

**ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
3,3'-БИС-(ХЛОРМЕТИЛ)-ОКСАЦИКЛОБУТАНА И ИЗОБУТИЛЕНА**

***В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. М. Геллер,
Я. М. Ровинеер***

При полимеризации изобутилена, α -окисей и ряда других мономеров часто используются такие катионные катализаторы как BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 и комплексы на их основе. Полимеризацию, как правило, проводят при низких температурах, что обеспечивает получение полимеров с достаточно высоким молекулярным весом.

Полимеризация 3,3'-бис-(хлорметил)-оксациклогубутана. В последние годы внимание исследователей привлекли полимеры γ -окисей или оксациклогубутана. Фартинг [1] изучил полимеризацию ряда производных оксациклогубутана и, в частности, 3,3'-бис-(хлорметил)-оксациклогубутана, полимер которого получил промышленное название «пентон». При полимеризации 3,3'-бис-(хлорметил)-оксациклогубутана

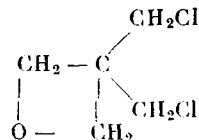


Таблица 1

**Полимеризация 3,3'-бис-(хлорметил)-оксациклогубутана в толуоле
на алюминийорганических катализаторах**

Концентрация		Температура полимеризации, °C	Время реакции, часы	Выход полимера, %	$[\eta]$ в циклогексаноне
мономера, вес. %	катализатора, мол. % от мономера				
Катализатор $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$					
48	2,0	80	17	70	0,58
80	2,2	80	17	92	0,41
55	2,5	75	8	74	0,41
60	2,2	80	5	70	0,50
50	1,0	75	7	30	0,38
Катализатор $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$					
49	2,0	25	43	—	—
	—	50	22	38 ¹	0,76
Катализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$					
89	2,8	20	43	52	1,25
48	1,8	25	43	—	—
	—	50	22	35 ¹	0,74
49	2,0	60	10	80	1,20
85	2,0	80	16	95	1,15

¹ В этих опытах температуру повышали до 50°, поскольку при 25° не наблюдалось образования полимера.

как в блоке, так и в растворителях, кипящих при температурах выше комнатной. Фартигом были получены полимеры с низким молекулярным весом. Катализатором служил эфират фтористого бора. Повышение молекулярного веса удалось добиться применением хлористого метила в качестве растворителя. В ряде работ для полимеризации оксациклобутанов использовались BF_3 , SnCl_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ [2, 3, 4, 6].

В настоящем исследовании для полимеризации 3,3'-бис-(хлорметил)-оксациклобутана нами были применены алюминийорганические соединения (этилалюминийдихлорид, диэтилалюминийхлоридитриэтилалюминий). Все эти соединения вызывают полимеризацию в пределах температур от 20 до 80°. Основные результаты опытов приведены в табл. 1. Полимеризацию проводили в толуольных растворах. При большой концентрации мономера (до 60—80 вес. %) реакционная масса вскоре загустевала, и в конце процесса образовывался блок полимера. При меньших концентрациях полимер выпадал в виде мелкого белого порошка или тонких чешуек.

Наиболее важен тот факт, что при полимеризации в присутствии триэтилалюминия можно получить полимер с высокой характеристической вязкостью (до 1,2); процесс протекает даже при комнатной температуре с выходом 40—50%; при 60° выход полимера достигает 80% за 10 часов.

В статье японских исследователей [5], опубликованной в период окончания нашей работы, также применявшим в качестве катализатора триэтилалюминий, отмечается, что полимеризация 3,3'-бис-(хлорметил)-оксациклобутана с хорошими выходами идет, начиная с 90° в среде о-дихлорбензола, причем максимальная характеристическая вязкость полимера, полученного в этом растворителе при 110°, равна лишь 0,37.

Наши опыты показали, что хлористый алюминий в этих условиях мало эффективен. Четыреххлористый титан и магнийорганические соединения в изученных нами условиях не вызывали эффекта полимеризации.

Таблица 2

Полимеризация изобутилена под влиянием алюминийэтилдихлорида

Растворитель	Соотношение мономер : катализатор	Температура полимеризации, °C		Выход полимера, %	Молекулярный вес
		от	до		
Толуол	200	93	80	92	48 000
То же	280	93	83	70	64 000
»	400	120	60	85	—
»	1000	95	90	16	170 000
Хлористый этил	175 ¹	110	100	89	17 000

¹ Исходная смесь содержала 5 вес. % изопрена (от изобутилена).

При испытании полимера, получающегося после переосаждения в виде порошка, найдено, что он хорошо прессуется, температура стеклования образцов практически не изменяется при изменении характеристической вязкости и составляет 172—174° (по ИФП). Полимер растворяется при нагревании в диоксане, тетрагидрофуране, триацетине, диацетоном, спирте и хлорбензоле, однако выпадает из растворов при охлаждении. Наилучший растворитель — циклогексанон, в котором и проводили измерения характеристической вязкости.

Полимеризация изобутилена. Полимеризация изобутилена на таких катализаторах, как фтористый бор и его эфират, хлористый алюминий с сокатализаторами, и на некоторых других достаточно хорошо известна и применяется в промышленной практике. В настоящей работе для полимеризации изобутилена был использован алюминийэтилдихлорид.

Полимеризацию проводили при -90 — -100° . В качестве растворителей применяли толуол и хлористый этил. Процесс полимеризации протекает очень быстро при добавлении охлажденного раствора катализатора (концентрации $\sim 0,03$ моль/л) к раствору изобутилена. Выходы полимера достигают 90%. При исследованных в работе соотношениях катализатор : мономер от 1 : 200 до 1 : 1000 молекулярные веса полизобутилена изменялись от 48 000 до 170 000.

В случае сополимеризации изобутилена с изопреном установлена возможность получения сополимера изобутилена с включением $\sim 3\%$ изопрена (в исходной смеси находилось 5 вес. % изопрена от изобутилена). Однако молекулярные веса полимеров в исследованных условиях оказались очень низкими. Результаты опытов указаны в табл. 2.

Экспериментальная часть

Катализаторы. В работе пользовались толуольными растворами катализаторов, которые готовили растворением навески этилалюминийдихлорида в измеренном количестве сухого толуола.

Растворители. Толуол очищали разбавленной серной кислотой, промывали водой, сушили хлористым кальцием, затем кипятили с металлическим натрием и перегоняли над ним в ампулы для полимеризации или в сосуд с мерным отводом для хранения. В ряде опытов применяли осушку бутиллитием или гидридом кальция.

Хлористый этил очищали пропусканием через концентрированную серную кислоту в барботерах с впаянной пористой пластинкой и через колонки с KOH.

Мономеры. Способы получения, очистки и осушки 3,3'-бис-(хлорметил)-оксациклобутана описаны в работе Котона и др. [7]. Изобутилен сушили, пропуская через колонки с KOH, и хранили в запаянных ампулах.

Методика полимеризации 3,3'-бис-(хлорметил)-оксациклобутана. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах или в небольших круглодонных колбах с магнитной мешалкой. В обоих случаях емкости предварительно тренировали откачиванием и нагреванием их с последующим заполнением инертным газом. Затем подсоединяли мерную ампулу с мономером, находящимся над гидридом кальция. В реакционный сосуд в вакууме перегоняли нужное количество мономера. Таким же образом добавляли растворитель (очищаемый перегонкой над натрием или бутиллитием). В охлажденную реакционную ампулу добавляли из мерного сосуда титрованный раствор катализатора, ампулу отпаивали и помещали в термостат. При применении колбы с перемешиванием все операции, кроме отпаивания, были проведены аналогичным способом.

Выделение полимера. По окончании полимеризации ампулу вскрывали, промывали полимер метиловым спиртом и высушивали в вакууме. Ту часть полимера, для которой определяли вязкость, растворяли в циклогексаноне, отфильтровывали через стеклянный фильтр остатки катализатора и переосаждали.

Вязкости растворов в циклогексаноне определяли вискозиметром Оствальда при 20° .

Выводы

1. Алюминийорганические соединения могут быть применены в качестве катализаторов полимеризации 3,3'-бис-(хлорметил)-оксациклобутана.

2. Этилалюминийдихлорид является эффективным катализатором полимеризации изобутилена при температурах около -100° .

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. C. Farthing, J. Chem. Soc., 1955, 3648.
 2. A. C. Farthing, Англ. пат. 723, 777, 1955; Chem. Abstr., 49, 15286, 1955.
 3. E. Hulse, Амер. пат. 2 722 520, 1955; Chem. Zbl., 10608, 1956.
 4. S. Kambara, M. Hatano, J. Chem. Soc. Japan and Chem. Section, 60, 1585, 1957.
 5. M. Hatano, S. Kambara, J. Polymer Sci., 35, 275, 1959.
 6. S. Kambara, M. Hatano, F. Takagi, Presented at the 7th Annual Meeting of the Society of Polymer Science of Japan, Tokyo, May 31, 1958.
 7. М. М. Котон, Н. А. Глухов, А. Н. Бабурина, Л. М. Шербакова, Ж. прикл. химии, 31, № 1, 1960.
-

THE USE OF ALUMINOORGANIC COMPOUNDS AS CATALYSTS OF THE POLYMERIZATION OF 3,3'-BIS-(CHLOROMETHYL)-OXACYCLOBUTANE AND ISOBUTYLENE

V. A. Kropachev, B. A. Dolgoplosk, N. M. Geller, Ya. M. Rosenoer

S u m m a r y

It has been shown that aluminum ethyldichloride may be used as cationic catalyst in the polymerization of 3,3'-bis-(chloromethyl)-oxacyclobutane and isobutylene. It has furthermore been found that diethylaluminumchloride and triethylaluminum also bring about the polymerization of 3,3'bis-(chloromethyl)-oxacyclobutane, in this case polymers with high intrinsic viscosity (up to 1.25) being formed.