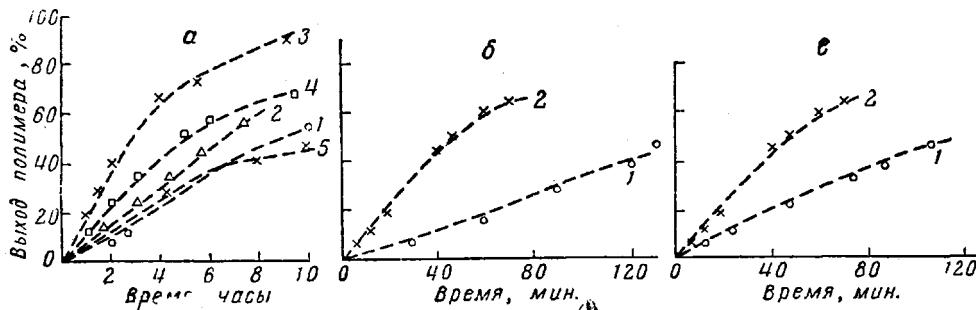


ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,3'-бис-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСАЦИКЛОБУТАНА
В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. А. Кропачев, Л. В. Алферова, Б. А. Долгоплоск

Наша предварительная публикация [1] касалась полимеризации 3,3'-бис-(хлорметил)оксациклогубутана в толуоле под влиянием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. При полимеризации в описанных в статье условиях был получен полимер с характеристической вязкостью немногим более единицы и процесс требовал длительного времени. Было также показано, что из трех исследованных катализаторов наиболее эффективным является триэтилалюминий.

В связи с ионным характером процесса полимеризации можно было ожидать, что применение полярных растворителей окажет существенное влияние на скорость роста цепи, а следовательно, на кинетику полимеризации и молекулярный вес полимера. В связи с этим была исследована полимеризация 3,3'-бис-(хлорметил)оксациклогубутана в среде хлорбензола



Кинетика полимеризации 3,3'-бис-(хлорметил)оксациклогубутана: *а* — в хлорбензоле при 100° в зависимости от концентрации триэтилалюминия.

Концентрация катализатора (в вес. % к мономеру): 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,32; 4 — 0,65; 5 — 1,5. *б* — в хлорбензоле в зависимости от порядка загрузки компонентов (концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0,35 вес. %):

1 — мономер вводили разбавленный раствор триэтилалюминия в хлорбензоле; 2 — смесь триэтилалюминия и мономера выдерживали при 20° в течение 3 мин. до разбавления.

в — в толуоле (1) и хлорбензоле (2) при 80° . Концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0,35 вес. %

и хлористого этила при 50 — 100° . В хлорбензоле и толуоле полимер в условиях полимеризации растворяется, поэтому кинетику процесса определяли дилатометрически. При применении хлористого этила о кинетике полимеризации судили по выходу полимера.

Исследование кинетики полимеризации в хлорбензоле при 100° показало, что кривая скорости полимеризации в зависимости от концентрации триэтилалюминия проходит через максимум, соответствующий содержанию 0,3—0,5 вес. % катализатора в системе; при этом достигается 85—95%-ный выход полимера. Характеристическая вязкость полимера 1,7—2,0 (см. рисунок, *а*).

Существенное влияние на скорость полимеризации оказывает порядок смешения компонентов системы. Было установлено, что скорость полимеризации значительно возрастает, если предварительно смешать мономер с триэтилалюминием и полученную смесь перед добавлением растворителя выдержать в течение 3—5 мин. при 20°. Влияние порядка смешения компонент на скорость полимеризации иллюстрируется рисунком 6.

В связи с приведенными экспериментальными данными в дальнейшей работе была принята следующая методика проведения процесса полимеризации. В ампулу через боковой отвод вводили мономер и 25%-ный раствор триэтилалюминия в *m*-ксилоле. Смесь выдерживали при 20° в течение 3—5 мин., после чего приливали растворитель. Ампулу запаивали и помещали в термостат для полимеризации при 50°.

Как указывалось выше, ожидалось, что проведение процесса полимеризации в полярном растворителе должно в значительной степени увеличить скорость полимеризации. Это положение подтверждено экспериментальными данными, приведенными на рисунке, 6.

Проведение полимеризации в хлорбензоле затрудняется тем, что образующаяся реакционная смесь загустевает и в конце процесса образуется твердый блок полимера. Более удобным растворителем оказался хлористый этил.

Было установлено, что молекулярный вес полимера в значительной степени зависит от времени полимеризации и концентрации триэтилалюминия. Экспериментальные данные, показывающие, что молекулярный вес полимера непрерывно повышается с глубиной полимеризации, приведены ниже. Зависимость изменения характеристической вязкости полимера с глубиной полимеризации при концентрации катализатора 0,65 вес. %, 50° такова:

Время, часы	1,5	2,5	4,0	6,0
Конверсия, %	19	29	48	78
[η]	Низкомолекуляр- ный полимер	0,8	1,3	1,7

Зависимость изменения характеристической вязкости от концентрации триэтилалюминия показана ниже. Данные о полимеризации 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогексана в хлористом этиле при 50° таковы:

Концентрация Al(C ₂ H ₅) ₃ , вес. % от мономера . .	0,2	0,65	1,3	2,0	2,6	3,0
Конверсия, % за 6 час.	88	90	85	80	87	85
[η]	2,4	2,2	1,7	1,6	1,3	1,3

Как видно из приведенных данных, молекулярный вес полимера находится в обратной зависимости от концентрации катализатора; 0,2—0,6 вес. % триэтилалюминия обеспечивают возможность получения полимера с высокой характеристической вязкостью ($[\eta] > 2$).

Проведенная работа показала, что применение хлористого этила в качестве растворителя обеспечивает возможность получения полимера с высокой характеристической вязкостью при значительном увеличении скорости полимеризации. Важным является также то обстоятельство, что в этом случае полимер получается в виде рыхлой, состоящей из отдельных крупинок массы, которая легко извлекается из реакционного сосуда.

Экспериментальная часть

3,3-бис-(хлорметил)оксациклогексан сушили гидридом кальция и перед использованием перегоняли в токе аргона при уменьшенном давлении (т. кип. 65°/2 мм.).

Катализатор — 25%-ный раствор триэтилалюминия в *m*-ксилоле.

Растворители. Хлорбензол подвергали очистке, многократно встрахивая его со свежими порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания раствора, промывали водой и разбавленным раствором бикарбоната калия, сушили гидридом кальция и перегоняли в токе аргона.

Хлористый этил сушили гидридом кальция в течение 12 час., перегоняли в мерник, а из мерника конденсировали необходимое количество в реакционную ампулу.

Методика полимеризации. В «отренированную» сухую ампулу емкостью 50 мл (нагревание до 300° при откачивании форвакуумным насосом в течение 2—3 час.) через боковой отвод сначала вводили катализатор и мономер. Смесь перемешивали и выдерживали при 20° 3—5 мин., после чего добавляли растворитель. Ампулу отпаивали и помещали в термостат. В тех случаях, когда исследовали кинетику полимеризации, применяли ампулы с мерной шейкой (длина деления 0,05 мл).

Выделение полимера. После окончания полимеризации (конец полимеризации определяли по контракции или по степени загустения полимеризующейся массы), ампулу вскрывали, полимер в виде рыхлой массы выгружали в стакан с метиловым спиртом для разрушения катализатора и удаления непрореагировавшего мономера. Мелкопористый осадок полимера переносили на стеклянный фильтр, промывали метиловым спиртом и сушили в вакууме при 60°. С целью удаления катализатора полимер растворяли в циклогексаноне при 80—100° и выпавший осадок гидроокиси алюминия отделяли центрифугированием. Характеристическую вязкость определяли в 1%-ном растворе полимера в циклогексаноне.

Для определения термостабильности полимер дважды пересаждали из циклогексанона и сушили в вакууме при 90—100° в течение 24 час. до постоянного веса. Термостабильность определяли по изменению веса образца после нагревания в термостате при 200° в течение 3,5 час. Потеря в весе нестабилизированного полимера — 3,8%; стабилизированного дифенилолпропаном — 0,8%.

Выводы

1. Изучены некоторые закономерности процесса полимеризации 3,3'-бис-(хлорметил)оксацикlobутана под влиянием триэтилалюминия в различных растворителях. Показано, что существенное влияние на кинетику полимеризации и молекулярный вес полимера оказывает природа растворителя и порядок введения компонентов в систему.

2. Из числа исследованных растворителей наиболее подходящим оказался хлористый этил, обеспечивающий достаточно большую скорость процесса и получение мелкодисперсного продукта с высокой характеристической вязкостью.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. М. Геллер, Я. М. Розин
и о е р, Высокомолек. соед., 1, 12, 1959.

POLYMERIZATION OF 3,3'-bis-(CHLOROMETHYL) OXACYCLOBUTANE IN POLAR SOLVENTS

V. A. Kropachev, L. V. Alterova, B. A. Dolgoplosk

Summary

Certain regularities have been revealed in the triethylaluminum-catalyzed polymerization of 3,3'-bis-(chloromethyl) oxacyclobutane in various solvents. A strong effect on the polymerization kinetics and molecular weight of the polymer has been shown to be exerted by the solvent species and the order of introducing the components into the system. Of the solvents tested the most suitable was shown to be ethyl chloride, affording a sufficiently high polymerization rate and of a greatly disperse product with high characteristic viscosity.