

УДК 541.64:547.313.4

АССОЦИАЦИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА В ГЕКСАНЕ

© 1995 г. В. Б. Мурачев, А. И. Несмелов, И. В. Калютич, В. А. Сперанский, В. С. Бырихин

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 26.04.94 г.

Метод вискозиметрии использован для проверки предположения об ассоциации активных центров при катионной полимеризации изобутилена в *n*-гексане при -78°C в присутствии инициирующей системы *tert*-бутилхлорид–этилалюминийсесквихлорид. Показано, что время истечения недезактивированного полимерного раствора после завершения полимеризации значительно больше, чем время истечения раствора этого полимера с той же концентрацией, но после дезактивации. Степень ассоциации, рассчитанная как отношение кажущейся M_n дезактивированного полимера, равна 1.36, что соответствует 50–60%-ному содержанию ассоциированных макромолекул в недезактивированном растворе.

Хорошо известно, что для анионной полимеризации олефинов в неполярных средах характерна ассоциация активных центров, степень которой определяется рядом факторов: концентрацией инициатора, природой противоиона и мономера, наличием сольватирующих добавок и т.п. [1, 2]. Для процессов катионной полимеризации данные об ассоциации активных центров в литературе отсутствуют. По всей вероятности, этому вопросу не уделялось должного внимания из-за значительной неопределенности представлений о характере таких центров, их реальной концентрации и т.п. [3] в отличие от более изученных анионных систем, например, на основе литийалкилов.

Для выяснения возможности ассоциации активных центров в катионной полимеризации изобутилена нами использован метод вискозиметрии, который ранее применяли в аналогичных целях при изучении анионных процессов [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изобутилен полимеризовали в *n*-гексане при -78°C под действием инициирующей системы *tert*-бутилхлорид (*t*-BuCl)–этилалюминийсесквихлорид ($\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$) (молярное соотношение 1 : 2).

Гексан встряхивали с H_2SO_4 , промывали раствором NaOH , водой, сушили над CaCl_2 , молекулярными ситами 4 Å и калий-натриевым сплавом. Изобутилен выдерживали над щелочью и дополнительно сушили CaH_2 , бутиллитием и переконденсировали в вакууме. *t*-BuCl сушили над CaCl_2 , молекулярными ситами и перегоняли. $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ использовали в виде продажного раствора в гексане.

Концентрированные гексановые растворы компонентов инициирующей системы в токе сухого аргона вводили в раствор мономера, помещенный непосредственно в несколько модифицированный вискозиметр Уббелоде и охлажденный до -78°C . По завершении полимеризации изобу-

тилена (предварительно определенное дилатометрически время, необходимое для достижения полной конверсии, составляло около 10 мин) несколько раз при -78°C определяли время истечения недезактивированного раствора t_{nd} . Различия между отдельными измерениями не превышали 1 с; в таблице приведено среднее значение.

В дальнейшем определяли концентрацию полимерного раствора, полизобутилен выделяли метанолом, сушили, а затем готовили раствор такого дезактивированного полимера с той же концентрацией и при -78°C измеряли время истечения этого раствора t_d (таблица). Значительное снижение t_d по сравнению с t_{nd} свидетельствует о том, что дезактивация приводит к снижению вязкости системы. Этот факт является следствием ассоциации активных центров в недезактивированной системе даже по окончании полимеризации. В отдельном опыте показано, что такая система сохраняет полимеризационную активность при полной конверсии первой порции мономера и введении свежей порции изобутилена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки степени ассоциации A использовали уравнение, предложенное в работе [5], авторы которой рассчитали, что для растворов полимеров сумма $a + k_x = 1.1 \pm 0.1$, где a – показатель степени в уравнении Марка–Куна–Хаувинка, k_x – константа Хаггинса, и подтвердили это экспериментально для ряда комбинаций полимер–растворитель. Справедливость предложенного равенства нами проверена для пары полизобутилен–толуол при 30°C ; эти условия используют для определения средневязкостной молекулярной массы \bar{M}_n (полизобутилен) по уравнению $[\eta] = 2.4 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.65}$ [6]. Для трех образцов полизобутилена с $[\eta] = 0.40, 0.92$ и 0.99 дL/g ($\bar{M}_n = 90500, 326000$ и 365000) по тангенсам угла на-

Результаты вискозиметрии недезактивированного и дезактивированного растворов ПИБ в гексане при -78°C *

Раствор	$\bar{c}_{\text{ПИВ}}$, г/дл	Время истечения раствора**, с	$\eta_{\text{уд}}/c$, дл/г	[η], дл/г		A
				"по Хаггинсу"	"по Мартину"	
Недезактивированный	3.7	58.0 ($t_{\eta\text{д}}$)	1.27	0.54	0.47	1.36
Дезактивированный	3.7	44.9 (t_{η})	0.92	0.44	0.40	1.36

* Условия полимеризации: [изобутилен] = 0.67 моль/л, [*t*-BuCl] = 8.25 ммоль/л, [Et_{1.5}AlCl_{1.5}] = 16.5 ммоль/л, -78°C , 15 мин.

** Время истечения растворителя 10.2 с.

клона соответствующих экстраполяционных прямых в координатах уравнения Хаггинса

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k_X [\eta]^2 c$$

($\eta_{\text{уд}}/c$) получены значения $k_X = 0.52, 0.59$ и 0.53 ; среднее значение $k_X = 0.55$. Сумма $a + k_X = 1.20$, согласующаяся с интервалом величин, предсказанным авторами работы [5], использована нами для дальнейших расчетов.

Таким же образом для гексанового раствора одного из образцов полизобутилена определяли величину k_X при -78°C . Для этих условий найдено, что $k_X = 0.67$; соответственно $a = 1.20 - 0.67 = 0.53$. Используя полученное значение k_X и приведенные в таблице значения $\eta_{\text{уд}}/c$, можно попытаться рассчитать по уравнению Хаггинса характеристические вязкости для дезактивированного [η]_д и недезактивированного [η]_{нд} растворов полизобутилена. Эти показатели "по Хаггинсу", также представленные в таблице, как оказалось, следует рассматривать лишь как оценочные, поскольку достаточно надежные величины характеристических вязкостей при использовании экстраполяционного уравнения Хаггинса можно получить только при $[\eta]c < 1$ [7]. Если это неравенство не соблюдается, то рекомендуется [7] применять экстраполяционное уравнение Мартина

$$\ln(\eta_{\text{уд}}/c) = \ln[\eta] + k_M [\eta] c,$$

где k_M – константа Мартина, которую подобно константе Хаггинса находили из зависимости $\ln(\eta_{\text{уд}}/c)$ от концентрации раствора полизобутилена (гексан, -78°C); $k_M = 0.57$.

Применяя полученное значение k_M и приведенные в таблице величины t_{η} и $t_{\eta\text{д}}$, итерационным методом рассчитаны показатели [η]_д и [η]_{нд} "по Мартину", которые также представлены в таблице. Степень ассоциации макромолекул в недезактивированном растворе полизобутилена

выражали отношением кажущейся средневязкостной ММ полизобутилена в недезактивированном растворе $\bar{M}_{\eta, \text{нд}}$ к средневязкостной молекуллярной массе того же полимера после дезактивации $\bar{M}_{\eta, \text{д}}$ по описанной выше методике

$$A = \bar{M}_{\eta, \text{нд}} / \bar{M}_{\eta, \text{д}} = ([\eta]_{\text{нд}} / [\eta]_{\text{д}})^{1/a}.$$

При подстановке в это уравнение значений [η]_{нд} и [η]_д "по Мартину" получено $A = 1.36$. Это значение указывает на то, что около 50 - 60% макромолекул полизобутилена в недезактивированном растворе ассоциировано (вероятно, димеризовано) в результате взаимодействия активных центров.

Представленные выше данные впервые демонстрируют, что при катионной полимеризации олефинов в неполярных растворителях, как и при анионной полимеризации, может иметь место ассоциация активных центров. Вместе с тем, эти данные заставляют по-новому взглянуть на природу и состояние таких центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. С. 312.
2. Гантмахер А.Р. // Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968. С. 173.
3. Matyjaszewski K. // New Polym. Mater. 1990. V. 2. № 2. P. 115.
4. Morton M., Pett P.A., Tellers J. // Intern. Symp. on Macromol. Chem. Tokyo-Kyoto, 1966. P. 1.
5. Виленчик Л.З., Будтов В.П., Нестеров В.В., Красиков В.Д., Бельникович Н.Г., Беленький Б.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 1114.
6. Krigbaum W., Flory P. // J. Polym. Sci. 1953. V. 11. № 1. Р. 37.
7. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. С. 185.

Association of Active Centers in Cationic Polymerization of Isobutylene in Hexane

V. B. Murachev, A. I. Nesmelov, I. V. Kaluytich, V. A. Speranskii, and V. S. Byrikhin

Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – Viscometry was used to ascertain the hypothesis on association of the active centers in cationic polymerization of isobutylene in n-hexane at -78°C initiated by the tert-butyl chloride–ethylaluminum sesquichloride system. It is shown that the efflux time of nondeactivated polymer solution measured after polymerization is complete is considerably higher than the efflux time of the solution of this polymer with the same concentration after deactivation. The degree of association calculated as a ratio of the apparent weight-average molecular mass of nondeactivated polymer M_{η} to that of deactivated polymer was found to be 1.36. This corresponds to 50 - 60% content of associated macromolecules in the solution of nondeactivated polymer.