

УДК 541.64:542.952

## О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ КИСЛОТ ЛЬЮИСА И КАТИОНОГЕННЫХ СОКАТАЛИЗАТОРОВ

© 2005 г. В. С. Бырихин, А. И. Несмелов, Е. В. Лузганова, Е. А. Федорова, В. П. Зубов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 29.06.2004 г.  
Принята в печать 02.02.2005 г.

Рассмотрен механизм низкотемпературной ( $T \leq -70^\circ\text{C}$ ) кационной полимеризации углеводородных мономеров под действием каталитических систем, состоящих из кислот Льюиса и катионогенных сокатализаторов, в среде малополярных растворителей. Показано, что независимо от силы кислоты активные центры полимеризации в большинстве случаев имеют противоион, включающий две молекулы кислоты, а сами центры обратимо распадаются на “спящие” полимерные цепи с концевым атомом галогена и свободную кислоту Льюиса. На примере полимеризации изобутилена в среде *n*-гексана в присутствии систем типа  $\text{AlBr}_3-\text{RCI}$  показано, что ММ полизобутилена в основном определяется величиной эффективности инициирования, которая зависит от соотношения компонентов катализатора, способа формирования последнего и начальной концентрации мономера. В изученных системах протекают реакции комплексообразования между кислотой Льюиса и мономером, которые оказывают влияние на все стадии полимеризационного процесса, в том числе на эффективность инициирования.

В течение последних 10–15 лет появилось большое число публикаций, посвященных глубокому исследованию механизма низкотемпературной кационной полимеризации углеводородных мономеров, в первую очередь изобутилена, под действием каталитических систем на основе различных кислот Льюиса, что связано с уже доказанной возможностью проводить эти процессы по механизму “квазиживой” полимеризации [1–5]. Основные работы касаются полимеризации изобутилена в присутствии систем на основе или слабых кислот Льюиса (например,  $\text{TiCl}_4$ ) [6–14], или сильных кислот Льюиса (например,  $\text{AlBr}_3$ ) [15–18].

Тем не менее, до сих пор нет единой точки зрения на природу образующихся активных центров полимеризации и механизм реакций обрыва цепи, которая позволила бы обоснованно находить оптимальные условия проведения процессов “живой” полимеризации углеводородных мономеров. В настоящей публикации обобщаются наши и литературные данные, касающиеся природы актив-

ных центров полимеризации в этих процессах, а также рассматривается роль различных факторов, влияющих на скорость процесса и ММ полимеров, на примере полимеризации изобутилена под действием каталитических систем на основе  $\text{AlBr}_3$  в среде *n*-гексана при  $-78^\circ\text{C}$ .

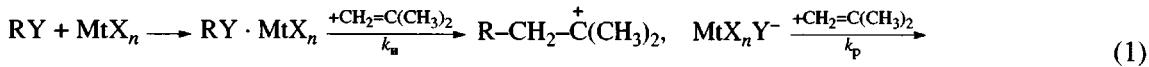
Ранее [15] нами было показано, что не только слабые, но и сильные кислоты Льюиса не вызывают полимеризацию углеводородных мономеров в отсутствие соединений, способных выполнять роль сокатализаторов ( $\text{R}Y$ ), которые в соответствии с принятой терминологией, условно разделяются на протоно- и катионогенные.

Поскольку протоногенные сокатализаторы в отличие от катионогенных способны к ассоциации и могут приводить к реакциям гидролиза, алкоголиза и другим, осложняющим протекание собственно полимеризации, в данной работе в основном будут рассмотрены вопросы, относящиеся к низкотемпературной кационной полимеризации углеводородных мономеров под действием систем, состоящих из кислот Льюиса и катионогенных сокатализаторов.

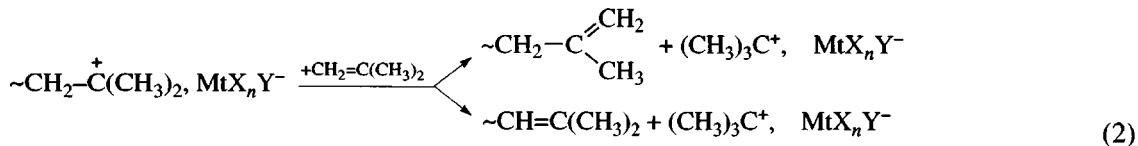
E-mail: luzganevg19@mail.ru (Лузганова Евгения Викторовна).

Следует отметить, что во многих статьях и монографиях, даже в опубликованных сравнительно недавно, например в работах [19, 20], в основном используется та же схема полимеризационного механизма (назовем ее – “традиционная”),

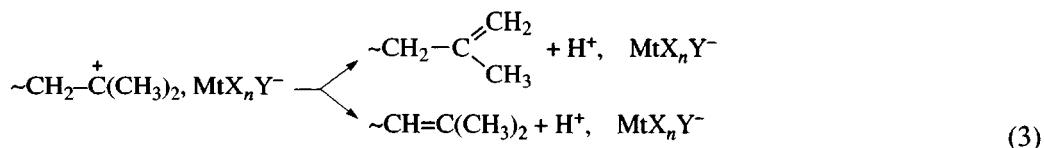
### Инициирование и рост цепи



### Передача цепи на мономер ( $k_m$ )



### Передача цепи на анион ( $k_a$ )



### Обрыв цепи с захватом фрагмента противоиона ( $k_o$ )

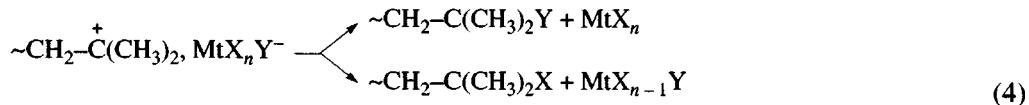


Схема 1

В соответствии с этой схемой активные центры полимеризации возникают при взаимодействии мономера с комплексами эквимольного состава  $RY \cdot MtX_n$ . Однако при этом совсем не учитывается тот факт, что стабильность одного и того же аниона типа  $MtX_n Y^-$ , влияющая на все стадии полимеризации, может быть существенно повышена за счет специфической сольватации его различными электроноакцепторными соединениями, в качестве которых могут выступать как сами кислоты Льюиса, так и органические электроноакцепторы, как это подробно рассмотрено в работах [15, 24]. В данных публикациях, а также в работах [25–28] нами сделано аргументированное заключение, что в процессах низкотемпературной полимеризации углеводородных мономеров комплексы галогенидов алюминия с  $RY$  эквимольного состава в большинстве своем являются неактивными, а в состав аниона в активном центре полимеризации входит обычно две моле-

кулы  $AlX_3$ , т.е. сам центр можно представить как  $\sim M^+ Al_2X_6 Y^-$ .

В результате детального исследования механизма низкотемпературной полимеризации изобутилена в смешанном растворителе гексан-метилхлорид (60 : 40 об.%) под действием каталитических систем, состоящих из такой слабой кислоты Льюиса, как  $TiCl_4$ , и различных катионогенных сокатализаторов типа дикумилхлорида или гидрохлорированных изобутиленовых полимеров  $H-[CH_2-C(CH_3)_2]_n-Cl$  ( $n = 2, 3, 36$ ), авторы работ [6–8, 10–14] также пришли к выводу, что рост цепи осуществляется на тех цепях, которые имеют димерные противоионы  $Ti_2Cl_9^-$ , которые, в частности, могут образовываться при взаимодействии  $TiCl_4$  с эквимольными неактивными центрами  $\sim MCl \cdot TiCl_4$  [7].

Обобщая эти результаты, можно заключить, что в отсутствие органического электроноакцептора в рассматриваемых системах, независимо от силы используемой кислоты Льюиса, в состав аниона активного центра полимеризации в большинстве случаев входит две молекулы кислоты Льюиса. Иными словами, активный центр полимеризации представляет собой  $\sim M^+$ ,  $Mt_2X_{2n}Y^-$ , а не  $\sim M^+$ ,  $MtX_nY^-$ , как видно из схемы 1.

Следующий вопрос, который противоречит “традиционной” схеме, связан с возможностью обратимого распада активного центра полимеризации на свободную кислоту Льюиса и “спящую” полимерную цепь с концевыми атомами галогена, что в упрощенном варианте можно представить так:



Этой реакции в схеме 1 соответствует реакция (4), которая является необратимой, т.е. представляет собой истинный обрыв цепи. Однако в настоящее время можно считать доказанным, что обратимый распад активного центра полимеризации, который называют также реакцией обратимого обрыва, имеет место при использовании катализитических систем на основе как слабых, так и сильных кислот Льюиса. В частности, обратимый характер реакции (5) доказан при полимеризации стирола под действием катализитической системы, состоящей из  $ZnCl_2$  и  $HCl$  [3, 29], а также при полимеризации изобутилена в присутствии катализитических систем на основе или  $TiCl_4$  [6–8, 11–14], или галогенидов и алкилгалогенидов алюминия [15, 16]. Протекание реакций обратимого распада было продемонстрировано нами также в работе [27] методом спектроскопии ЯМР  $^1H$  при взаимодействии бромида алюминия с *трет*-бутилхлоридом в метиленбромиде при  $-30^\circ C$ . Авторами цитируемых работ также было сделано заключение, что равновесие в реакции (5) очень сильно сдвинуто в сторону “спящих” полимерных цепей.

В соответствии со схемой 1 скорость полимеризации  $w$ , молекулярно-массовые ( $M_n$ ,  $M_w/M_n$ ) и молекулярные (структура и содержание головных и концевых групп) характеристики полимеров при одинаковых условиях проведения реакции должны зависеть лишь от природы возникающего аниона  $MtX_nY^-$  ( $A^-$ ). Если  $A^-$  один и тот же, то  $w$  и характеристики полимеров при усло-

вии быстрого инициирования должны быть теми же самыми независимо от типа используемого сокаталитика  $RY$ . Однако это не соответствует действительности.

Рассмотрим, например, полученные нами результаты по низкотемпературной полимеризации изобутилена в среде *n*-гексана под действием катализитических систем, состоящих из  $AlBr_3$  и различных хлорсодержащих сокаталитиков (RCI) (табл. 1).

Согласно “традиционным” представлениям, во всех полимеризационных системах, приведенных в табл. 1, должен возникать один и тот же активный центр полимеризации с анионом  $AlBr_3Cl^-$ , что при быстром инициировании должно приводить к образованию ПИБ с одинаковыми характеристиками. Быстрый характер инициирования для ацилсодержащих комплексов показан нами в работах [15, 16, 24], а при использовании бензоилхлорида – в настоящей статье.

Однако из приведенных данных следует, что не только характеристики ПИБ, но и возможность образования активных центров полимеризации зависят от природы RCI, соотношения  $[AlBr_3]_0 : [RCI]_0$ , а также от способа формирования катализатора.

Так, например, при соотношении  $[AlBr_3]_0 : [RCI]_0 = 2$  и одинаковом способе формирования катализатора (раздельный ввод компонентов в полимеризационную смесь)  $M_n$  полимера в зависимости от природы RCI изменяется от  $64.4 \times 10^3$  (в случае использования бензилхлорида, опыт 5) до  $2115 \times 10^3$  (в присутствии бензоилхлорида, опыт 11). В случае использования заранее сформированных комплексов состава 2:1 с участием пивалоилхлорида (опыт 9) или бензоилхлорида (опыт 13)  $M_n$  ПИБ равна  $46.1 \times 10^3$  и  $4670 \times 10^3$  соответственно.

Отметим, что заранее сформированные комплексы эквимольного состава с участием пивалоилхлорида или бензоилхлорида не обладают катализитической активностью (опыты 8 и 12), в то время как при раздельном вводе компонентов катализатора (опыты 6 и 10) полимеризация имеет место. “Традиционные” представления о механизме катионной полимеризации углеводородных мономеров никак не могут объяснить подобные факты.

**Таблица 1.** Полимеризация изобутилена в присутствии систем  $\text{RCl}-\text{AlBr}_3$  при раздельном вводе компонентов в полимеризационную систему (опыты 1–7, 10, 11) и на заранее сформированных катализаторах (опыты 8, 9, 12, 13) (гексан;  $-78^\circ\text{C}$ ; [изобутилен]<sub>0</sub> = 1000 (опыты 1–5), 800 (опыты 6–9), 1250 (опыты 10, 11), 1020 ммоль/л (опыты 12, 13);  $[\text{RCl}]_0$  = 1.0 (опыты 1–5), 1.2 ммоль/л (опыты 6–13))

Опыт, №	RCl или его комплекс	$[\text{AlBr}_3]_0$ [RCl] <sub>0</sub>	Полимеризация			Концентрация функциональных групп в ПИБ, мол. %					$K, \%$				
			время, мин	выход, %	[n], ммоль/л	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	[RC(O)~]	[Ar~]	[Hal~]					
1	TB	0.5	600	Полимеризация не протекает											
2	TB	1	50	100	0.48	117	2.4	—	—	70	28	48			
3	TB	2	30	100	0.55	102	2.3	—	—	45	62	55			
4	Bz	1	80	100	0.11	509	1.4	—	100	90	7	11			
5	Bz	2	20	100	0.87	64.4	1.7	—	80	75	28	87			
6	Pv	1	30	61	0.2	134	2.9	100	—	83	18	17			
7	Pv	2	20	100	0.7	64.6	2.3	100	—	70	33	58			
8	Pv · Al	1	600	Полимеризация не протекает											
9	Pv · 2Al	2	30	100	0.97	46.1	2.0	100	—	65	35	81			
10	Bzl	1	160	11	0.006	1283	1.4	Не определяли	100	Не определяли	<5	0.5			
11	Bzl	2	160	29	0.0096	2115	1.6	Не определяли	100	Не определяли	<5	0.8			
12	Bzl · Al	1	600	Полимеризация не протекает											
13	Bzl · 2Al	2	360	100	0.012	4670	1.8	Не определяли	100	Не определяли	Не определяли	1.02			

Примечание. TB – *трем*-бутилхлорид, Bz – бензилхлорид, Pv – пивалоилхлорид, Bzl – бензоилхлорид, Pv · Al, Pv · 2Al, Bzl · Al, Bzl · 2Al – комплексы Pv и Bzl с  $\text{AlBr}_3$  состава 1 : 1 и 1 : 2 соответственно.

В большинстве публикаций, посвященных рассматриваемому вопросу, редко приводятся такие важные для установления полимеризационного механизма величины, как концентрация полимерных цепей [n], эффективность действия катализатора ( $K$ ) и доля полимерных цепей  $\alpha_{\Phi\Gamma}$  с концевыми функциональными группами, возникающих на стадии инициирования или в результате протекания реакций ограничения роста цепи:

$$[n] = \frac{[M]_0 - [M]_t}{P_n} = \frac{Q[M]_0 m}{M_n},$$

где  $Q$  – конверсия, а  $m$  – ММ мономера;

$$K = [n]/[RY]_0$$

Здесь  $[RY]_0$  – начальная концентрация сокатализатора;  $\alpha_{\Phi\Gamma} = [n_{\Phi\Gamma}]/[n]$ , если функциональные группы – это R-C(O)–, Ar– (головные группы) или атом галогена (Hal) и двойные связи C=C (концевые группы), то соответствующие величины обозначаются как  $\alpha_{\text{RC(O)}}$ ,  $\alpha_{\text{Ar}}$ ,  $\alpha_{\text{Hal}}$  и  $\alpha_{\text{C=C}}$  соответственно.

но. (В отсутствие передачи цепи  $\alpha_{\text{RC(O)}}$  или  $\alpha_{\text{Ar}} = \alpha_{\text{Hal}} + \alpha_{\text{C=C}} = 100\%$ .)

Необходимо отметить, что при отсутствии реакции передачи цепи величина эффективности действия катализатора непосредственно характеризует долю сокатализатора, принявшего участие в стадии инициирования и обозначается как  $I$  – эффективность инициирования. Например, при исследовании полимеризации изобутилена под действием системы  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$  (Bz)– $\text{AlBr}_3$  (опыты 4, 5) анализ найденных значений указанных выше величин позволяет сделать следующие заключения.

При  $[\text{AlBr}_3]_0 : [\text{Bz}]_0 = 1$  в системе не протекают реакции передачи цепи, в том числе и через Bz, поскольку по ходу процесса  $[n] = \text{const}$  (табл. 2, опыты 5–8), а все полимерные цепи содержат головную бензильную группу ( $\alpha_{\text{Ar}} = 1$ ). Однако есть реакция необратимого обрыва цепи, о чем свидетельствует значение  $\alpha_{\text{C=C}} = 0.07$ . Величина эффективности действия катализатора показывает, что в этом случае всего лишь 11% от исходного количества Bz приняло участие в реакции иници-

**Таблица 2.** Полимеризация изобутилена на системе  $\text{PhCH}_2\text{Cl}-\text{AlBr}_3$  (Bz1) (гексан,  $-78^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Bz1}] = 1 \times 10^{-3}$  (опыты 1–4),  $4.4 \times 10^{-3}$  моль/л (опыты 5–8))

Опыт, №	Полимеризация			Характеристики ПИБ					$K, \%$
	$[\text{M}]_0, \text{моль/л}$	$w_0, \text{моль/л мин}$	выход, %	$[n] \times 10^3, \text{моль/л}$	$M_n \times 10^3$	$M_w/M_n$	$\alpha_{\text{C}=\text{C}}, \text{мол. \%}$	$\alpha_{\text{C}-\text{X}}, \text{мол. \%}$	
1	0.36	0.08	~100	0.07	299	1.6	2	~100	7
2	1.08	0.15	~100	0.11	547	1.4	7	91	11
3	2.09	0.19	~100	0.15	780	1.3	16	85	15
4	5.62	0.03	~100	0.14	625	1.7	18	80	14
5	1.08	1.12	25	0.238	63.6	2.0	1	—	5.4
6	1.08	1.12	50	0.233	129.7	2.2	4	97	5.3
7	1.08	1.12	65	0.242	162.4	2.2	12	90	5.5
8	1.08	1.12	~100	0.238	254.5	2.1	41	60	5.4

Примечание.  $\alpha_{\text{Ar}} = \alpha_{\text{C}=\text{C}} + \alpha_{\text{C}-\text{X}} \approx 100\%$ .

ирования (эффективность действия катализатора равна эффективности инициирования и составляет 0.11).

При  $[\text{AlBr}_3]_0 : [\text{Bz}]_0 = 2$  (опыт 5) в системе имеют место как передача ( $\alpha_{\text{Ar}} = 0.8$ ), так и обрыв цепи: при протекании одних лишь реакций передачи цепи  $\alpha_{\text{C}=\text{C}}$  должна равняться 0.2, а экспериментально найденное значение  $\alpha_{\text{C}=\text{C}} = 0.27$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что в данном случае в реакции инициирования приняло участие ~70% от  $[\text{Bz}]_0$ , т.е.  $K = 0.87$ , а  $I \approx 0.7$ .

Сопоставление всех этих величин показывает, что снижение  $M_n$  ПИБ с  $509 \times 10^3$  (опыт 4) до  $64.4 \times 10^3$  (опыт 5) в основном происходит не за счет реакций передачи цепи, а вследствие резкого увеличения эффективности инициирования с 0.11 до ~0.7.

Поскольку в рассматриваемых системах протекание реакций обрыва цепи не влияет на величину  $[n]$  и соответственно на  $M_n$  во всех системах, где отсутствуют реакции передачи цепи (например, в опытах 4, 6, 7, 9–11, 13), значения  $M_n$  очень сильно зависят от эффективности инициирования. В этих системах уравнение для  $M_n$  имеет следующий вид:

$$M_n = \frac{Q[\text{M}]_0 \times 56}{I[\text{RY}]_0},$$

где цифра 56 – молекулярная масса изобутилена.

Если в сравнительных опытах (при различных RY) величины  $Q$ ,  $[\text{M}]_0$  и  $[\text{RY}]_0$  одни и те же, то  $M_n$

зависит лишь от эффективности инициирования, т.е.  $M_n = A/I$ , где  $A$  – постоянная величина.

Сравним еще раз с этих позиций данные опытов по полимеризации изобутилена в присутствии комплексов  $\text{PvCl}_2 \cdot 2\text{Al}$  (опыт 9) и  $\text{Bz1} \cdot 2\text{Al}$  (опыт 13). В обоих случаях в системах отсутствуют реакции передачи цепи, о чем свидетельствуют значения  $\alpha_{\text{RC(O)}}$ , равные единице; начальные концентрации комплексов в опытах равны 1.2 ммоль/л, а выход полимера был количественным ( $Q = 100\%$ ). Начальная концентрация изобутилена в опытах 9 и 13 составляла 0.8 и 1.02 моль/л, а найденные значения эффективности инициирования – 0.81 и 0.0102 соответственно. Из этих данных следует, что резкое возрастание  $M_n$  (более чем на два порядка) при переходе от пивалоилхлоридного комплекса к бензоилхлоридному в основном связано не с увеличением начальной концентрации изобутилена (в 1.275 раза), а со снижением величины эффективности инициирования в 79.41 раза.

На наш взгляд, вопрос о влиянии различных факторов на эффективность инициирования и причинах отсутствия или неполного участия сокатализатора в реакции инициирования требует отдельного рассмотрения. Он имеет важное значение не только с теоретической точки зрения, но и для решения практических задач по регулируемому синтезу полимеров с необходимыми ММ и строением головных и концевых функциональных групп, в том числе и таких статистических сополимеров, как бутилкаучук.

Ранее было показано, что при полимеризации изобутилена под действием различных катализитических систем, состоящих из  $\text{RCl}$  и  $\text{AlBr}_3$ , зависимости начальной скорости полимеризации  $w_0$  от  $[\text{M}]_0$  являются экстремальными [30]. Такой характер зависимостей  $w_0 = f[\text{M}]_0$  в процессах катионной полимеризации углеводородных мономеров в широком интервале изменения  $[\text{M}]_0$  был установлен нами впервые.

Более детальное исследование влияния начальной концентрации изобутилена на параметры полимеризационных процессов под действием систем типа  $\text{RCl}-\text{AlBr}_3$  показало, что и зависимости  $M_n = f[\text{M}]_0$  также не являются линейными, хотя с формальной точки зрения при отсутствии в системах реакций передачи цепи и при эффективности инициирования, равной единице, должно соблюдаться уравнение  $P_n = \Delta M/[\text{Cat}]_0$ .

В качестве примера рассмотрим полимеризацию изобутилена под действием системы, содержащей бензоилхлорид. Как следует из результатов, приведенных в табл. 2, независимо от начальной концентрации изобутилена в указанной системе отсутствуют реакции передачи цепи, о чем свидетельствует величина  $\alpha_{\text{Ar}}$ , равная  $\sim 1$ , а также данные опытов 5–8, показывающие, что величина  $[n]$  по ходу процесса остается постоянной. Последние результаты, а также отсутствие индукционных периодов на соответствующих кинетических кривых, указывают на быстрый характер инициирования.

Из табл. 2 следует, что нелинейный характер зависимости  $M_n = f[\text{M}]_0$  связан исключительно с изменением эффективности инициирования, и с учетом этой величины  $P_n$  должна быть равна  $\Delta M/[\text{RCl}]_0$ , а не  $\Delta M/[\text{RCl}]_0$ , как это предусматривается в “традиционных” схемах. Также отметим тот факт, что с повышением  $[\text{M}]_0$  возрастает и величина  $\alpha_{\text{C}=\text{C}}$  (опыты 1–4); это в свою очередь свидетельствует о нарастании скорости обрыва цепи.

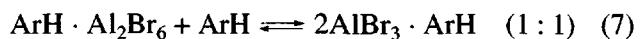
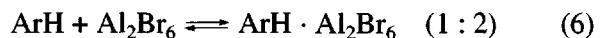
На основании приведенных результатов можно заключить, что кроме участия в акте роста мономер, являясь единственным сольватирующим агентом в алифатической среде, каким-то образом влияет и на эффективность инициирования, и на скорость реакций обрыва цепи.

На наш взгляд, одна из основополагающих реакций, которая должна учитываться при рассмотрении

всех стадий полимеризационного механизма, связана со способностью углеводородных мономеров образовывать  $\pi$ -комплексы с кислотами Льюиса. Рассмотрим этот вопрос более подробно на примере галогенидов алюминия. Отметим, что такие кислоты Льюиса, как бромид алюминия или алкилалюминийгалогениды, в растворах алифатических углеводородов существуют в димерных формах, в которых атомы алюминия связаны между собой двумя мостиковыми связями через атомы галогена [31].

В работах [32, 33] было показано, что при адсорбции циклогексена на  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlBr}_3$ , циклопентена на  $\text{AlCl}_3$  и этилена на  $\text{AlBr}_3$  имеет место сильное взаимодействие  $\pi$ -электронов двойной связи с галогенидами алюминия, так как ее частота снижается на  $120$ – $130$   $\text{cm}^{-1}$ , а в спектре  $\text{AlBr}_3$  с  $\text{C}_2\text{H}_4$  наблюдается даже исчезновение полос  $493$  и  $567$   $\text{cm}^{-1}$ , характерных для кристаллического димерного бромида.

Известно также [34], что в растворах бромида алюминия в метилбензолах могут образовываться комплексы двух составов ( $1 : 2$  и  $1 : 1$ ):



Поскольку эти реакции являются экзотермическими, при понижении температуры в обоих случаях равновесие сдвигается вправо. Так, при  $70^\circ\text{C}$  бромид алюминия существует в толуоле как смесь димера и комплекса состава  $1 : 2$ , в *m*-ксилоле – как комплекс состава  $1 : 2$ , а уже при  $0^\circ\text{C}$  – как смесь комплексов состава  $1 : 2$  и  $1 : 1$  (в толуоле) и как комплекс состава  $1 : 1$  (в *m*-ксилоле) [34].

На основании всех этих данных можно полагать, что при  $-78^\circ\text{C}$  в среде *n*-гексана изобутилен, как  $\pi$ -донор, также будет способствовать образованию комплекса  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ :



В общем виде



Протекание реакции (10) должно оказывать влияние на равновесие в реакции (5), т.е. на соот-

ношение между активными центрами полимеризации и “спящими” полимерными цепями. Если бы мономер участвовал лишь в стадии роста, то зависимость  $w_0$  от  $[M]_0$  была бы линейной, поскольку  $w_0 = k_p[A\text{ЦП}]_0[M]_0$  (АЦП – активный центр полимеризации). Однако, с другой стороны, с ростом  $[M]_0$  концентрация свободной кислоты Льюиса ( $\text{Al}_2\text{X}_6$ ) должна снижаться вследствие протекания реакции (10), что в свою очередь должно вызывать снижение концентрации активного центра полимеризации, а соответственно и  $w_0$ , вследствие смещения равновесия в реакции (5) вправо. Наложение двух указанных факторов, действующих в противоположных направлениях, и приводит к экстремальным зависимостям  $w_0 = f[M]_0$ . Определенный вклад в характер этих зависимостей вносит и тот факт, что с повышением  $[M]_0$  эффективность иницирования вначале возрастает, а затем практически не изменяется (табл. 2, опыты 1–4).

Таким образом, на основании всего изложенного можно заключить, что в процессах низкотемпературной катионной полимеризации углеводородных мономеров в среде малополярных растворителей под действием систем, состоящих из кислоты Льюиса и катионогенных сокатализаторов, в состав аниона в активном центре полимеризации в большинстве случаев входят две молекулы кислоты Льюиса, а сами активные центры полимеризации обратимо распадаются на спящие полимерные цепи с концевым атомом галогена и свободную кислоту Льюиса. Кроме этого, в системах имеют место реакции комплексообразования между кислотой Льюиса и мономером, которые оказывают влияние как на эффективность иницирования, так и на скорость реакций обрывания цепи.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики очистки и осушки реагентов и растворителя, проведения опытов по полимеризации в цельнопаянной стеклянной аппаратуре с использованием глубокого вакуума изложены в работах [25, 26, 35]. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. Заполнение дилатометров проводили в вакууме. ММ определяли методом ГПХ (“Waters GPC-200”). Содержание функциональных групп в полимерах изучали методами ИКспектроскопии (ИК-Фурье спектрометр “Bruker IFS-113V”) с накоплением (группы R-C(O)-); УФ-

спектроскопии – (Ph~); рентгенофлуоресцентного анализа (VRA-2) – (~C-Hal); мягкого озонирования (ADC-4) – (C=C). Каталитические комплексы исследовали методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  на приборе “Bruker WP-200SV” с рабочей частотой 200 ( $^1\text{H}$ ) и 50.3 МГц ( $^{13}\text{C}$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kennedy J.P., Kelen T., Tudos F. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1982–83. V. 18. P. 1189.
2. Nady A., Faust R., Kennedy J.P. // *Polym. Bull.* 1986. V. 15. P. 411.
3. Higashimura T., Sawamoto M. // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 62. P. 69.
4. Несмелов А.И., Орлинков А.В., Мурачев В.Б., Ахрем И.С., Бырихин В.С., Вольпин М.Е. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. № 10. С. 2232.
5. Kaszas G., Puskas J.E., Kennedy J.P., Chen C.C. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1989. V. 26. P. 1099.
6. Storey R.F., Chisholm B.J., Bristler L.B. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 12. P. 4055.
7. Storey R.F., Choat K.R. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 17. P. 4799.
8. Storey R.F., Donnalley A.B. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 1. P. 53.
9. Puskas J.E., Lanzendorfer M.G. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 25. P. 8684.
10. Gyor M., Wang H.-C., Faust R. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1992. V. 29. P. 639.
11. Schlaad H., Erentova K., Faust R., Charleux B., Moreau M., Vairon J.-P., Mayr H. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 23. P. 8058.
12. Kwon Y., Hadjikyriacou S., Faust R., Cabrit P., Moreau M., Charleux B., Vairon J.-P. // *Polym. Prepr.* 1999. V. 40. № 2. P. 681.
13. Schlaad H., Kwon Y., Faust R., Mayr H. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 3. P. 743.
14. Schlaad H., Kwon Y., Sipos L., Faust R. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 22. P. 8225.
15. Бырихин В.С., Несмелов А.И., Мурачев В.Б., Ежова Е.А., Чулочникова Т.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 7. С. 1421.
16. Бырихин В.С., Несмелов А.И., Мурачев В.Б., Ежова Е.А., Орлинков А.В., Ахрем И.С., Вольпин М.Е. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1993. № 5. С. 885.

17. Murachev V.B., Nesmelov A.I., Byrikin V.S., Ezhova E.A., Zubov V.B. // Polym. Int. 2000. V. 49. № 6. P. 501.
18. Мурачев В.Б., Ежова Е.А., Несмелов А.И., Бырихин В.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 386.
19. Minsker K.S., Berlin Al.Al. Fast Polymerization Processes. Switzer, Auster, Japan, USA. Gordon and Breach Publ., 1996.
20. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена. Уфа: Гилем, 2001.
21. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. Критический обзор. М.: Мир, 1978.
22. Катионная полимеризация / Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966.
23. Ерусалимский Б.Л., Любецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974.
24. Бырихин В.С., Несмелов А.И., Ежова Е.А. // Высокомолек. соед. А 1988. Т. 30. № 10. С. 2046.
25. Бырихин В.С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1984.
26. Мурачев В.Б., Несмелов А.И., Ежова Е.А., Бырихин В.С., Орлинков А.В., Ахрем И.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 1. С. 51.
27. Мурачев В.Б., Бырихин В.С., Несмелов А.И., Ежова Е.А., Орлинков А.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2217.
28. Несмелов А.И., Орлинков А.В., Ахрем И.С., Мурачев В.Б., Бырихин В.С., Вольгин М.Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 7. С. 1496.
29. Sawamoto M. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 111.
30. Мурачев В.Б., Несмелов А.И., Сперанский В.А., Бырихин В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1087.
31. Аллатова Н.М., Гавриленко В.В., Кесслер Ю.М., Осипов О.Р., Маслин Д.Н. Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. М.: Наука, 1970.
32. Филимонов В.Н., Быстров Д.С., Теренин А.Н. // Оптика и спектроскопия. 1957. Т. 3. С. 480.
33. Быстров Д.С. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 772.
34. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
35. Несмелов А.И., Бырихин В.С., Мурачев В.Б., Прядников А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 83.

## A Mechanism of Low-Temperature Cationic Polymerization of Hydrocarbon Monomers Initiated by Catalytic Systems Composed of Lewis Acids and Cationogenic Cocatalysts

V. S. Byrikin, A. I. Nesmelov, E. V. Luzganova, E. A. Fedorova, and V. P. Zubov

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 119571 Russia

**Abstract**—The mechanism of the low-temperature ( $T \leq -70^{\circ}\text{C}$ ) cationic polymerization of hydrocarbon monomers initiated by catalytic systems composed of Lewis acids and cationogenic cocatalysts in low-polarity solvents was studied. It was shown that, regardless of the strength of acid, active centers of polymerization contain for the most part a counterion involving two acid molecules and the centers themselves degrade to form dormant polymer chains with the terminal halogen atom and a free Lewis acid. As was exemplified by the polymerization of isobutylene in *n*-hexane catalyzed by systems of the  $\text{AlBr}_3\text{--RCl}$  type, the molecular mass of polyisobutylene is primarily determined by the efficiency of initiation; the latter depends on the ratio of catalyst components, the method of catalyst preparation, and the initial concentration of the monomer. In the systems under study, complexation reactions occur between the Lewis acid and the monomer. These reactions affect all stages of polymerization, including the efficiency of initiation.