBr_3	97	690
AlBr_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	15	2140	AlEt_3	43	1450
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	15	2140	THB	41	270
	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	9	250	AlEtCl_2	84	300
	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	9	250	AlBr_3	92	140
	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	9	250	XA	66	71
AlI_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	13	740	AlEtCl_2	100	1120
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	13	740	AlBr_3	48	710
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	13	740	XA	—	270
	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	17	250	AlEtCl_2	100	360
	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	17	250	AlI_3	94	180
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	7	390	AlEtCl_2	77	500
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	7	390	AlI_3	54	190
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	7	390	XA	41	110

Примечание. XA — хлоранил, THB — триинитробензол.

в качестве сольватирующего агента КЛ вместо ОЭА) или за счет «внутренней» (например, при замене алcoxси-группы Y на фенокси-группу) приводит к возрастанию молекулярной массы полизобутилена.

Все опыты по полимеризации проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре, предварительно отренированной в глубоком вакууме при нагревании. Растворители и мономеры очищали от примесей «сернистых» соединений или ингибиторов по общепринятым методикам. Мономеры предварительно осушали над твердой щелочью (изобутилен, стирол) или над молекулярными ситами (бутадиен, изопрен), а окончательную осушку производили в цельнопаянных установках в вакууме вначале над гидридом кальция, а затем на литийэтиле или триизобутилалюминии. Углеводородные растворители после предварительной осушки над молекулярными ситами кипятили в атмосфере осущенного аргона над жидким сплавом К–На. ОЭА очищали по общепринятым методикам, а алифатические спирты выдерживали с небольшим количеством металлического натрия, после чего дозировали в вакууме «рассыпанием» (для твердых продуктов) или переконденсацией (для жидких) по тонкостенным стеклянным шарикам. Соединения алюминия очищали по методикам [5–7], а также дозировали по тонкостенным шарикам. Растворы комплексов и других компонентов каталитических систем готовили в вакууме и дозировали по тонкостенным шарикам. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. \bar{M}_n полизобутилена определяли вискозиметрически в толуоле при 25° и рассчитывали по формуле $[\eta] = 2,4 \cdot 10^4 \bar{M}_n$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кеннеди Дж. // Катионная полимеризация олефинов. М., 1978.
2. Ледвис А., Шерингтон Д. // Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М., 1977. С. 289.
3. Marek M., Toman L. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1973. V. 42. P. 339.
4. Khalafov F. R., Nasirov F. M., Melnikova N. E., Krentsel B. A. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1985. B. 6. S. 29.
5. Тверской В. А., Бырихин В. С., Семенов В. И. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 1. С. 234.
6. Бырихин В. С., Ежова Е. А., Яковлева И. М., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 5. С. 1079.
7. Бырихин В. С., Несмелов А. И., Мурачев В. Б., Ежова Е. А., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 626.

8. Донгворт Е. Р., Плеш П. Г., Рутфорд П. П. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. № 1. С. 97.
9. Людвиг Е. Б., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 5. С. 1163.
10. Богомолова Т. Б. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1978.
11. Матковский П. Е., Руссиян Л. Н., Салакатова Л. С., Вальперт А. И., Брикенштейн Х. А., Чирков Н. М. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 11. С. 2507.
12. Матковский П. Е., Руссиян Л. Н., Герасина М. П., Брикенштейн Х. А., Чирков Н. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 12. С. 2799.
13. Smoot C. R., Brown H. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 24. P. 6245.
14. Плеш П. // Катионная полимеризация. М., 1966.
15. Бырихин В. С., Мурачев В. Б., Ежова Е. А., Несмелов А. И., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 3. С. 657.
16. Бырихин В. С., Малошицкий А. С., Ежова Е. А., Мурачев В. Б., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 657.
17. Halparp P., Heublein G., Cruntig C., Zwanzinger H., Reinhold J. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. № 6. С. 358; Heublein G. // J. Macromolec. Sci. A. 1981. V. 16. P. 53.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1.IV.1987

**MECHANISM OF INITIATION IN CATIONIC POLYMERIZATION
OF HYDROCARBON MONOMERS IN THE PRESENCE OF SYSTEMS
ON THE BASIS OF LEWIS ACIDS**

Byrikhin V. S., Nesmelov A. I., Yezhova Ye. A.

S u m m a r y

In hydrocarbon solvents medium aluminium halides and alkyl halides (and other Lewis acids) are shown not to initiate the polymerization of hydrocarbon monomers in the absence of cocatalysts. In slightly polar solvents the equimolar complexes of Lewis acids with aliphatic alcohols, water and phenol have the low activity, while the high-active centres are formed as a result of specific solvation of an anion with free Lewis acid or another electron-acceptor compound introduced into the system. The effect of the nature of Lewis acid, protonogenic cocatalyst and introduced activator on the yield and MM of polyisobutylene is shown.