

УДК 541(64+49):547.313.4

РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМ КИСЛОТА ЛЬЮИСА–ЭФИР

© 1997 г. Wu Guanying, Wu Yixian, Rao Guoying, Liu Yuanlin

Institute of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical and Technology,
Heping Street, Beijing, 100029, P.R. China

Поступила в редакцию 30.05.96 г.

Принята в печать 20.10.96 г.

Исследовано влияние соотношения *трем*-бутилацетат : BCl_3 на процесс катионной полимеризации изобутилена. На основании данных ГПХ, УФ- и ИК-спектроскопии показано наличие двух типов инициирующих центров, относительное содержание которых определяется соотношением *трем*-бутилацетат : BCl_3 .

В работе [1] была отмечена роль комплексообразования и влияние следов воды в процессе полимеризации винилизобутилового эфира в среде толуола в присутствии системы $\text{EtAlCl}_2 +$ эфир. В настоящей работе мы исследовали влияние соотношения *трем*-бутилацетат : BCl_3 при полимеризации на этой системе изобутилена в среде метиленхлорида. Изменения ИК- и УФ-спектров инициирующей системы при варьировании соотношения ее исходных компонентов было сопоставлено с характером изменения ММ и ММР полизобутилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

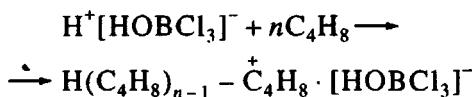
BCl_3 квалификации х. ч. фирмы "Koch-Light Lab. Ltd." (England) использовали без дополнительной очистки. *трем*-Бутилацетат получала взаимодействием ацетилхлорида с *трем*-бутанолом и перегоняли перед использованием. Метиленхлорид фирмы "Beijing Chem. Plant" высушивали молекулярными ситами 4А в течение 2 недель и перегоняли перед использованием. Изобутилен – коммерческий продукт фирмы "Beijing Yanshan Petro-Chem. Corp." пропускали через раствор триизобутилалюминия непосредственно перед применением.

Содержание остаточной воды в реакционной системе, определенное по Фишеру, составляло 0.0064%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые ГПХ образцов полизобутилена, полученных при разном мольном соотношении *трем*-бутилацетат : BCl_3 , а в табл. 1 – рассчитанные по этим кривым значения ММ и ММР. Полимеризация изобутилена в от-

сутствие эфира, очевидно, происходит из-за наличия в реакционной системе примесей. Контрольные эксперименты с остановкой и возобновлением процесса позволили предположить, что основной такой примесью являются следы воды. Инициирующим центром в этом случае выступает комплекс, образуемый молекулами воды и BCl_3 :



Как видно из рис. 1, кривые ГПХ становятся бимодальными уже после введения в реакционную систему небольших количеств *трем*-бутилацетата. Два пика на кривых ГПХ присутствуют в интервале соотношений эфир : BCl_3 от 0.0285 до 0.2273, при этом их относительная интенсивность постоянно изменяется в сторону увеличения низкомолекулярного. Высокомолекулярный пик практически исчезает после соотношения эфир : $\text{BCl}_3 = 0.2273$ и при дальнейшем росте этого соотношения образуется более низкомолекулярной полимер с унимодальным распределением.

Следовательно, можно заключить, что более высокомолекулярный пик на кривых ГПХ соответствует полимеру, формирующемуся на активных центрах, образованных комплексом $\text{H}_2\text{O}-\text{BCl}_3$; эти центры преобладают при отсутствии *трем*-бутилацетата или при его небольшом количестве в реакционной смеси. Бимодальные кривые ГПХ свидетельствуют о возможном образовании полимера на двух инициирующих центрах: один образован комплексом вода– BCl_3 , другой – комплексом эфир– BCl_3 . С увеличением концентрации *трем*-бутилацетата происходит постепенное замещение воды в комплексе с BCl_3 на молекулы эфира, и полимеризация протекает преимущественно на

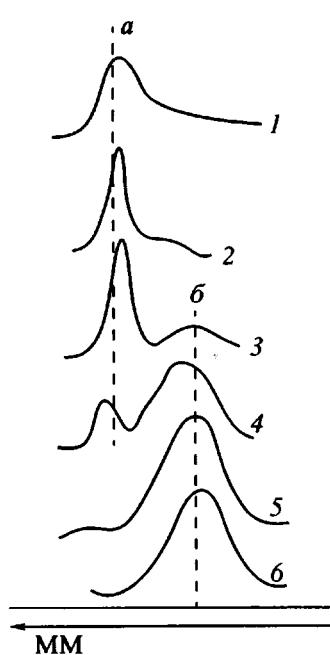


Рис. 1. Кривые ГПХ полизобутилена, полученного при разных соотношениях эфир : BCl_3 . Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

комплексах второго типа (эфир– BCl_3). Такое предположение подтверждает факт образования полимера с высоким выходом при соотношении эфир : $\text{BCl}_3 = 0.4545$ (табл. 1) и полное отсутствие высокомолекулярного пика на кривой ГПХ данного полимера (рис. 1); т.е. в этом случае инициирования на центрах, образованных комплексом вода– BCl_3 , не происходит.

Комплексообразование в изучаемой катализитической системе подтверждают УФ-спектры, снятые для различных соотношений *трет*-бутилацетат : BCl_3 (табл. 2, рис. 2). Пик *a* при 319.8 нм на кривой 1 рис. 2 соответствует комплексу H_2O – BCl_3 , а пик *b* при 233.2 нм на кривой 7 того же ри-

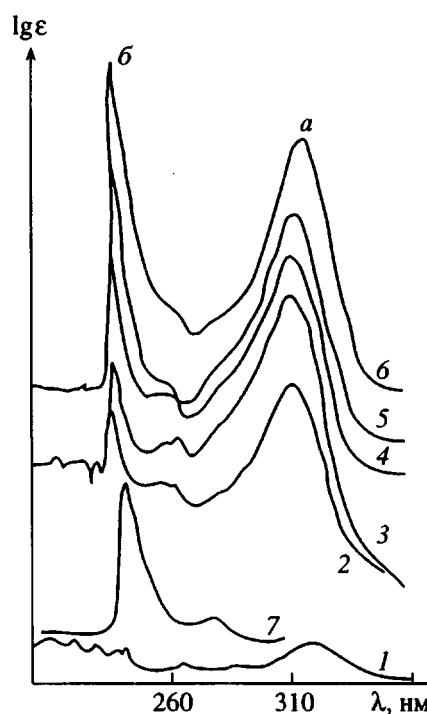


Рис. 2. УФ-спектры смесей *трет*-бутилацетат– BCl_3 в метиленхлориде. Номера спектров соответствуют номерам опытов в табл. 2.

сунка отвечает переходу $n-\pi^*$ в *трет*-бутилацетате. После добавления небольших количеств *трет*-бутилацетата к раствору BCl_3 в метиленхлориде и перемешивания в течение 2 мин пик с максимумом при 319.8 нм смещается к 312.8 нм, а пик *b* сдвигается с 233.2 до 229.2 нм. Эти сдвиги полос, равно как и изменения их коэффициентов экстинкции (табл. 2), свидетельствуют не только о частичном связывании молекул эфира в комплекс, но также и о существовании находящихся в равновесии и конкуренции двух указанных выше типов активных центров.

Значительная ширина пика *a* при 312.8 нм может свидетельствовать о том, что он является

Таблица 1. Влияние отношения *трет*-бутилацетат : BCl_3 на полимеризацию изобутилена (концентрация изобутилена в метиленхлориде 1.23 моль/л, $[\text{BCl}_3] = 0.26$ моль/л, 30°C, продолжительность полимеризации 15 мин)

Опыт	Мольное отношение эфир : BCl_3	Выход полимера, %	$M \times 10^{-4}$				\bar{M}_w/\bar{M}_n
			пик I	пик II	\bar{M}_n	\bar{M}_w	
1	0	36.7	8.04	–	0.75	3.19	4.2
2	0.0285	24.1	50.3	–	10.4	35.6	3.6
3	0.0568	11.6	50.3	1.4	3.3	31.7	9.5
4	0.1136	34.2	50.3	1.6	1.3	9.6	7.6
5	0.2273	94.2	36.4	0.7	0.53	1.12	2.1
6	0.4545	97.5	–	0.04	0.29	0.45	1.6
7	1.0	0	–	–	–	–	–

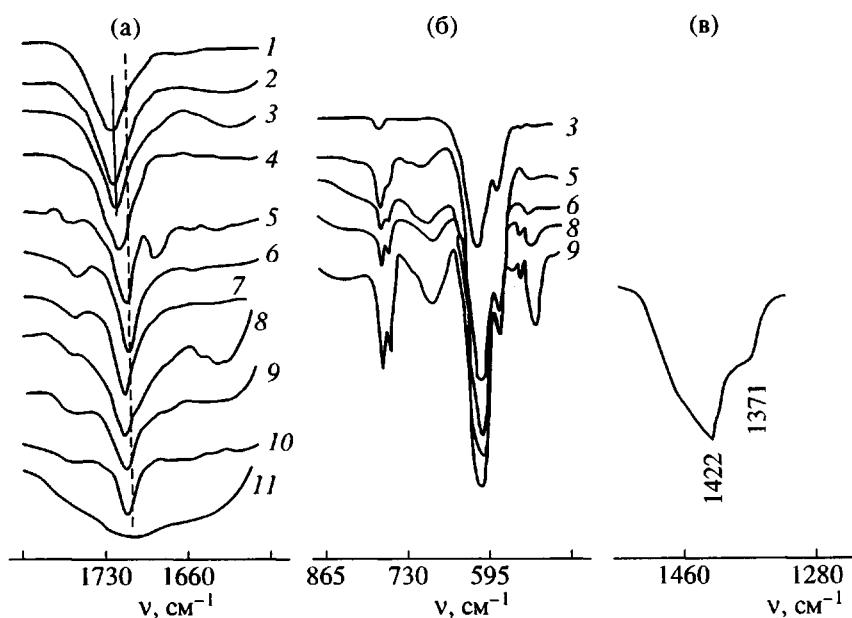


Рис. 3. ИК-спектры *трем*-бутилацетата (1) и смесей *трем*-бутилацетат : BCl_3 (2-11) в метиленхлориде при концентрации BCl_3 1.06 моль/л. Мольное отношение эфир : BCl_3 = 5.8 (2), 4.0 (3), 2.0 (4), 1.0 (5), 0.45 (6), 0.23 (7), 0.11 (8), 0.09 (9), 0.06 (10), 0.03 (11) и 2.0 (в). $T = -30$ (а, б) и $+30^\circ\text{C}$ (в); время выдержки 2 (а, б) и 45 мин (в). а – область 1590 – 1800 cm^{-1} , б – 595 – 1000 cm^{-1} , в – 1280 – 1500 cm^{-1} .

суперпозицией двух полос, относящихся к комплексам BCl_3 как с водой, так и с эфиrom. Полоса *a* является более интенсивной до соотношения эфир : BCl_3 = 0.4545. Однако уже после равномольного соотношения эфир : BCl_3 более интенсивной становится полоса *b* при 233.2 нм. Эти данные однозначно указывают как на существование двух типов инициирующих центров в системе, так и на конкуренцию их в процессе полимеризации с постепенным исчезновением комплекса $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ и полной заменой его на комплекс BCl_3 -эфир.

Прекращение полимеризации изобутилена при содержании *трем*-бутилацетата сверхравномольного скорее всего является следствием химического взаимодействия этого эфира с BCl_3 , что согласуется с литературными данными [2, 3] и результатами ИК-спектроскопии (рис. 3).

При увеличении отношения *трем*-бутилацетат : BCl_3 от 0.0571 до 1.0000 полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы в эфире, смещается от 1730 до 1710 cm^{-1} . Однако полоса валентных колебаний карбонила снова возвращается к 1730 cm^{-1} и становится более узкой, чем для чистого эфира, в случае мольного отношения эфир : BCl_3 более 1.0. Это подтверждает факт химического взаимодействия и изменения строения комплекса. Также изменяется полоса 644 cm^{-1} , соответствующая комплексу BCl_3 -вода: с увеличением соотношения эфир : BCl_3 интенсивность этой полосы уменьшается, и она полностью исчезает при ис-

пользовании эфира в количестве сверх эквимольного (рис. 3).

Кроме того, из рис. 3в видно появление новой полосы при 1371 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{B}-\text{Cl}$: эта полоса появляется на ИК-спектре смеси с соотношением *трем*-бутилацетат : BCl_3 = 2.0 после ее выдержки в течение 45 мин. Следовательно, в исследуемой инициирующей системе возможно протекание реакции

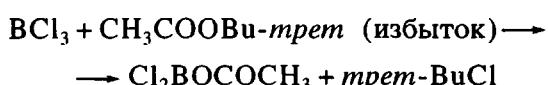


Таблица 2. Данные УФ-спектров смесей *трем*-бутилацетата с BCl_3 (концентрация BCl_3 в метиленхлориде 0.052 моль/л, -30°C , продолжительность смешения 2 мин)

Опыт	Мольное отношение эфир : BCl_3	λ_a , нм	$\lg \epsilon$	λ_b , нм	$\lg \epsilon$
		пик <i>a</i>		пик <i>b</i>	
1	0	319.8	0.18	–	–
2	0.0571	312.8	1.18	229.2	1.01
3	0.2273	312.4	1.38	230.6	1.12
4	0.4545	313.4	0.95	230.6	1.00
5	1.0000	315.3	1.52	230.6	1.80
6	3.3333	319.0	1.76	232.4	2.28
7	Эфир + CH_2Cl_2	–	–	233.2	1.89

Таким образом, результаты ГПХ-анализа, УФ- и ИК-спектроскопии показывают, что при полимеризации изобутилена на инициирующей системе *трет*-бутилацетат + BCl_3 процесс идет на двух типах инициирующих центров – комплексах BCl_3 –вода и BCl_3 –эфир, причем доля последних возрастает с увеличением количества эфира в системе. Однако при использовании эфира в качестве сверхэквимольного становится заметным взаимодействие эфира с BCl_3 , приводящее к образованию неактивного в полимеризации соединения – $\text{CH}_3\text{COOBCl}_2$.

Авторы выражают благодарность Национальному фонду естественных наук Китая за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu Guanying, Han Xinhua, Cheng Bin // Polym. Bull. 1989. V. 22. P. 341.
2. Faust R., Kennedy J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 25.
3. Bonner T.G., Savrille N.M. // J. Chem. Soc. 1960. № 7. P. 2851.

The Role of Complexation in Cationic Polymerization of Isobutylene by Lewis Acid-Ester Systems

Wu Guanying, Wu Yixian, Rao Guoying, and Liu Yuanlin

*Institute of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical and Technology,
Heping Street, Beijing 100029 Peoples Republic of China*

In aluminium chloride ($\text{AlRmCl}_3\text{-m}$)–ester-isobutyl vinyl ether (IBVE)–tobulene and boron trichloride BCl_3 –ester-isobutylene(IB)–methylene chloride (CH_2Cl_2) systems, the optimum ratios between esters and Lewis acids are very different. In order to get more insight into these reactions, the role of the $\text{CH}_3\text{COOtert-Bu}/\text{BCl}_3$ ratio was investigated in detail. The data of GPC, UV, and IR spectroscopy showed clearly the virtual coexistence of different sorts of initiating centers and the role of competitive complexation between them.