

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 3

УДК 66.095.26+678.742

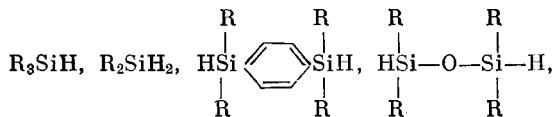
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА СИСТЕМЕ
 $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРИДСИЛАНОВ**

Г. В. Сорокин, Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко

Полимеризация пропилена на катализаторе Циглера в присутствии полиметилгидросилоксана, как третьего компонента, показала ряд интересных особенностей в закономерностях протекания процесса полимеризации и в составе полученного полипропилена [1]. Авторы указывают, что полученные полимеры, содержащие кремний, представляют собой сополимеры полипропилена и полиметилгидрополисилоксана. Вместе с тем наличие полиметилгидрополисилоксана в реакционной смеси существенным образом сказывается на скорости протекания процесса полимеризации пропилена. Эти данные представляют интерес как с точки зрения изучения каталитической системы Циглера в присутствии гидридсиланов, так и со стороны новой возможности химической модификации полимеров в процессе полимеризации.

Большой интерес для исследований в этом направлении представляет изучение влияния природы и строения гидридсиланов на скорость полимеризации и изменения свойств получаемых полимеров, вызываемых наличием в системе гидридсиланов. Данные о таком влиянии в известной нам литературе в настоящее время отсутствуют.

Для исследований нами была выбрана система $Al(iso-C_4H_9)_3$ (ТИБА) + $TiCl_4$ + гидридсилан; в качестве мономера использовали этилен. Поскольку гидридсиланы различного строения различаются по своей реакционной способности в реакциях присоединения к олефинам [2], реакциях теломеризации [3] и восстанавливающей способности [4] нами был синтезирован ряд индивидуальных моногидридсиланов и дигидридсиланов, содержащих различные заместители у атома кремния:



где $R = C_2H_5, C_6H_5$.

Выбирая такие гидридсиланы, мы, в зависимости от строения изучаемых гидридсиланов и количества гидридного водорода, ставили перед собой две задачи: изучение активирующего действия гидридсилана на скорость полимеризации и исследование возможности введения в цепь фрагментов, содержащих кремний.

Полимеризацию этилена на каталитической системе ТИБА + $TiCl_4$ + гидридсилан проводили в реакторе емкостью 200 мл при постоянном давлении этилена, равном 820 мм, и 20°.

Этилен очищали пропусканием через нагревую до 300° колонку с восстановленной медью, змеевиковую ловушку, охлаждаемую до -70° и

трубку с CaCl_2 . Аргон очищали аналогичным образом. Гептан, обработанный олеумом, промытый водой и высушенный над P_2O_5 разгоняли над металлическим натрием и применяли в дальнейших исследованиях.

В опытах применяли: ТИБА с т. кип. $47^\circ/1 \text{ мм}$, TiCl_4 , разогнанный над медной стружкой, и гидридсиланы со степенью чистоты 99—99,5%.

Для сравнения активирующего действия различных гидридсиланов на протекание процесса полимеризации были взяты следующие молярные

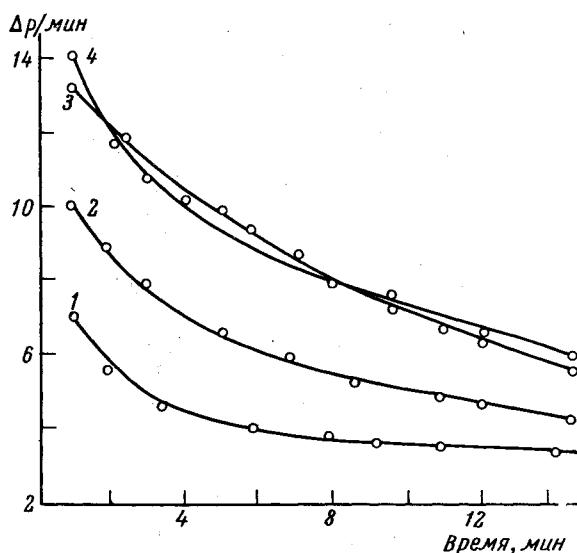
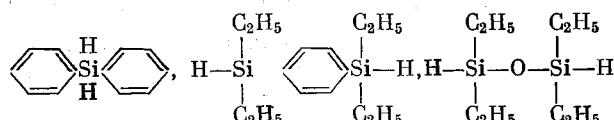


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации этилена на системе $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$ в присутствии различных гидридсиланов при концентрации $\text{TiCl}_4 0,41 \cdot 10^{-3}$ моля, ТИБА $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля:
 1 — в отсутствие силана, 2 — $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$,
 3 — $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}$, 4 — $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{CH}_3\text{SiH}$

соотношения сокатализатора, катализатора и гидридсилана: $1,23 \cdot 10^{-3}$ ТИБА, $0,41 \cdot 10^{-3}$ TiCl_4 и $1,23 \cdot 10^{-3}$ соответствующего гидридсилана.

Из рис. 1 видно, что скорости полимеризации этилена в начальный период в присутствии дифенилэтил-, дibenзилметил-, метилдихлорсиланов в 2 раза превышают скорости полимеризации на двухкомпонентной системе $\text{TiCl}_4 + \text{ТИБА}$. Вместе с тем в присутствии триэтилсилана скорость полимеризации возрастает незначительно.

Моно- и дигидридсиланы значительно отличаются по влиянию на скорость полимеризации этилена, что можно видеть из рис. 2, причем дигидридсиланы различного строения



практически не отличаются друг от друга по своему активирующему действию. Учитывая то, что полученные полимеры содержат кремний, можно сделать предположение, что причину уменьшения скорости полимеризации в присутствии дигидридсиланов следует искать в обрыве роста цепей, вызываемого внедрением в полимерную цепь исследуемого силана.

Исследования показали, что скорость полимеризации в присутствии дифенилсилана при различном содержании в системе катализатора, сокатализатора и гидридсилана максимальна, когда отношения ТИБА и гид-

ридсилана эквимолекулярны. Эта зависимость хорошо наблюдается на рис. 3, причем наибольший эффект при наличии в системе гидридсилана достигается при молярных отношениях ТИБА : $TiCl_4$, равных 3 и 6. При их отношении, равном единице, скорость полимеризации меняется незначительно.

Анализ полученных образцов полиэтилена показал, что в случае применения в качестве третьего компонента моногидридсиланов содержание кремния было незначительным, а в некоторых случаях его вообще обнаружено не было. Если же применялись дигидридси-

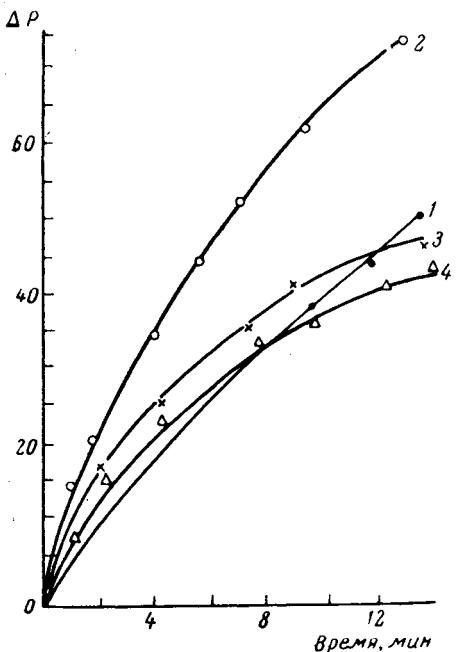


Рис. 2

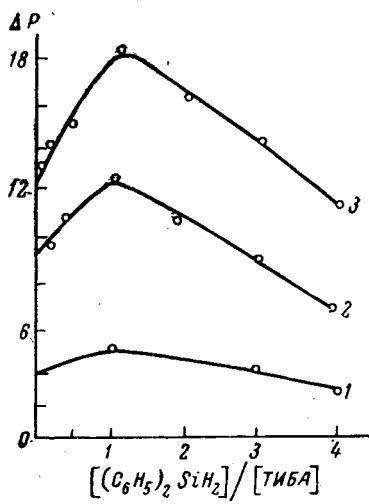


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации этилена от присутствия моно- и дигидридсиланов при концентрации $TiCl_4$ $0,41 \cdot 10^{-3}$ моля, ТИБА $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля:
 1 — в отсутствие силана, 2 — $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля $(C_6H_5)_3SiH$, 3 — $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля $(C_6H_5)_2SiH_2$,
 4 — $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля

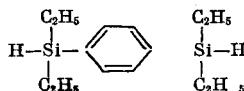


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации этилена от различного содержания ТИБА и $(C_6H_5)_2SiH_2$ при одинаковой концентрации $TiCl_4$ равной $0,41 \cdot 10^{-3}$ моля:

1 — $0,41 \cdot 10^{-3}$ моля ТИБА, содержание силана от $0,7 \cdot 10^{-3}$ до $1,64 \cdot 10^{-3}$ моля; 2 — $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля ТИБА, содержание силана от $0,41 \cdot 10^{-3}$ до $4,92 \cdot 10^{-3}$ моля; 3 — $2,46 \cdot 10^{-3}$ моля ТИБА, содержание силана от $0,41 \cdot 10^{-3}$ до $9,86 \cdot 10^{-3}$ моля

ланы, то содержание кремния колебалось от 0,8 до 2 %, причем были проведены опыты при различном содержании гидридсилана в системе на примере дифенилсилана. Оказалось, что при изменении содержания $(C_6H_5)_2SiH_2$ от $0,41 \cdot 10^{-3}$ до $2,96 \cdot 10^{-3}$ моля и при постоянной концентрации $TiCl_4$ и ТИБА, равной $0,41 \cdot 10^{-3}$ и $1,23 \cdot 10^{-3}$ моля соответственно, содержание кремния в полученных образцах полиэтилена практически оставалось постоянным и равнялось 0,6—0,8 %. Сравнительные опыты, проведенные в присутствии дигидридсиланов различного строения, показали, что содержание кремния в полимере в конечном итоге определяется строением дигидридсилана. Это хорошо видно из таблицы.

Данные Сиихара [1] и результаты, полученные в настоящем исследовании, позволяют сделать заключение о том, что модификация поли-

меров в процессе полимеризации может быть осуществлена введением в реакционную смесь различных гидридов кремния, причем содержание кремния в полимере будет зависеть от состава выбранных кремнийорганических гидридов.

Содержание кремния в образцах полиэтилена, полученных на системе ТИБА + $TiCl_4$ + дигидридисилан

Структура гидридисилана	ТИБА : $TiCl_4$: гидридисилан · 10^{-3} (моли)	Содержание Si в поли- этилене, %
	1,23:0,41:4,92	0,79
	1,23:0,41:4,92	0,80
	1,23:0,41:4,92	1,23
	1,23:0,41:4,92	1,79

Следует отметить также, что полученные в присутствии гидридисиланов образцы полиэтилена отличаются от образцов полиэтилена, синтезированных в тех же условиях на системе ТИБА + $TiCl_4$, более высокими температурами плавления и характеристическими вязкостями.

Выводы

- Изучено влияние наличия гидридисиланов в каталитической системе $AlR_3 + TiCl_4$ на скорость полимеризации этилена и показано, что введение гидридисиланов повышает скорость полимеризации этилена.
- Показано, что максимальные скорости полимеризации характерны для эквимолекулярных соотношений $Al(iso-C_4H_9)_3$ и гидридисилана.
- Показано, что содержание кремния в полиэтилене зависит от природы гидридисиланов.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

- J. Shiihara, W. Kawai, J. Polymer Sci., 57, 837, 1962.
- В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, И. А. Задорожная, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1613.
- А. Н. Несмейнов, Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, Докл. АН СССР, 113, 120, 1957.
- J. Shiihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 364, 1961.

POLYMERIZATION OF ETHYLENE USING $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$
CATALYST IN PRESENCE OF HYDRIDESILANES

G. V. Sorokin, N. S. Nametkin, V. N. Perchenko

S u m m a r y

It was studied the effect of hydridesilanes of different structure on ethylene polymerization with $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ system. The polymerization rate is profoundly affected with the hydridesilanes introduced into the catalytic system. The maximum polymerization rate is observed at the equimolar ratio of $Al(iso-C_4H_9)_3$ and hydridesilane. The activation effect of monohydridesilanes is much higher than that of dihydridesilanes which could be explained with the chain termination caused by entering of corresponding dihydrosilane into polymer chain. It was shown that polyethylene samples prepared with $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ system contain some silicon depending on the nature of hydridesilanes.