

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛ-
И МЕТИЛФЕНИЛДИАЛЛИЛСИЛАНА С ПРОПИЛЕНОМ
НА КОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$**

***Н. С. Наметкин, А. В. Топчиеv, С. Г. Дургарьян,
И. М. Толчинский***

Впервые возможность полимеризации непредельных кремнийуглеводородов установлена на примере триэтилвинилсилана Ушаковым и Итенбергом [1]. Воздействуя на триэтилвинилсилан концентрированной серной кислотой, авторы получили низкомолекулярный жидкий полимер. В последние годы изучением полимеризации алкенилсиланов различного строения занимались Петров и Коршак с сотрудниками [2—7], Вагнер [8], Кари [9, 10], Андрианов [11, 14] и другие [12, 13]. Показана полимеризация алкенилсиланов в широком интервале температур и давлений (до ~ 7000 атм) в присутствии различных катализаторов: платинированного угля, хлористого алюминия, хлористого цинка, эфиратов фтористого бора и перекисей.

Ранее [15] была показана способность полимеризации диалкилдиаллилсиланов на комплексном катализаторе $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$. Были получены как жидкие, так и кристаллические полимеры. Несколько позже Натта [16] описал полимеризацию триалкилалкенилсиланов в присутствии $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$ и $TiCl_3$. При полимеризации trimетилаллилсилана были получены высокомолекулярные линейные полимеры с температурой плавления 350—360°.

Рядом авторов изучалась возможность сополимеризации алкенилсиланов с различными непредельными соединениями. Хард и Редел [17] исследовали сополимеризацию винил- и аллилполисилоксанов с винилацетатом, стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и другими ненасыщенным соединениями в присутствии перекисных катализаторов. Авторами были получены сополимеры (например с метилметакрилатом), обладающие высокими электроизоляционными свойствами. Маккензи [18] показал, что тетрааллилсилан сополимеризуется с винилацетатом, метил- и бутилметакрилатом с образованием сополимеров, устойчивых к растворителям и высоким температурам. Вагнер с сотрудниками [8] изучал сополимеризацию винилтрихлорсилана и винилтриэтоксисилана с пропиленом, изобутиленом, винилацетатом, метилметакрилатом и другими ненасыщенными соединениями в присутствии перекисных катализаторов. Авторами отмечена большая реакционная способность при сополимеризации винилтриэтоксисилана по сравнению с винилтрихлорсиланом. Петров и Коршак с сотрудниками [3, 4, 19] описали сополимеризацию различных аллилпроизводных кремния с метилметакрилатом и стиролом.

Нам представлялось интересным изучить возможность получения сополимеров алкенилсиланов с пропиленом в присутствии комплексного катализатора $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$. Это имеет существенное значение как для расширения наших представлений в области механизма стереоспецифической полимеризации, так и для модификации свойств полиолефинов. Можно

ожидать, что подобные сополимеры будут отличаться от полиолефинов по повышенной термостойкостью и морозостойкостью. В настоящем сообщении описывается сополимеризация диметил- и метилфенилдиаллилсиланов с пропиленом в жидкой фазе на комплексном катализаторе $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$.

Опыты по сополимеризации проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1, при $65-70^\circ$ и давлении 30–40 атм и прекращали по достижении конверсии пропилена в 60–80 %. В качестве исходных мономеров использовали диметилдиаллилсилан ($n_D^{20} 1,4445$, $d_4^{20} 0,7672$), метилфенил-

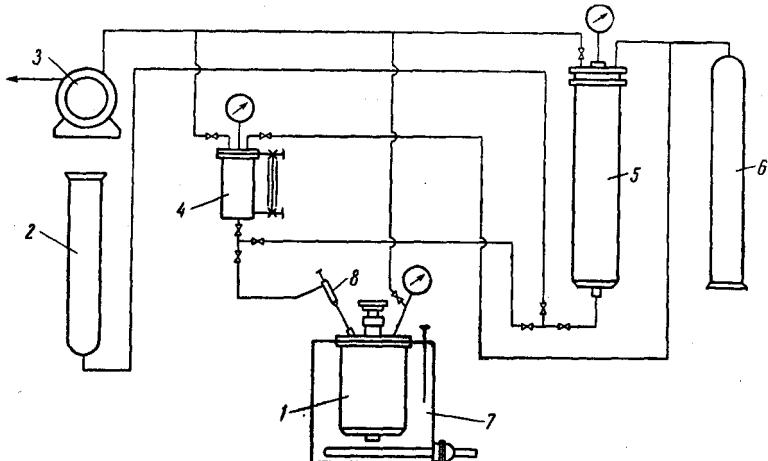


Рис. 1. Установка для сополимеризации диаллилпроизводных кремния с пропиленом в жидкой фазе.

1 — автоклав, 2 — баллон с пропан-пропиленовой фракцией, 3 — газовый счетчик, 4 — мерник, 5 — осушитель, 6 — баллон с аргоном, 7 — обогрев автоклава, 8 — стальная ампула

диаллилсилан ($n_D^{20} 1,5220$, $d_4^{20} 0,9090$) и пропан-пропиленовую фракцию, имевшую следующий состав: пропана — 72 %, пропилена — 26 %, этана — 1,2 % и этилена — 0,8 %.

Пропан-пропиленовая фракция из баллона 2 поступала в осушитель 5, наполненный окисью алюминия, из которого (с точкой росы не выше -40°) ее подавали в мерник 4 емкостью 1,5 л, снабженный уровнемером, и затем под давлением сухого аргона 6 через стальную ампулу 8 вводили в нагретый до заданной температуры автоклав 1, снабженный мешалкой (540 об/мин). В случае сополимеризации диметилдиаллилсиланы с пропиленом в автоклав по достижении заданной температуры загружали ~ 500 мл пропан-пропиленовой фракции и четыреххлористый титан, растворенный в 10 мл абсолютного н. гептана, после чего небольшими порциями последовательно добавляли триэтилалюминий и диметилдиаллилсилан передавливанием пропан-пропиленовой фракцией.

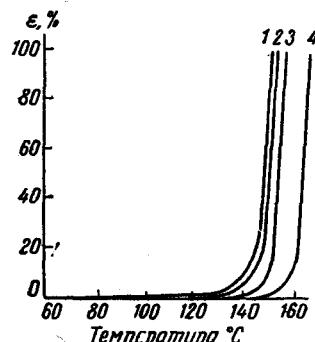
При опытах по сополимеризации метилфенилдиаллилсилана с пропиленом последовательно загружали метилфенилдиаллилсилан, пропан-пропиленовую фракцию (~ 1000 мл) и четыреххлористый титан, растворенный в 10 мл абсолютного н. гептана. Затем небольшими порциями загружали триэтилалюминий. По окончании опытов реакционную массу обрабатывали изопропиловым спиртом при 70° в течение часа.

Выгруженные из автоклава полимеры отсасывали на тканевых фильтрах и затем несколько раз промывали изопропиловым спиртом до содержания золы 0,05–0,1 %. После высушивания при $70-80^\circ$ сополимеры представляли собой белые порошкообразные вещества. Атактическую часть в сополимере устанавливали экстракцией кипящим серным эфиром. Для исходных сополимеров и остатков, полученных после экстракции кипя-

щим серным эфиром, определяли содержание кремния, характеристические вязкости и температуры плавления. Для некоторых образцов сополимеров были сняты рентгенограммы, термограммы и термомеханические кривые, а также были определены прочность и относительное удлинение.

Было изучено влияние соотношений аллилпроизводных кремния и пропилена, триэтилалюминия и четыреххлористого титана на выход и свойства получающихся полимеров. При исследовании влияния соотношения триэтилалюминия и четыреххлористого титана (K) на сополимеризацию диметилдиаллилсилана и метилфенилдиаллилсилана с пропиленом сополимеризацию проводили при молярных соотношениях триэтилалюминия и четыреххлористого титана, равных 1; 2; 3; 5 и 7 для диметилдиаллилсилана и 2 и 3 для метилфенилдиаллилсилана. Общее количество катализатора во всех опытах было постоянным — 11,25 г ($(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$)

Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров диметилдиаллилсилана (1, 2) и метилфенилдиаллилсилана (3, 4) с пропиленом



что соответствовало 1,5% от пропан-пропиленовой фракции. Загрузку диаллилпроизводных кремния и пропан-пропиленовой фракции также не изменяли: для реакции брали диметилдиаллилсилана 30,7 г, метилфенилдиаллилсилана 40,0 г, пропан-пропиленовой фракции 750 г. Наибольший выход сополимеров был при молярных соотношениях триэтилалюминия и четыреххлористого титана, равных 2 и 3. Количество атактической части в сополимерах диметилдиаллилсилана и метилфенилдиаллилсилана с пропиленом имеет приблизительно постоянное значение (~52%) при $K = 2, 3$ и 5 и возрастает при $K = 1$ и 7 (табл. 1).

При изучении влияния соотношения диметил- и метилфенилдиаллилсилана и пропилена на сополимеризацию, пропан-пропиленовой фракции во всех опытах брали 750 г. Соотношение триэтилалюминия и четыреххлористого титана было равно двум. Общее количество катализаторного комплекса составляло 2,5% от суммы непредельных в загружаемом сырье. Сополимеры, полученные при увеличении молярного соотношения диаллилпроизводных кремния с пропиленом от 0,04 до 0,15, имели несколько более высокую температуру плавления и постепенно теряли полную растворимость в декалине (даже при нагревании до 150° в течение 10—12 час.) (табл. 2).

Сравнение механических свойств сополимеров как метилфенилдиаллилсилана, так и диметилдиаллилсилана с пропиленом показало, что последние обладают примерно в два раза меньшей прочностью на разрыв. Сополимеры метилфенилдиаллилсилана с пропиленом отличаются высоким относительным удлинением (600—700%).

Увеличение относительного количества метилфенилдиаллилсилана в сополимерах с пропиленом заметно улучшает их термомеханические свойства (рис. 2, кривые 3, 4) по сравнению с термомеханическими свойствами сополимеров диметилдиаллилсилана с пропиленом (рис. 2, 1, 2).

Выводы

- Показана возможность сополимеризации диаллилпроизводных кремния с пропиленом в жидкой фазе на комплексном катализаторе $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$.

Таблица 1

Влияние соотношения триэтилалюминия и четыреххлористого титана на сополимеризацию диметил- и метилфенилдиаллилсилана с пропиленом на комплексном катализаторе $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$

Молярное отношение $(C_2H_5)_3Al$ $TiCl_4$	Взято, моли		$R_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$ C_2H_6	Сополимер до экстракции эфиrom				Сополимер после экстракции эфиrom			
	$(C_2H_5)_3Al$	$TiCl_4$		выход сополиме- ра, % от исход- ных непредель- ных	[η]	т. пл., °C	содержа- ние Si, %	выход сополи- мера, %	[η]	т. пл., °C	содержа- ние Si, %
1	0,037	0,037	0,22	0,046	49,8	0,35	—	20,0	0,71	135—154	—
2	0,054	0,027	0,22	0,046	49,8	0,92	130—146	1,6	48,0	1,55	148—155
3	0,063	0,21	0,22	0,046	57,1	1,25	140—151	0,8	48,0	1,35	145—152
5	0,075	0,015	0,22	0,046	33,1	1,6	137—151	0,52	48,2	1,9	153—156
7	0,079	0,011	0,22	0,046	10,8	0,5	128—145	—	29,9	0,4	137—151

Сополимер диметилдиаллилсилана с пропиленом

1	0,037	0,037	0,22	0,046	49,8	0,35	—	20,0	0,71	135—154	—
2	0,054	0,027	0,22	0,046	49,8	0,92	130—146	1,6	48,0	1,55	148—155
3	0,063	0,21	0,22	0,046	57,1	1,25	140—151	0,8	48,0	1,35	145—152
5	0,075	0,015	0,22	0,046	33,1	1,6	137—151	0,52	48,2	1,9	153—156
7	0,079	0,011	0,22	0,046	10,8	0,5	128—145	—	29,9	0,4	137—151

Сополимер метилфенилдиаллилсилана с пропиленом

2	0,0544	0,0266	0,198	0,0415	73,0	1,65	146—156	3,0	44,3	Не растворяется	155—173	2,80
3	0,0630	0,0210	0,198	0,0415	42,5	1,25	151—164	1,20	43,3	1,7	150—171	1,25

Таблица 2

Влияние соотношения диаллилпроизводных кремния и пропилена на сополимеризацию диметил- и метилфенилдиаллилсилана с пропиленом на комплексном катализаторе $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$

Молярное отношение $(C_2H_5)_3Al$ $TiCl_4$	Взято, моли		Загрузка $R_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$ в молях	Молярное соотно- шение $R_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$ C_2H_6	Сополимер до экстракции эфиrom				Сополимер после экстракции эфиrom			
	$(C_2H_5)_3Al$	$TiCl_4$			выход сополи- мера, % от исходных непредельных	[η]	т. пл., °C	содер- жание Si, %	выход со- полимера, %	[η]	т. пл., °C	содер- жание Si, %
2	0,054 0,101	0,027 0,051	0,220 0,714	0,046 0,149	49,8 51,5	0,92 Не растворяется	130—146 148—160	1,6 3,5	48,0 42,8	1,55 Не растворяется	148—155 150—165	— 3,65

Сополимер диметилдиаллилсилана с пропиленом

2	0,054	0,027	0,220	0,046	49,8	0,92	130—146	1,6	48,0	1,55	148—155	—
2	0,101	0,051	0,714	0,149	51,5	Не растворяется	148—160	3,5	42,8	Не растворяется	150—165	3,65

Сополимер метилфенилдиаллилсилана с пропиленом

2	0,0544	0,0266	0,198	0,0415	73,0	1,65	151—164	3,0	44,3	Не растворяется	155—173	2,80
2	0,0715	0,0360	0,495	0,103	47,3	1,25	144—158	—	34,0	1,85	157—178	—
2	0,0763	0,0381	0,717	0,150	59,2	Не растворяется	140—155	6,3	27,7	Не растворяется	155—175	3,1

2. Исследованы зависимости выхода и физико-химических свойств сополимеров от молярных соотношений: а) триэтилалюминия и четыреххлористого титана, б) диаллилпроизводных кремния и пропилена. Наибольшие выходы сополимеров достигаются при молярных соотношениях триэтилалюминия и четыреххлористого титана, равных 2 и 3. С увеличением молярного соотношения диаллилпроизводного кремния и пропилена улучшаются некоторые механические свойства сополимеров.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
9 IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, Ж. общ. химии, 7, 2495, 1937.
2. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, Докл. АН СССР, 99, 785, 1954.
3. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 979.
4. В. В. Коршак, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Н. Г. Матвеева, Г. И. Никишин, С. И. Садых-Заде, Ж. общ. химии, 26, 1209, 1956.
5. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Г. И. Никишин, Ж. общ. химии, 27, 2445, 1957.
6. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 383.
7. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, В. С. Тамбовцева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1116.
8. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham, D. B. McIntire, Ind. Eng. Chem., 45, 367, 1953.
9. I. W. Currugy, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1686, 1956.
10. I. W. Currugy, G. W. Naggison, J. Organ. Chem., 23, 1219, 1958.
11. К. А. Андрянов, Н. С. Лезнов, А. К. Дабагова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 459.
12. D. Muylašova, A. Hgivik, Chemicke Zvesti, 11, 641, 1957; 12, 708, 1957.
13. Б. И. Яковлев, Ж. общ. химии, 19, 1969, 1949.
14. К. А. Андрянов, А. К. Дабагова, Высокомолек. соед., 1, 930, 1959.
15. А. В. Топчиеv, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, С. С. Дьяников, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2, Ленинград, ЦБТИ, 1958, стр. 118.
16. G. Natta, G. Mazzanti, R. Longi, F. Bernardini, Chimica e Industria, 10, 813, 1958.
17. D. T. Hurd, G. F. Roedel, Ind. Eng. Chem., 40, 2078, 1948.
18. G. Mackenzie, I. B. Rust, Амер. пат. 2438612 (1948 г.); Chem. Abstrs 42, 4795, 1948.
19. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. Д. Петров, А. А. Сахарова, Е. А. Чернышев, Докл. АН СССР, 119, 282, 1958.

COPOLYMERIZATION OF IMETHYL- AND METHYLPHENYLDIALLYLSILANE WITH PROPYLENE ON THE COMPOSITE $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$ CATALYST

N. S. Nametkin, A. V. Topchiev, S. G. Durgaryan, I. M. Tolchinskii

Summary

The liquid phase copolymerization of dimethyldiallylsilane and methylphenylallylsilane with propylene on the composite $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$ catalyst has been described. The effect of the molar ratio of the diallylsilicon derivative and propylene (from 0.04 to 0.15) on the yield and properties of the resultant copolymer has been investigated. The largest yields are observed for 2 and 3] molar ratio of $(C_2H_5)_3Al/TiCl_4$. With increase in the molar ratio there is an improvement in a number of properties of the copolymers.