

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -АМИЛЕНОВ НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М. П. Бердникова, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков

Изучение кинетики полимеризации α -амиленов на комплексных гетерогенных катализаторах до настоящего времени не проводили. Из литературных данных [1] известно, что проводили полимеризацию 3-метилбутена-1 в автоклаве в среде *n*-гептана на системе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$. Полученные продукты, по данным патента, имеют высокую температуру плавления (выше 240°), обладают исключительно регулярной структурой, способны кристаллизоваться в твердом состоянии и ориентироваться под механическим воздействием, давая нити и пленки, обладающие замечательными механическими свойствами. Эти полимеры устойчивы к кипящим растворителям и высоким температурам.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики полимеризации α -амиленов и изучению некоторых структурных свойств полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Полимеризацию α -амиленов проводили в дилатометре в среде *n*-гептана на катализической системе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ в интервале температур от 40 до $70^\circ \pm 0,1^\circ$. Скорость полимеризации определяли по понижению уровня в узкой градуированной части дилатометра. Перед опытом дилатометр мыли водой, спиртом, сушили в вакуумном шкафу и тщательно продували аргоном. Порядок подачи реагентов был принят один и тот же для всех опытов: первой подавали суспензию $TiCl_3$ в гептане, затем гептан и раствор $Al(C_2H_5)_3$ в гептане и, наконец, мономер. Подачу растворителя, компонент-катализатора и мономера осуществляли при помощи медицинского шприца с тефлоновым поршнем. После установления уровня жидкости в узкой части дилатометра при температуре опыта производили запись кинетики полимеризации α -амиленов.

Очистка растворителя. Гептан очищали согласно описанной в литературе методике [2] и перегоняли на ректификационной колонке со стеклянной насадкой эффективностью в 40 теоретических тарелок при 98° над натриевой проволокой. Степень чистоты полученного *n*-гептана проверяли на спектрофотометре СФ-4 по спектрам поглощения в области 220—320 м μ [3]. Для полимеризации применяли только спектрально чистый гептан.

Приготовление компонент катализатора. Треххлористый титан получали по описанной методике [4] восстановлением четыреххлористого титана алюминием или титаном. Последний оказался более активным и его удельная поверхность после виброразмола равнялась 37,6 м $^2/g$, тогда как первый имел поверхность 8—9 м $^2/g$. Для полимеризации $TiCl_3$ готовили в виде суспензии в спектрально чистом *n*-гептане. Концентрацию определяли калориметрически с перекисью водорода [5]. Все операции с $TiCl_3$ проводили в специальном ящике в атмосфере сухого аргона.

Триэтилалюминий. Для полимеризации использовали раствор 100%-ного $Al(C_2H_5)_3$, предварительно перегнанного в вакууме при остаточном давлении 1 м.м и 96° , в чистом *n*-гептане. Концентрацию определяли весовым методом и проводили анализ на содержание алюминия объемным методом с трилоном Б.

Получение мономеров. 3-Метилбутен-1 получали дегидратацией изоамилового спирта при 350° в каталитической печи над активной окисью алюминия. Полученную жидкость отделяли от воды, сушили над прокаленным поташом и разгоняли дважды на ректификационной колонке с металлической насадкой эффективностью в 80 теоретических тарелок. Вторую перегонку проводили над металлическим натрием в ат-

мосфере аргона. Отбирали фракцию с т. кип. 20°/760 мм. Чистоту 3-метилбутена-1 проверяли на хроматомографе ХТ-2 с точностью до 0,1%. Примеси не были обнаружены.

n-Пентен-1 получали пиролизом ацетата *n*-амилового спирта при 480° [6] и перегоняли на ректификационной колонке над металлическим натрием.

Результаты эксперимента

Полимеризацию 3-метилбутена-1 проводили в среде *n*-гептана в интервале 40—70° при молярном соотношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3 = 1,7$. Скорость полимеризации измеряли по количеству прореагированного мономера (в %). Характер изменения скорости во времени при 40, 60 и 70° представлен на рис. 1, *a*. Реакция полимеризации в исследуемом интервале температур протекает по мономолекулярному закону. Константы скорости вычисляли по формуле, приведенной ранее [7]; они оказались равны:

Температура, °С . . .	40	50	60	70
$k, \text{л}/\text{мин} \cdot \text{г TiCl}_3$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Изменение константы скорости с температурой удовлетворительно описывается аррениусовой зависимостью (рис. 2); энергия активации реакции полимеризации равна 10 ккал/моль.

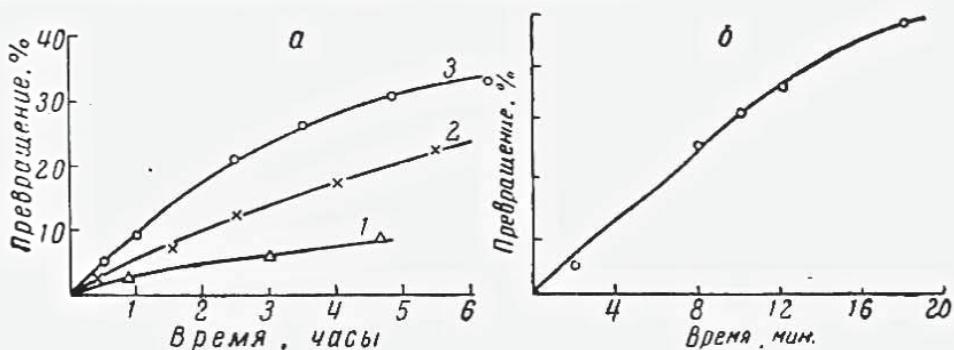


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от времени: *a* — 3-метилбутена-1; *б* — *n*-пентена-1
а: 1 — 40°, 2 — 60°, 3 — 70°

Полученный нами полимер представляет собой пылевидный белый порошок с т. пл. 230—240°, сильно окисляющийся выше 200°. При 200° процесс окислительной деструкции протекает также, как и в случае полипропилена. Период индукции для полiamилена 5 мин., для полипро-

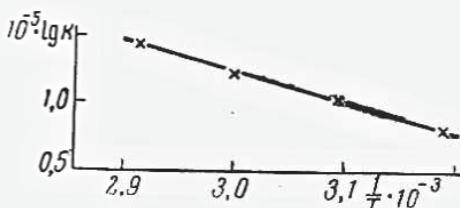


Рис. 2. Зависимость константы скорости от температуры полимеризации 3-метилбутена-1

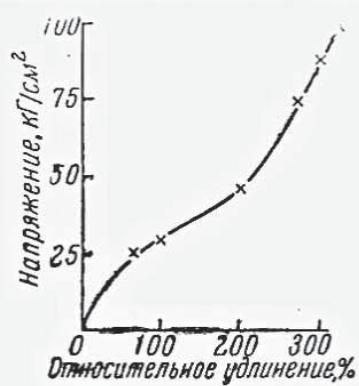


Рис. 3. Кривая растяжения полипентена-1

пилена — 2—3 мин. Растворителя для полiamилена не удалось найти, поэтому его молекулярный вес не был определен. Были испробованы: *n*-гептан, ксиол, крезол, толуол, бензол, тетралин, декалин, амилацетат и фракция парафина с т. кип. 250—300°. После экстракции кипящим гептаном в течение 42 час. остается 93% изотактического полимера. При

прессовании выше точки плавления получаются очень хрупкие неоднородные пленки.

Полимеризацию *n*-пентена-1 проводили в дилатометре при 70° на системе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$. $TiCl_3$ получали восстановлением $TiCl_4$ металлическим титаном. После виброразмола он имел поверхность 37,6 cm^2/g . Ход полимеризации представлен на рис. 1, б. При 70° константа скорости равна $2,3 \cdot 10^{-3} l/min \cdot g$ $TiCl_3$, т. е. в 10 раз выше, чем для 3-метилбутена-1. Полимер представляет собой белую каучукоподобную массу с т. пл. 80°. Образцы прессовали при 100° и давлении 40 kG/cm^2 и получали совершенно прозрачные пленки. Испытания проводили на разрывной машине РММ-30 при 19° и скорости раздвижения зажимов 80 mm/min . Кривая деформации — напряжение (см. рис. 3) представляет собой типичную кривую эластомера.

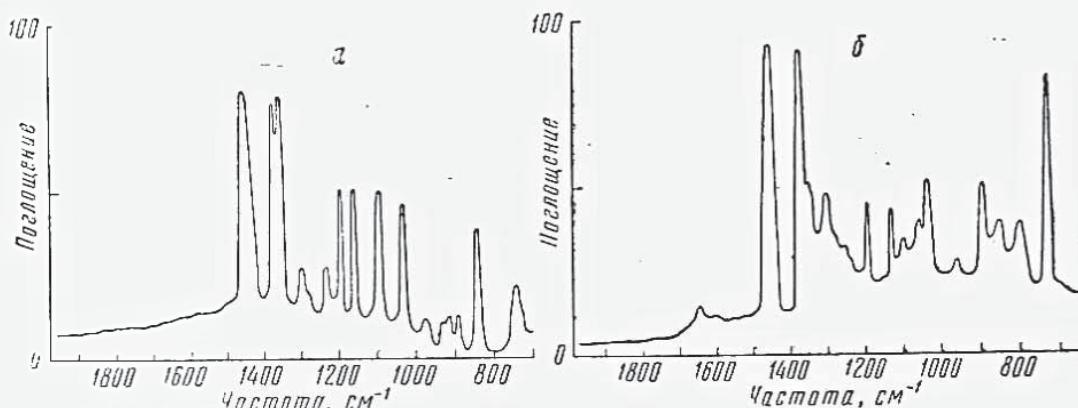


Рис. 4. ИК-спектры: а — поли-3-метилбутена-1; б — полипентена-1

Инфракрасные спектры полимеров. ИК-спектры полимеров снимали на ИКС-14 в интервале 2000—700 cm^{-1} , применяя призму из NaCl.

П о л и - 3 - м е т и л б у т е н - 1. Попытки приготовить пленку полимера окончились неудачей, так как при температуре плавления полимер сильно окислялся. Поэтому порошок полимера был снят в таблетках из KBr и во взвеси в вазелиновом масле. Спектр полимера представлен на рис. 4, а.

Отнесение полос спектра представляет большие трудности. С уверенностью можно отнести лишь полосы 1460 cm^{-1} (CH_3 — ассим. и CH_2 -деформационные колебания) и дуплет 1385—1366 cm^{-1} (CH_3 — симм. колебания в изопропильной группе). Группа полос средней интенсивности в области 1300—850 cm^{-1} не может быть объяснена при сопоставлении со спектрами различных углеводородов. Возможно, полосы 1180 cm^{-1} и 1055 cm^{-1} относятся к колебаниям изопропильной группы [8]. Некоторые полосы могут возникать в результате взаимодействий в кристаллах полимера. В связи с этим была предпринята попытка снятия воспроизведенных спектров полимера в расплаве. Съемку производили в таблетке из KBr при 260°. Спектр исходного полимера и спектр полимера после остывания полностью совпадали, что свидетельствует о том, что при плавлении полимер не разлагался.

Интенсивности всех полос расплава резко понижены, а полосы в области 1300—850 cm^{-1} почти полностью исчезают. Это говорит о том, что полимер обладает высококристаллической структурой. Однако окончательно отнести полосы 1300—850 cm^{-1} к полосам кристалличности пока не представляется возможным.

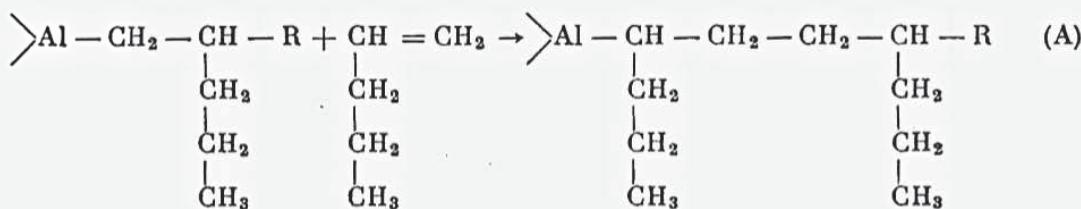
П о л и - *n* - п е н т е н - 1. Пленка полимера была приготовлена с помощью особой прессформы (80°, 100 atm). Спектр представлен на рис. 4, б и частично может быть интерпретирован при отнесении к стандартным

частотам углеводородов. Полосы 1450 и 1370 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям CH_3 - и CH_2 -групп, а 1340 см^{-1} — деформационным колебаниям CH -группы. Полоса 1137 см^{-1} с достаточным основанием может быть отнесена к скелетным колебаниям в разветвленных полимерных цепях [8]. Полоса 1030 см^{-1} , по-видимому, соответствует маятниковым колебаниям CH_3 -групп в боковых звеньях полимера. Подобный тип колебаний обнаруживается и в других поли- α -олефинах: в полипропилене — полоса 1060 см^{-1} , в полибутене-1 — 1038 см^{-1} [8].

Полоса 1295 см^{-1} относится к веерным или крутильным колебаниям CH_2 -группы, а полоса 727 см^{-1} — к маятниковым колебаниям CH_2 -групп. Положение последней полосы отличается от известных в литературе частот колебаний двух метиленовых групп, расположенных рядом [9]. Для более точной идентификации этой полосы были сняты ИК-спектры растянутых пленок полимера в поляризованном свете. Полоса 727 см^{-1} обладает значительным параллельным дихроизмом, из чего следует, что за эти колебания ответственны метиленовые группы, лежащие в звеньях, перпендикулярных основной цепи.

Наличие полосы 1640 см^{-1} говорит о присутствии в полимере двойных связей в концевых группах. Как этого и следует ожидать при полимеризации α -олефинов на комплексных катализаторах, в основном это двойные связи винилиденового типа, о чем говорит присутствие полосы 895 см^{-1} [9]. Однако в спектре существует также полоса 958 см^{-1} , которая свидетельствует о наличии внутреннего *транс*-ненасыщения.

По нашему мнению, внутренние двойные связи в полимере могут образовываться, если в процессе роста цепи наряду с присоединением мономера «голова к хвосту» может происходить также и присоединение «голова к голове» по схеме:



Дальнейшее присоединение мономера к соединению А, по-видимому, затруднено вследствие стерических препятствий, а обрыв цепи в этом случае будет происходить в результате удаления атома водорода из метиленовой группы основной или боковой цепи и образования внутренней двойной связи.

Выводы

1. Исследовалась кинетика полимеризации 3-метилбутена-1 на системе $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в интервале температур от 40 до 70°.
2. Найдено, что энергия активации процесса полимеризации 3-метилбутена-1 равна 10 ккал/моль.
3. Проведена полимеризация *n*-пентена-1.
4. Сняты ИК-спектры поли-3-метилбутена-1 и полипентена-1.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Belg. patent № 549891, 1959 г.
2. А. Вайсбергер, Э. Проккауэр, Дж. Риддик, Э. Тукс, Органические растворители, Москва, 1958, г., стр. 279.
3. G. Hesse, H. Shildknecht, Angew. Chemie, 67, 737, 1955.

4. Г. Б р а у э р, Руководство по препаративной неорганической химии, Москва, 1956 г., стр. 113.
 5. И. М. К о л ю т г о ф, Е. Б. С е н д е л, Количественный анализ, Госхимиздат, 1948 г., стр. 775.
 6. Ю. П. Ю рьев, Практические работы по органической химии, Выпуск 2, 1957 г.
 7. В. И. Ц в е т к о в а, О. Н. П и р о г о в, Д. М. Л и с и ц и н, Н. М. Ч и р к о в, Высокомолек. соед., 3, 585, 1961.
 8. N. S h e r r a g d, K. S i m p s o n, Quart. Rev., 6, 1, 1952.
 9. H. L. M c M u r r y, V. T h o r g n t o n, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
-

POLYMERIZATION OF α -AMYLENES IN THE PRESENCE OF COMPLEX CATALYSTS

M. P. Berdnikova, Yu. V. Kissin, N. M. Chirkov

S u m m a r y

The polymerization kinetics of 3-methylbut-1-ene and *n*-pentene-1 in the presence of $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ have been investigated over the temperature range 40—70°, with molar ratio of catalyst $Al(Et)_3 : TiCl_3 = 1.7$. Base on the data obtained, the activation energy of the process in case of 3-methylbut-1-ene was determined (10 kcal/mole). The IR spectra of the polymers have been given.
