

УДК 541.64 : 547.313.4

© 1991 г. В. С. Бырихин, А. И. Несмелов, В. Б. Мурачев,
Е. А. Ежова, Т. В. Чулочникова

**РЕАЛИЗАЦИЯ «КВАЗИЖИВУЩИХ» ПРОЦЕССОВ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ГАЛОГЕНИДОВ АЛЮМИНИЯ**

Рассмотрено влияние сольватационных процессов на механизм полимеризации изобутилена в присутствии катализитических систем на основе галогенидов алюминия. Детально исследована полимеризация изобутилена под действием комплексов бромистого алюминия с галогенангидридами органических кислот. Показано, что механизм инициирования и скорости реакций ограничения роста цепи зависят от природы галогенангидрида и от соотношения компонентов комплекса. Сделано заключение, что в «квазиживущих» процессах имеет место сольватация активного центра полимеризации комплексами бромистого алюминия, в то время как сольватация аниона свободным галогенидом алюминия способствует протеканию реакции ограничения роста цепи.

Настоящая работа является продолжением исследований в области кационной полимеризации, которые проводились ранее на кафедре «Синтез полимеров» МИТХТ им. М. В. Ломоносова под руководством С. С. Медведева.

В последние годы катионная полимеризация углеводородных мономеров вызывает большой интерес исследователей, что связано с показанной недавно в работах Кеннеди и сотр. [1–3] возможностью проводить эти процессы по типу «квазиживущих». Это позволило использовать карбкатионную технику для макромолекулярного конструирования, т. е. для создания полимеров с заранее заданной архитектурой цепей, включая последовательность распределения отдельных блоков, их молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение.

Среди эластомерных блоков, которые могут быть получены с помощью «квазиживущих» катионных процессов, несомненно, наиболее важное место занимает полизобутилен (ПИБ) вследствие его низкой температуры стеклования, стойкости к агрессивным средам, высоким прочностным показателям и доступностью самого изобутилена (ИБ). Используя оригинальные катализитические системы на основе BCl_3 или $TiCl_4$, Кеннеди и сотр. синтезировали ПИБ с различными функциональными группами (төхөнгөевые ПИБ), а на их основе получили новые термоэластопласти, «модельные» полиуретановые сетки и целый ряд других полимерных материалов, что подробно освещено в работах [4–6].

Однако следует отметить, что сведения о возможности реализации «квазиживущих» катионных процессов в присутствии катализитических систем на основе галогенидов и алкилгалогенидов алюминия в литературе отсутствуют, хотя именно эти кислоты (КЛ) широко используют в промышленности для синтеза бутилкаучука и ПИБ.

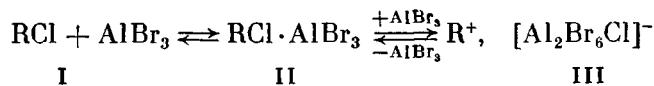
С целью выяснения механизма полимеризации и разработки научных принципов создания новых катализаторов для проведения безобрывных процессов нами были проведены детальные исследования особенностей полимеризации ИБ под действием систем на основе галогенидов алюминия (AlX_3).

Методики очистки и осушки реагентов и растворителя, проведения опытов по полимеризации в цельнопаянной стеклянной аппаратуре с использованием глубокого вакуума описаны в работе [7]. Определение молекулярных масс проводили вискозиметрически, методом ГПХ («Waters GPC-200») и парофазной осмометрии («Hitachi M115»). Содержание функциональных групп в полимерах определяли методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр «Bruker IFS-113V») с накоплением; УФ-спектроскопии («Specord UV-VIS») (группы R—C(O)~); рентгенофлуоресцентного анализа (VRA-2) (~C-Hal); мягкого озонирования (ADC-4) (C=C). Каталитические комплексы исследовали методами ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии на приборе «Bruker WP-200SV» с рабочей частотой 200 МГц (^1H) и 50,3 МГц (^{13}C).

Было установлено, что при тщательной очистке и осушке реагентов и аппаратуры галогениды и алкилдигалогениды алюминия (как и другие КЛ) не инициируют полимеризацию ИБ и других углеводородных мономеров в среде алифатических и ароматических растворителей, а также в хлористом этиле. Во всех случаях образование полимеров наблюдалось лишь при введении в систему соединений, способных выполнять роль сокатализатора [8].

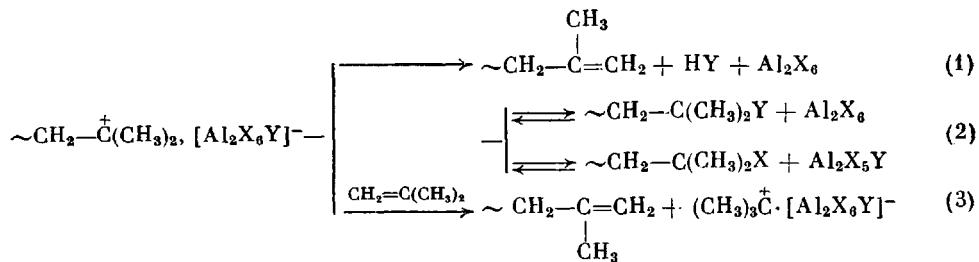
Было показано также, что эквимольные комплексы этих КЛ с такими протогенными соединениями, как вода, алифатические спирты и фенол обладают низкой каталитической активностью, однако дополнительный ввод КЛ или органического электроноакцептора (ОА) приводит к быстрому протеканию полимеризации, что связано с сольватацией анионных фрагментов этих комплексов избытком КЛ или ОА [9]. Иными словами, при полимеризации ИБ на рассматриваемых системах в состав аниона в активном центре полимеризации обычно входит несколько m молекул AlX_3 , а сам центр при $m=2$ можно изобразить как $\sim\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 \cdot [\text{Al}_2\text{X}_6\text{Y}]^-$, где Y — фрагмент сокатализатора.

Аналогичное явление наблюдается на системах, состоящих из AlX_3 с сокатализаторами, содержащими подвижный атом галогена, например третичный хлористый бутил (ТХБ). Об этом, в частности, свидетельствуют данные ПМР-спектроскопии для комплексов, полученных при смешении AlBr_3 и ТХБ в мольном соотношении 1 : 1 и 2 : 1 (растворитель CH_2Br_2 , $T=-30^\circ$)¹. Было показано, что указанные соединения находятся в растворе в трех формах: в свободном виде (I), в формах донорно-акцепторного (II) и ионно-парного (III) комплексов, и что все три формы находятся в состоянии динамического равновесия



При использовании эквимольных количеств RCl и AlBr_3 соотношение I : II : III = 8 : 4 : 1, а при добавлении еще одного моля Al_2Br_6 равновесие сильно смещается в сторону комплекса III и указанное соотношение становится равным 1 : 2 : 1.

На основе всех этих результатов и имеющихся литературных данных механизм реакции ограничения роста цепи, которые могут иметь место при полимеризации изобутилена на системах AlX_3 +сокатализатор RY , в несколько упрощенном виде (без стадии образования комплекса II и при $m=2$) можно представить следующей схемой:



¹ Синтез комплексов и исследование их ПМР-спектров выполнено совместно с лабораторией комплексного металлокатализа ИНЭОС им. А. Н. Несмейanova под руководством М. Е. Вольпина.

Таблица 1

Полимеризация ИБ на системах $\text{H}_2\text{O}-\text{AlBr}_3$ и $\text{RX}-\text{AlBr}_3$ состава 1 : 2
([ИБ]₀ = 1600 моль/л; [RX] = [H₂O] = 1 моль/л; гексан; -78°; 30 мин, Q = 100%)

Инициатор	$M_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	[n], моль/л	[C=C], %
H ₂ O	149	4,4	0,56	0,89
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ Cl	122	4,85	0,68	0,67
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ I	137	3,85	0,60	0,44

Таблица 2

Полимеризация ИБ на комплексах $\text{RC(O)X} \cdot n\text{AlBr}_3$ (n = 1 или 2)
([ИБ]₀ = 2350 моль/л; [катализатор]₀ = 7,5 моль/л; гексан; -78°; 15 мин)

Комплекс	Q, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	[C=O], %	[C=C], %
$\text{CH}_3\text{C(O)Br} \cdot \text{AlBr}_3$	75	98,6	5,2	—	43
$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C(O)Cl} \cdot \text{AlBr}_3$		Полимеризация не протекает			
$\text{PhC(O)Cl} \cdot \text{AlBr}_3$		То же			
$\text{CH}_3\text{C(O)Br} \cdot 2\text{AlBr}_3$	100	169	4,1	100	39
$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C(O)Cl} \cdot 2\text{AlBr}_3$	100	56	2,0	100	31
$\text{PhC(O)Cl} \cdot 2\text{AlBr}_3$	100	252	1,48	100	3

Активные центры полимеризации могут обратимо распадаться (реакция (2)), в результате чего на концах полимерных цепей оказываются атомы или группы, входящие ранее в состав аниона. Кроме этого процесса, в системах могут протекать реакции ограничения роста цепи через анион (реакция (1)) или мономер (реакция (3)), что приводит к образованию на концах полимерных цепей связей C=C.

На основе этой схемы можно сделать следующее заключение. При протекании безобразивной полимеризации в молекулах ПИБ не должно содержаться двойных связей, а если таковые имеются, то по их количеству можно судить об относительных скоростях реакций ограничения роста цепи через анион или мономер.

Данные, приведенные в табл. 1, демонстрируют как влияет природа со-катализатора RY, а следовательно, и соответствующего аниона на вклад реакции ограничения роста цепи, оцениваемой как доля (в %) полимерных молекул, содержащих связи C=C, от общего количества полимерных цепей [n]. Быстрее всего реакции ограничения роста протекают на центрах с противоионом, содержащим группу OH, а медленнее всего — на центрах с иодосодержащим анионом.

Так как системы с протоногенными со-катализаторами или соединениями типа *трет*-бутилгалогенидов не позволяют осуществлять контроль за головной группой в полимерной цепи, т. е. за стадией инициирования, то для более детального выяснения механизма полимеризации ИБ в качестве катализаторов нами были использованы комплексы бромистого алюминия с хлорангидридами органических кислот состава 1 : 1 и 2 : 1 (моль/моль).

С позиций «традиционных» подходов к механизму катионной полимеризации, не учитывающих влияния специфических сольватационных процессов на состав активных центров полимеризации, можно было бы ожидать, что во всех случаях на стадии инициирования в качестве головной группы в полимере должна находиться группа RCO—, а природа активных центров полимеризации, и следовательно, доля двойных связей в ПИБ должны быть взаимосвязанными. Однако полученные данные (табл. 2) указывают на ошибочность такого подхода.

Эквимольные комплексы AlBr₃ с пивалоилхлоридом и бензоилхлоридом не проявляют каталитической активности, а в молекулах ПИБ, образующихся в присутствии эквимольного комплекса AlBr₃ с ацетилхлоридом, нет карбонильных групп. В то же время все комплексы, состоящие из двух молекул AlBr₃ и одной молекулы галогенангидрида, обладают высокой ка-

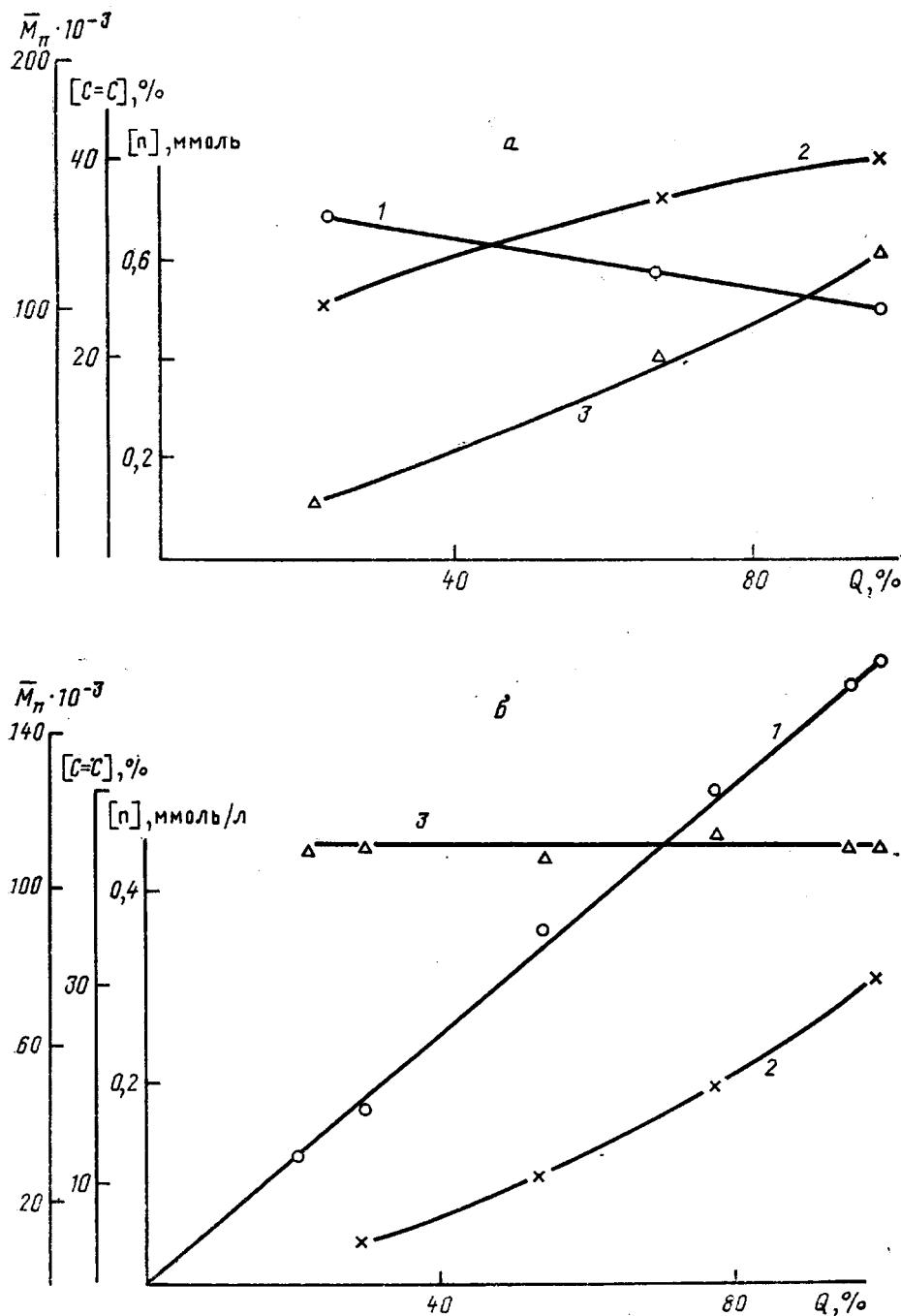


Рис. 1а, б

талитической активностью, а все молекулы ПИБ содержат группы RCO⁻. Из этих данных следует также, что при использовании комплексов состава 2:1 в полимеризационных системах нет реакций передачи цепи, ибо в противном случае часть молекул ПИБ не содержала бы карбонильные группы. Однако присутствие в полимерных цепях связей C=C указывает на наличие реакций обрыва, но скорости этих реакций очень сильно зависят от природы хлорангидрида.

С целью выяснения причин указанных различий нами были проведены детальные кинетические исследования полимеризации ИБ в присутствии каждого из указанных комплексов с полным анализом молекуляр-

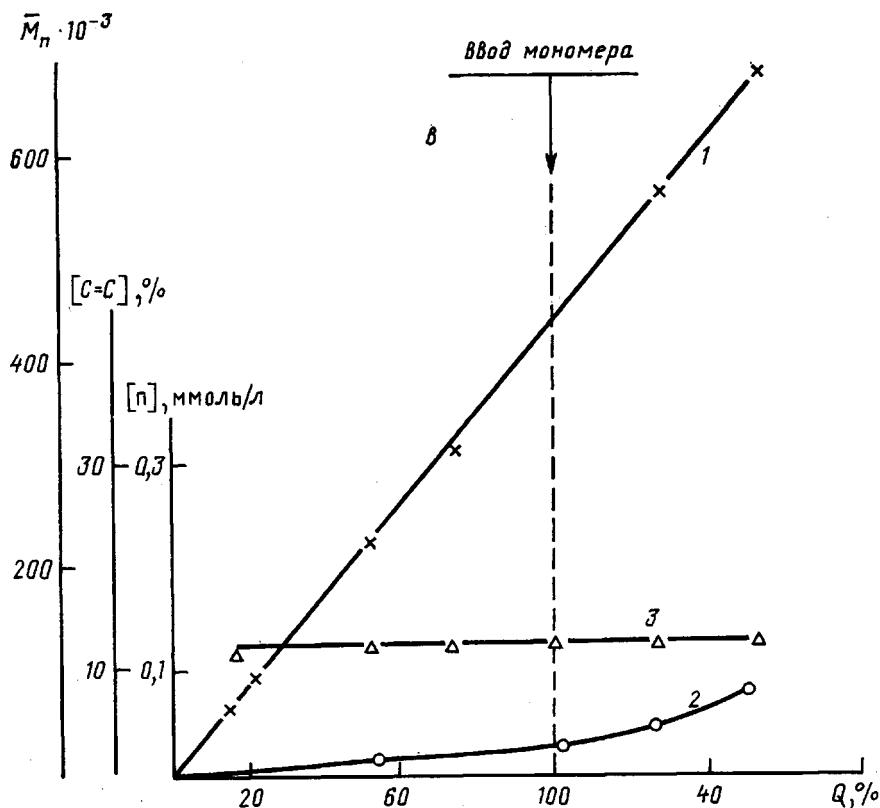


Рис. 1. Зависимости от конверсии Q значений \bar{M}_n (1), $[C=C]$ (2) и $[n]$ (3) при полимеризации ИБ в присутствии $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}\cdot\text{AlBr}_3$ (а), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}\cdot2\text{AlBr}_3$ (б) и $\text{PhC}(\text{O})\cdot\text{Br}\cdot2\text{AlBr}_3$ (в). Концентрация мономера 1250 (а), 1640 (б) и 1020 ммоль/л (в), концентрация катализатора 9,7 (а); 4,1 (б) и 4,6 ммоль/л (в)

ных масс образующихся полимеров и содержания в нем концевых групп: $\text{RCO}-$, $\text{C}=\text{C}$ или атома галогена.

Было установлено, что при использовании эквимольного комплекса $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}\cdot\text{AlBr}_3$, в дальнейшем обозначаемого как А-1, в стадии инициирования происходит перенос протона от метильной группы к молекуле изобутилена [10]. Если же в хлорангидриде по соседству с карбонилом нет подвижных атомов водорода, например в пиралоилхлориде или в бензоилхлориде, то соответствующие эквимольные комплексы катализитической активностью не обладают.

Показано, что при полимеризации ИБ в присутствии А-1 среднечисленная молекулярная масса ПИБ падает с глубиной процесса, а содержание связей $\text{C}=\text{C}$ и количество цепей нарастает (рис. 1, а). Эти данные однозначно свидетельствуют о существенном вкладе реакций ограничения роста цепей в данной системе.

В отличие от систем с участием А-1 при полимеризации ИБ на комплексе $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}\cdot2\text{AlBr}_3$ (А-2) концентрация полимерных цепей не зависит от конверсии, а молекулярная масса ПИБ линейно возрастает по ходу процесса (рис. 1, б), что может служить указанием на «квазиживущий» характер полимеризации. Однако значительное увеличение с конверсией количества полимерных молекул, содержащих связь $\text{C}=\text{C}$, указывает на протекание реакции обрыва. Дополнительными опытами было показано, что в этой реакции происходит перенос протона на анион, но возникающая при этом суперкислота $\text{HBr}\cdot\text{Al}_2\text{Br}_6$ не участвует в реакции реинициирования [7].

Из данных по полимеризации ИБ в присутствии комплекса $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}\cdot2\text{AlBr}_3$ (Б-2) (рис. 1, в) следует, что данная система является «квазиживущей». Так, молекулярная масса ПИБ линейно возрастает по ходу

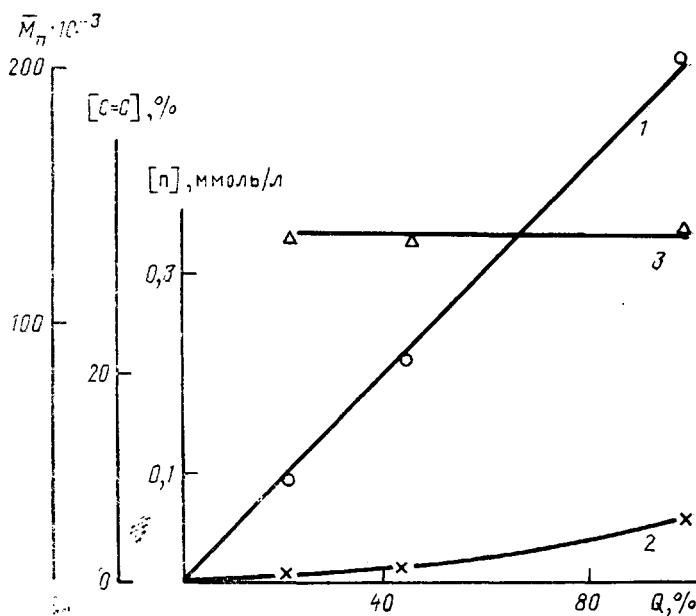
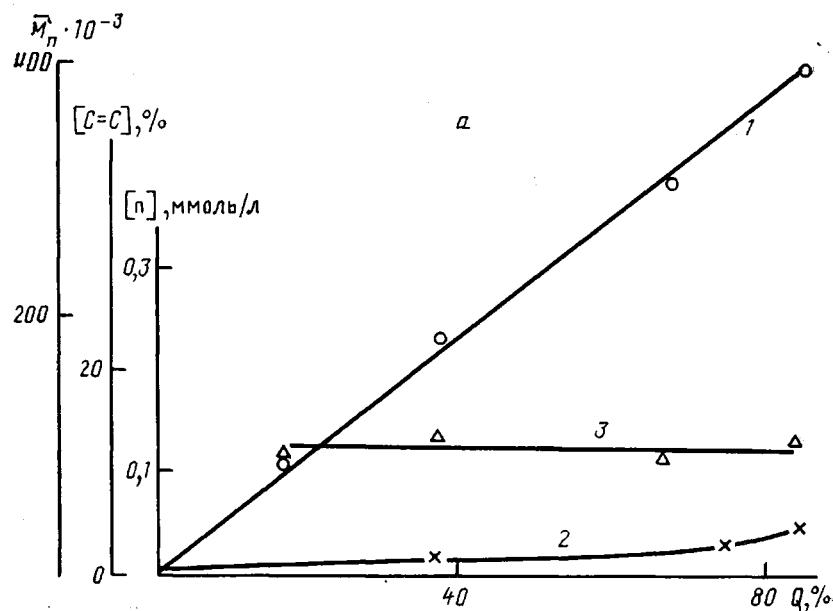


Рис. 2. Зависимости от конверсии \bar{M}_n (1), $[C=C]$ (2) и $[n]$ (3) при полимеризации ИБ в присутствии смешанного комплекса АБ-1 (а) и системы А-2+2,5-диметилпироридин·AlBr₃ (б). [ИБ]=1250 ммол/л, [АБ-1]=2,3; [А-2]=4,1 ммол/л, концентрация комплекса диметилпироридин·AlBr₃ составляет 0,5 ммол/л

процесса, причем эта зависимость сохраняется и при введении новой порции мономера по завершению полимеризации. Концентрация полимерных цепей не изменяется ни на первой, ни на второй стадии, а количество связей С=С по завершении первой стадии не превышает 3%.

Сравнительный анализ всех кинетических данных, полученных при использовании комплексов А-2 и Б-2, позволил нам предположить, что крайне низкие скорости реакции обрыва в присутствии Б-2 связаны с сольватацией первоначально образующегося активного центра полимеризации молекулами исходного комплекса. Для доказательства справедливости этого предположения нами был синтезирован комплекс АБ-1 путем смешения эквимольных количеств комплексов А-1 и RhC(O)Cl·AlBr₃ (Б-1).

Методом ПМР-спектроскопии было показано, что в индивидуальном виде А-1 и Б-1 являются донорно-акцепторными комплексами, однако при их смешении происходит образование нового комплекса, содержащего ионную форму с катионом CH_3CO^+ . Образование такой ионной формы можно объяснить лишь специфической сольватацией потенциального для А-1 аниона AlBr_4^- молекулой комплекса Б-1.

В результате инициирования комплексом АБ-1 в качестве головной группы на концах всех цепей ПИБ возникает группа $\text{CH}_3\text{CO}-$, а сама полимеризация, как и при использовании комплекса Б-2, протекает по типу «квазиживущих» процессов (рис. 2, а).

Было показано также, что в качестве сольватирующего агента, способствующего реализации «квазиживущей» полимеризации, могут выступать и другие комплексные соединения алюминия, в частности комплекс AlBr_3 с 2,5-диметилпиридином (Л-1). Так, при добавлении небольших количеств комплекса Л-1 к комплексу А-2, который, как уже указано, вызывает образование ПИБ, содержащего ~40% связей $\text{C}=\text{C}$, процесс становится «квазиживущим» и содержание связей $\text{C}=\text{C}$ в полимере падает до 5% (рис. 2, б).

Полученные данные в своей совокупности указывают на важную роль сольватации активного центра полимеризации ИБ некоторыми комплексными соединениями галогенида алюминия при реализации «квазиживущих» процессов. При этом следует отметить, что сольватация аниона свободным галогенидом алюминия, напротив, способствует протеканию реакции обрыва. На это указывают как данные табл. 1, так и тот факт, что при полимеризации ИБ в присутствии Б-2 дополнительный ввод AlBr_3 приводит к возрастанию связей $\text{C}=\text{C}$ в ПИБ с 3 до 12% ($[\text{Б-2}] = [\text{AlBr}_3] = 7,5 \text{ ммол/л}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kennedy J. P. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 1. P. 1.
2. Kennedy J. P. // J. Appl. Polymer Sci. Symp. 1984. № 39. P. 21.
3. Kennedy J. P., Marechal E. Carbocation Polymerization. N. Y., 1982.
4. Sawamoto M., Kennedy J. P. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1982. V. 18. № 3. P. 1301.
5. Kennedy J. P., Smith R. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 6. P. 1523.
6. Kennedy J. P., Ross L. R. // Polymer Bull. 1981. V. 5. P. 67.
7. Несмелов А. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1988.
8. Ежова Е. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1981.
9. Несмелов А. И., Вырихин В. С., Ежова Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2046.
10. Несмелов А. И., Орлинков А. В., Мурачев В. Б., Вырихин В. С., Ахрем И. С., Вольпин М. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 2233.

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

Поступила в редакцию
03.01.91

V. S. Byrikin, A. I. Nesmelov, V. B. Murachev, Ye. A. Yezhova,
T. V. Chulochnikova

REALIZATION OF «QUASILIVING» PROCESSES IN POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE IN THE PRESENCE OF CATALYTIC SYSTEMS ON THE BASE OF ALUMINIUM HALIDES

Summary

Influence of solvation on the mechanism of polymerization of isobutylene in the presence of catalytic systems on the base of aluminum halides is described. Polymerization of isobutylene under the action of complexes of aluminum bromide with halogen anhydrides of organic acids has been studied in details. The mechanism of initiation and rates of chain limitation reactions are shown to depend on the nature of halogen anhydride and on the complex components ratio. The solvation of the active centre of polymerization with aluminium bromide complexes is concluded to take place in «quasiliving» processes, while the solvation of the anion with free aluminium halide promotes the reaction of chain limitation.