

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 1

УДК 541.64 + 678.76

РАЗДЕЛЬНАЯ И СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ α - $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$

E. B. Заболотская, B. A. Ходжемиров, A. P. Гантмахер,
C. C. Медведев

Механизм полимеризации в присутствии комбинированных катализаторов еще недостаточно изучен. Большинство работ по выяснению механизма этих процессов посвящено исследованиям раздельной и совместной полимеризации этилена с пропиленом. Для выяснения закономерностей полимеризации существенно расширение круга исследуемых систем, в частности интересно использование мономеров различного строения. Процесс полимеризации изопрена изучался в присутствии $TiCl_4$ — AlR_3 [1, 2], однако исследование этой системы осложнено в связи с изменением катализатора в процессе реакции.

В настоящей работе изучалась раздельная полимеризация изопрена, а также сополимеризация изопрена со стиролом под действием комбинированного катализатора α - $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$. Для предотвращения выпадения полимера из раствора реакцию проводили в бензоле.

Исходные вещества и их очистка

Изопропилен был получен через сульфон с последующей осушкой металлическим натрием и литийэтилом.

Стирол, бензол и инертные газы очищали аналогично тому, как описано ранее [3]; стирол дополнительно сушили металлическим натрием, бензол — литийэтилом.

Треххлористый титан был синтезирован восстановлением четыреххлористого титана металлическим титаном. В условиях вакуума α - $TiCl_3$ промывали бензолом и для полного удаления следов $TiCl_4$ обрабатывали бензольным раствором алкилалюминия. Вся работа проведена с одной порцией треххлористого титана со средним размером зерен 1,5—2 μ . Дозировку треххлористого титана и триэтилалюминия проводили так, как было описано ранее [3].

Методика и условия полимеризации и обработка полимеров

Заполнение дилатометра производили на установке, изображенной на рис. 1. Дилатометр терmostатировал в стеклянном кожухе, расположенным над врачающимся магнитом и соединением с ультратермостатом.

Все кинетические зависимости, кроме специального исследования зависимости скорости полимеризации от температуры, определяли при 75°. Глубина превращения не превышала 10 вес. %. Обработку полученных полимеров для определения вязкости, молекулярных весов и составов проводили путем переосаждения полимера метанолом из толуольного раствора в атмосфере аргона.

Растворителем для определения вязкости полизопрена и сополимеров ([1]), а также молекулярных весов методом осмометрии (M_n) служил толуол, для определения молекулярных весов методом светорассеяния (M_w) — бутанон и октан.

Составы сополимеров определяли в растворе в четыреххлористом углероде методом ИК-спектроскопии. Для полизопрена использовали частоту колебаний CN_3 -групп (1380 cm^{-1}), для полистирола — частоту колебаний бензольного кольца (1500 cm^{-1}).

Результаты опытов

Раздельная полимеризация изопрена. Исследовали зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера, количества треххлористого титана и температуры. Определялись также молекулярные веса полученных полимеров.

Выход полимера как функция времени и скорость полимеризации V_B , отнесенная к поверхности катализатора, соответствующей одному молю $TiCl_3$, в зависимости от концентрации мономера, представлены на рис. 2, 3 и в табл. 1.

Таблица 1

Скорости полимеризации и молекулярные веса полизопрена, полученного при различных концентрациях мономера

Концентрация, моль/л $C_2H_4(B)$	$Al(C_2H_5)_3 \cdot 10^3$	Количество $TiCl_3 \cdot 10^3$, моль/л	$V_B \cdot 10^3$, моль/л·мин	[η]	Мол. вес· 10^{-3}	
					M_n	M_w
0,97	3,62	3,83	1,63	2,15	500	500
1,98	4,10	3,82	2,33	—	—	—
3,03	3,72	3,82	2,77	2,25	690	700
2,10*	3,60	3,74	1,12	—	—	—

* Измерение скорости проведено при 60°.

В табл. 1 приведены также данные о молекулярных весах. Как видно, отношение M_w/M_n для полизопрена близко к единице, т. е., как и в случае полимеризации изопрена в присутствии $TiCl_4 - AlR_3$ [2], полученный полимер обладает значительной монодисперсностью. Кроме того, видно, что молекулярный вес полизопрена, аналогично молекулярному

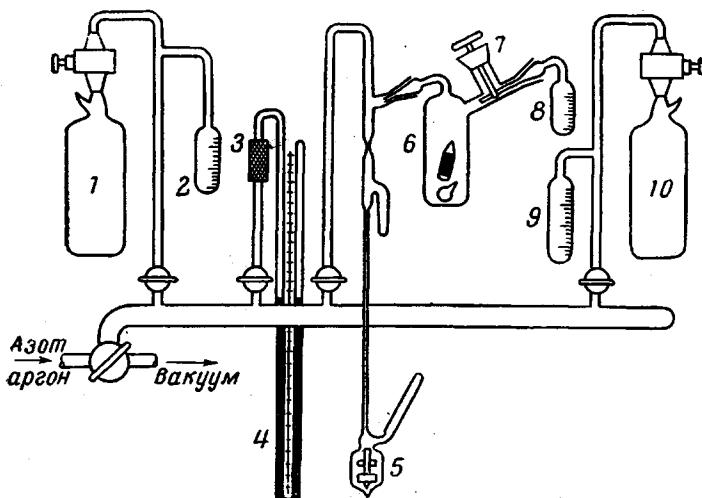


Рис. 1. Установка для заполнения дилатометра

1 — ампула с металлическим краном для хранения изопрена, 2 — мерная ампула для изопрена, 3 — фильтр с золотой фольгой, 4 — манометр ртутный, 5 — дилатометр с магнитной мешалкой и трубкой для засыпки треххлористого титана, 6 — сосуд с магнитом и шариком с триэтилалюминием, 7 — шлиф с развилкой, 8 — мерная ампула для бензола, 10 — ампула с металлическим краном для хранения бензола

весу полистирола, полученного с тем же комбинированным катализатором [3], мало зависит от концентрации мономера. Интересно отметить, что возрастание скорости (табл. 1, рис. 3) не пропорционально концентрации мономера, как это имеет место при полимеризации олефинов и

стирола [3], а резко понижается при повышении концентрации изопрена. В связи с этим дальнейшие исследования проводили при одной и той же концентрации изопрена, равной 2 моль/л.

Из рис. 4, на котором представлена зависимость скорости полимеризации от количества $TiCl_3$, видно, что как и для олефинов и стирола [3] скорость реакции пропорциональна количеству $TiCl_3$. В соответствии с этим можно считать, что число активных центров определяется концентрацией активных комплексов $TiCl_3 - AlR_3$ на поверхности треххлористого титана.

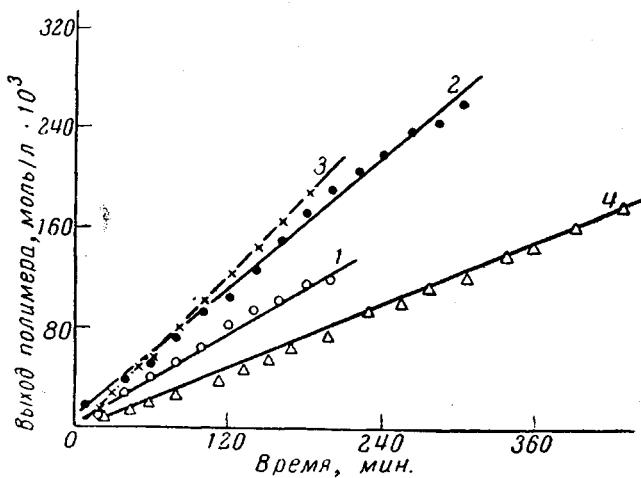


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от времени при различной концентрации изопрена

Количество $TiCl_3$ 0,038 моль/л; концентрация $Al(C_2H_5)_3$ 0,038 моль/л;
 C_4H_6 : 1 — 0,97, 2 — 1,98, 3 — 3,03 моль/л, 4 — 2,1 моль/л; 1, 2 и 3 —
 75° , 4 — 60°

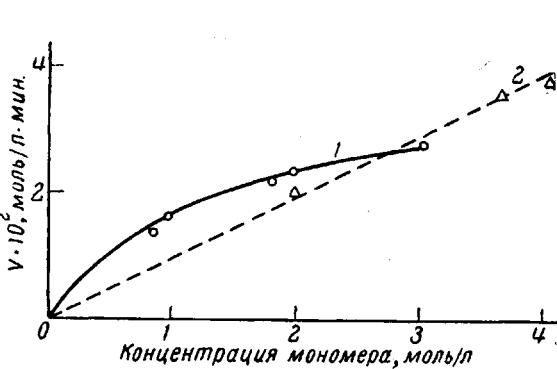


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера
 Температура 75° , 1 — изопрен, 2 — стирол (по данным, приведенным в табл. 2 и в [3])
 Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации изопрена от количества треххлористого титана

Температура 75° , концентрация C_4H_6 2,0 моль/л; $Al(C_2H_5)_3$ 0,04 моль/л. Количество $TiCl_3$: 1 — 0,038, 2 — 0,043, 3 — 0,068 моль/л

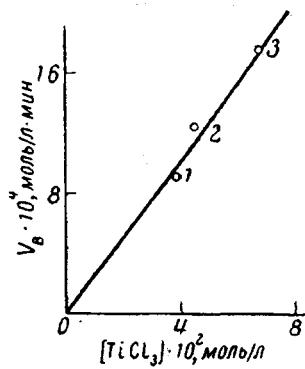


Рис. 4

На рис. 5 приведены зависимости выхода полимера от времени при различных температурах в интервале от 60 до 95° (этую серию опытов проводили с изопреном, очищенным ректификацией). На рис. 6 показана зависимость $\lg V_B$ от $1/T$. Вычисленная общая энергия активации по данным, приведенным на рис. 5 и в табл. 1, составляет $13 \pm 0,5$ ккал/моль.

Совместная полимеризация изопрена и стирола. Исследовались составы, молекулярные веса сополимеров и скорости сополимеризации при различном составе исходной смеси.

На рис. 7 изображена зависимость выхода сополимера от времени при различном начальном соотношении мономеров.

Данные, характеризующие зависимость состава сополимеров и скорости сополимеризации V' при суммарной концентрации мономеров ≈ 2 моль/л и отнесенные к одному молю от состава исходной смеси, представлены на рис. 8 и в табл. 2.

Из полученных данных следует, что сополимеры, по сравнению с составами исходных смесей мономеров, в значительной степени обогащены изопреном. Сополимеры, как и полизопрен, легко растворялись в толуоле и их молекулярные веса (табл. 2) оказались ниже молекулярных весов полизопрена (табл. 1) и полистирола [3]. Скорость сополимеризации значительно ниже скоростей раздельной полимеризации изопрена и стирола. Особенно резкое ингибирующее действие изопрена наблюдалось при небольших его добавках к стиролу. Так, при содержании изопрена в исходной смеси, равном 8,5%, скорость полимеризации стирола и молекулярный вес сополимера снижаются в 3—4 раза (молекулярный вес полистирола порядка одного миллиона [3]). Добавление стирола к изопрена менее резко понижает скорость полимеризации изопрена.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Н. В. Макледову и Л. П. Головину за измерения молекулярных весов, а Н. В. Десятовой — за определение составов сополимеров.

Таблица 2

Скорости полимеризации, состав и молекулярные веса сополимеров, полученных при различном составе исходной смеси

Концентрация, моль/л			$V' \cdot 10^3$, моль/л·мин	Содержание изопрена, мол. %		$[\eta]$	Мол. вес $\cdot 10^{-3}$, M_n
	$C_6H_6(B)$	$C_6H_6(A)$		исходная смесь	сополимер		
0,18	3,14	2,94	4,10	—	5,5	25,0	—
0,41	3,60	4,26	5,86	—	13,0	45,5	2,0
0,85	4,05	3,76	4,42	—	17,4	50,0	—
2,00	2,00	2,44	3,40	—	50,0	77,0	—
2,05	1,97	4,04	3,66	—	51,0	82,0	—
4,10	2,20	2,85	9,00	—	65,0	77,0	1,7
2,00	0,72	2,02	3,53	—	73,6	96,0	300
—	3,65	5,00	2,60	37,2	0	—	—
—	1,97	5,00	4,97	20,1	0	—	—
0,22	2,38	2,36	4,07	4,69	8,5	—	—
0,33	1,95	3,95	3,17	5,25	14,5	—	—
0,95	1,01	3,58	3,22	5,20	48,5	—	2,0
1,35	0,66	3,84	3,17	11,8	67,2	—	375
1,98	—	4,10	3,82	23,3	100	—	2,3

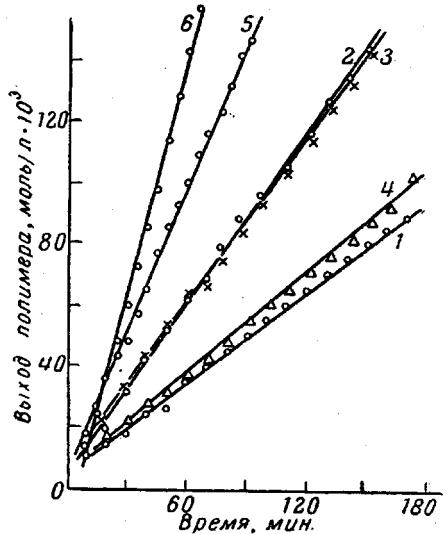


Рис. 5. Зависимость выхода полимеров от времени при различных температурах

Концентрация $C_6H_6 \sim 2$ моль/л, $Al(C_2H_5)_3 \sim 0,10$ моль/л:
1 — 60,4°; 2 — 74,2°; 3 — 74,4°; 5 — 85,2°;
4 — 94,9°; $Al(C_2H_5)_3 \sim 0,03$ моль/л, $TiCl_3 \sim 0,04$ моль/л;

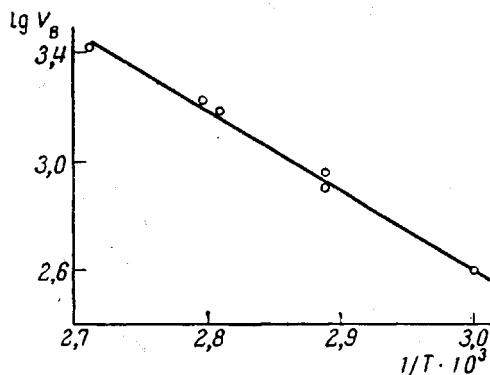


Рис. 6

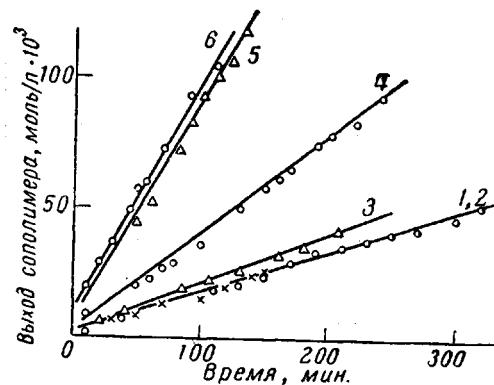


Рис. 7

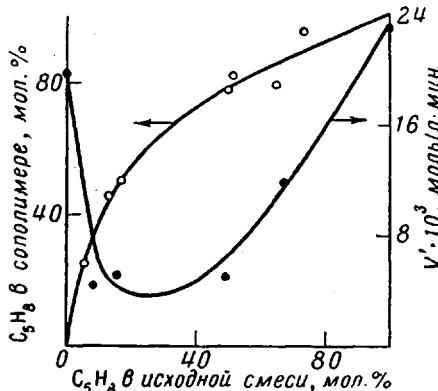


Рис. 8

Выводы

1. Исследована раздельная полимеризация изопрена в бензole под действием комбинированного катализатора $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Определена общая энергия активации полимеризации изопрена, равная $13 \pm 0,5$ ккал/моль. Показано, что между скоростью полимеризации изопрена и количеством треххлористого титана существует пропорциональная зависимость. Установлено, что скорость полимеризации изопрена возрастает медленнее, чем концентрация мономера; это указывает на значительную концентрацию комплексов изопрена с комбинированным катализатором на поверхности.

2. При исследовании совместной полимеризации изопрена со стиролом обнаружено, что малые добавки изопрена резко снижают скорость полимеризации стирола и его молекулярный вес и что сополимеры сильно обогащены изопреном (по сравнению с составом исходной смеси мономеров).

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

- W. Saltman, V. Gibbs, J. Lul, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5615, 1958.
- С. Е. Бреслер, М. И. Мозеевичий, Докл. АН СССР, 121, 859, 1958.
- Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1213, 1960.

POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE
IN THE PRESENCE OF $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
E. V. Zabolotskaya, V. A. Khodzhemirov, A. R. Gantmakher,
S. S. Medvedev

Summary

The polymerization of isoprene and its copolymerization with styrene in the presence of $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ has been investigated. The rate of polymerization has been found proportional to the amount of titanium trichloride, but increases slower than the isoprene concentration. The over-all activation energy of polymerization of isoprene is $13 \pm 0,5$ kcal/mole. The copolymer has been found to be greatly enriched in the isoprene component and the rate of polymerization of styrene to be sharply inhibited by small additions of isoprene.