

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1967

УДК 66.095.26+678.76

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ β - $TiCl_3$ И $Al(C_2H_5)_2Cl$

*B. A. Ходжемиров, Э. В. Кристалльный, Е. В. Заболотская,
С. С. Медведев*

В литературе имеется очень мало сведений о протекании процессов полимеризации диеновых мономеров в присутствии β - $TiCl_3$ и алюминий-органических соединений [1]. Имеются также немногочисленные кинетические данные о полимеризации диенов под действием $TiCl_4$ и алюминий-органических соединений [2—4]. Однако обе эти системы представляют значительный интерес, поскольку они приводят к полимерам, по структуре близким к натуральному каучуку.

В излагаемой работе был применен β - $TiCl_3$, а не $TiCl_4$, чтобы избежать катионного процесса полимеризации изопрена и не осложнить протекания реакций полимеризации реакцией восстановления $TiCl_4$.

Исходные вещества и методы исследования

Треххлористый титан (β -форма) был синтезирован из $TiCl_4$ и триэтилалюминия [5]. Готовый продукт содержал 75% соединений Ti^{+3} .

Диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) был получен из триэтилалюминия и $AlCl_3$ и содержал (%): Al 22,20; Cl 29,45; C_2H_5 48,35.

Мономеры: дивинил, изопрен, стирол; растворители: толуол, бензол после общепринятой очистки [6] подвергали действию этиллития. Отсутствие примесей подтверждалось хроматографически (точность 0,1—0,01%).

Полимеризацию проводили в дилатометрах с перемешиванием. Принципиальная схема заполнения дилатометра дана в предыдущем сообщении [7]. Дозировку компонентов катализатора производили с помощью пакетов с тонкостенными шариками для раствора ДЭАХ [6] и с тонкодонными трубочками для $TiCl_3$. Процессы дозировки катализаторов и заполнения дилатометра проводили в условиях вакуума. (В опытах 8—13 был применен β - $TiCl_3$, дозированный в атмосфере осущенного азота.) Для полученных полимеров измеряли характеристическую вязкость $[\eta]$ в толуоле и молекулярные веса методом светорассеяния (M_w') и осмометрии (M_n). Структурный состав полидиенов и состав сополимеров определяли на ИК-спектрометре UR-10 [7]. Анализ полизопрена на содержание микроструктур проводили в трех областях: 840, 1150 и 2900 cm^{-1} . Для анализа полибутадиена использовали характеристические частоты 730 cm^{-1} для цис-структур, 970 cm^{-1} для транс- и 910 cm^{-1} для 1,2. Для определения содержания стирола в сополимере его с дивинилом была выбрана полоса 698 cm^{-1} . Ненасыщенность определяли титрованием раствора полимера в CCl_4 раствором йодистого брома [8].

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 представлены кинетические кривые, характеризующие полимеризацию дивинила в толуоле при различных начальных концентрациях мономера и температурах. В табл. 1 и на рис. 2 даны зависимости скорости полимеризации, вычисленной по наклонам стационарных участков кривых на рис. 1, от концентрации дивинила.

* Молекулярные веса были определены Н. В. Макледовой.

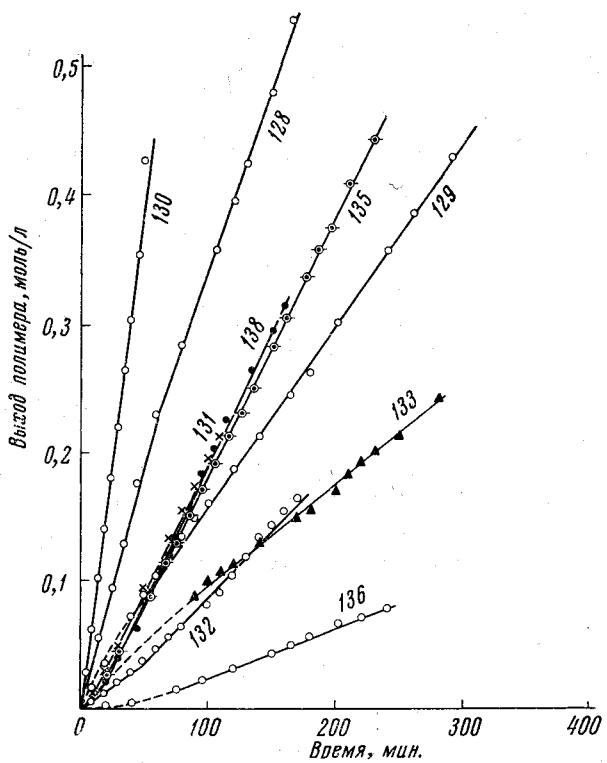


Рис. 1. Зависимость выхода полибутадиена от времени полимеризации. Условия опытов см. табл. 1

Номера на кривых — номера опытов

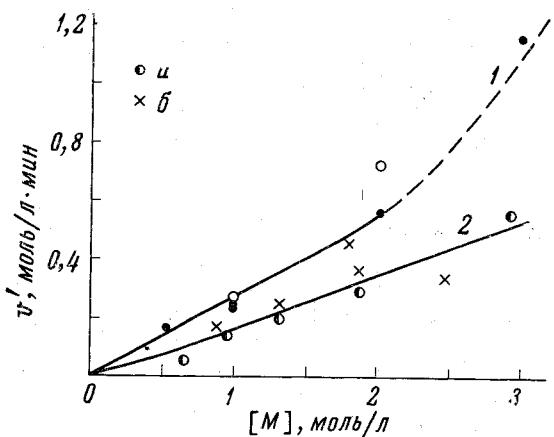


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера $[M]$: 1 — для дивинила, 25° ; 2 — для изопрена, 31° ; a — опыты 1–6; b — опыты 25–33 (табл. 3)

Таблица 1
Полимеризация дивинила в толуоле и характеристика полимеров

Опыт, №	Концентрация, моль/л			Температура, °C	v' , $\frac{\text{моль}}{\text{д.мин}}$	Глубина превращения, вес. %	Структура полибутадиена		Ненасыщенность, %
	дивинил	$\beta\text{-TiCl}_3$	ДЭАХ				$M \cdot 10^{-3}$ (вискосимметрия)	1,4-час	
132	0,53	0,0058	0,0069	25,4	0,165	85	465	—	—
129	1,07	0,0062	0,0067	25,0	0,230	64	675	70,3	28,4
131	1,04	0,0079	0,0087	25,2	0,250	20	—	—	—
133	1,03	0,0027	0,0032	25,4	0,272	60	740	—	—
128	2,02	0,0065	0,0075	25,1	0,560	35	1180	—	—
138	2,01	0,0027	0,0064	24,9	0,720	16	1120	78,9	19,7
130	3,0	0,0065	0,0074	25,2	1,150	10	1550	77,5	20,8
134	3,0	0,0115	0,0044	25,2	—	12	1350	73,4	25,2
136	1,07	0,0053	0,0066	15,0	0,067	8	760	—	—
137	3,06	0,0015	0,0062	15,0	—	10	1320	77,2	21,4
135	1,05	0,0017	0,0053	35,1	1,180	62	695	68,6	29,3

* v' — скорость, отнесенная к концентрации TiCl_3 , равной 1 моль/л (пропорциональная зависимость между скоростью полимеризации изопрена и концентрацией показана в работе [7]. Можно предполагать аналогичную зависимость и для дивинила).

Таблица 2
Полимеризация дивинила при различной концентрации ДЭХА и в различных растворителях при 25°

Опыт, №	Растворитель	Концентрация, моль/л			v' , $\frac{\text{моль}}{\text{д.мин}}$	Глубина превращения, %	$[\eta]^{**}$	$M_w \cdot 10^{-3}^{**}$
		дивинил	$\beta\text{-TiCl}_3$	ДЭХА *				
8	Толуол	1,49	0,0050	0,0252	0,76	32,1	2,33	690
9	То же	1,40	0,0044	0,0021	0,71	29,9	2,15	680
10	Бензол	1,38	0,0050	0,0119	1,26	32,5	—	780
11	То же	1,47	0,0063	0,0113	0,82	34,6	—	—
12	»	1,47	0,0032	0,0144	0,76	32,3	1,70	575
13	»	1,47	0,0081	0,0169	1,19	52,4	1,85	740

* В опытах 8—13 был применен диэтилалюминийхлорид, дополнительно очищенный хлористым натрием. ** Вязкости и молекулярные веса определяли параллельно из одних и тех же растворов полимеров в октане.

Таблица 3
Полимеризация изопрена и характеристика полимеров

Опыт, №	Растворитель	Концентрация, моль/л			Температура, °C	v' , $\frac{\text{моль}}{\text{д.мин}}$	Глубина превращения, вес. %	Структура полизопрена	
		изопрен *	$\beta\text{-TiCl}_3$	ДЭАХ				1,4-час	1,4-транс
30	Толуол	0,88	0,0052	0,0061	31,5	0,17	45	490	—
29		1,32	0,0064	0,0066	31,2	0,25	28	—	—
33		1,80	0,0070	0,0088	31,7	0,45	58	—	21,5
25		1,88	0,0059	0,0083	32,8	0,36	25	510	2,3
26		2,0	0,0085	0,0110	32,0	—	34	435	16,7
32		2,47	0,0051	0,0063	31,5	0,33	22	490	—
4	Бензол	0,65	0,0239	0,0446	30,2	0,06	56	535	$M_w \cdot 10^{-3}$
1		0,96	0,0207	0,0300	30,4	0,14	22	—	—
5		1,34	0,0194	0,0451	30,2	0,20	40	710	770
2		1,88	0,0179	0,0334	30,2	0,29	23	740	770
6		2,42	0,0196	0,0510	30,2	—	17	420	625
3		2,93	0,0198	0,0388	30,2	0,55	25	—	165
7		2,44	0,0098	0,0515	30,8	—	35	900	150

* В опытах 25—40 и 7 был применен изопрен, полученный через сульфон, в опытах 1—6 — ректификат.

Как видно из приведенных данных, до 2 моль/л наблюдается пропорциональная зависимость между скоростью полимеризации и начальной концентрацией мономера. При более высоких концентрациях скорость возрастает, что, по-видимому, связано с высоковязкостными свойствами системы. (Черные точки на кривой 1 рис. 2 являются более сопоставимыми между собой, так как они отвечают более высоким значениям концентраций $TiCl_3$.)

Полученный полибутадиен практически полностью растворяется в толуоле, обладает высоким содержанием цис-структур и почти 100%-ной ненасыщенностью. Молекулярные веса полибутадиена (табл. 1, рис. 3) возрастают с ростом начальной концентрации мономера. Расчет средневязкостного молекулярного веса производили по формуле: $\lg M = 1,47 \lg [\eta] + 5,12$ [9].

Как видно, изменение температуры полимеризации в интервале от 15 до 35° не сказывается на величине молекулярного веса.

В табл. 2 приведены значения скоростей полимеризации дивинила*, вязкостей и молекулярных весов, полученных в различных растворителях и при различной концентрации ДЭАХ.

Как видно, изменение концентрации ДЭАХ более чем в 10 раз (опыты 8 и 9) не изменяет ни скорости полимеризации, ни молекулярного веса полимеров. Молекулярный вес (M_w') сохраняет практическое одинаковое значение для полимеров, полученных в толуоле и бензole.

Из табл. 3 и из рис. 2 видно, что для изопрена, как и для дивинила с исследуемой каталитической системой до 2 моль/л, наблюдается пропорциональная зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. Характеристическая вязкость и соответст-

* Характер зависимости выхода полимера от времени как в данных опытах, так и в последующих (табл. 3 и 4) такой же, как на рис. 1, и все скорости определены по стационарным участкам.

Опыт, №	Концентрация, моль/л	B-TiCl ₃	Catal.	M _{w'} , хвх	Temperatura, °С	Tverdina prepesa, % мягк. - жест.	Tverdina prepesa, % мягк. - жест.	Мол. % дисна		Структурный состав дисна**		3,4
								изопрена	дивина	1,4-vinile состав	1,4-vinile состав	
138	2,01	—	0,0027	0,0064	25	0,72	15,5	4,30	0,76*	100	100	19,7
143	1,05	—	0,0034	0,0047	25	0,36	33,0	—	—	—	—	—
153	1,49	—	0,0050	0,0062	25	0,26	4,2	—	—	70	59,5	2,3
145	1,88	—	0,0043	0,0051	25	0,30	22,0	—	—	53	64,6	—
35	—	1,99	—	0,0066	30	0,47	15,4	4,40	100	100	75,1	33,4
36	—	0,97	—	0,0047	30	0,19	21,4	1,02	48	84	21,9	—
40	—	1,35	—	0,0046	30	0,12	12,3	0,42	39	65	97	1,0
											93	2,0
												3,3

* Значение вязкости относится к высокомолекулярной части полимера, составляющей 85% общего количества полимера. ** Осаждение сopolимеров метанолом производили из гептановых растворов.

венно молекулярные веса, вычисленные по формуле: $\lg M = 1,5 \lg [\eta] + 4,95$ [10], а также средневесовые молекулярные веса практически не зависят от начальной концентрации мономера. Полученный полизопрен полидисперсен с преимущественным содержанием *цис*-структур. Фракционный состав полизопрена: 14 вес.% не растворяется в толуоле при 50°, 23% — фракция с $[\eta] = 7,2$; 38% — с $[\eta] = 3,4$; 25% — с $[\eta] = 0,96$.

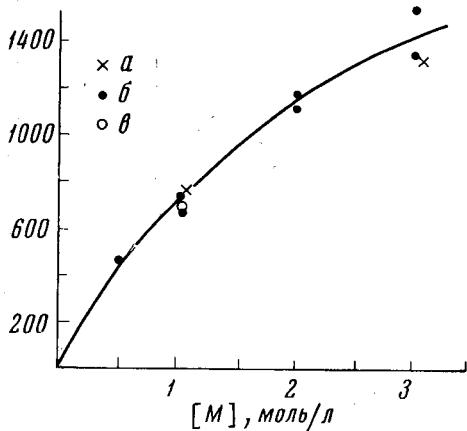


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полибутадиена ($M \cdot 10^{-3}$) от начальной концентрации мономера $[M]$:

а — 15°, б — 25°, в — 35°

Рис. 4. Зависимость $1 / \bar{P}_v$ от $1 / [M]$ для полибутадиена

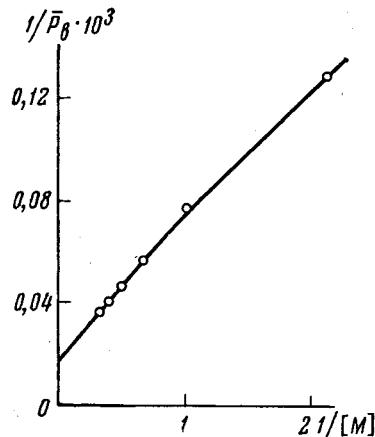


Рис. 4

Полимеризации стирола в присутствии $\beta\text{-TiCl}_3$ — ДЭАХ при 25—60° не наблюдается, однако совместно с дивинилом и изопреном стирол полимеризуется. В табл. 4 сведены данные, характеризующие скорость полимеризации, вязкость, состав и структуру полимеров. Видно, что сополимеры исследуемых диеновых углеводородов со стиролом обладают пониженной вязкостью, по сравнению с вязкостью диеновых полимеров, и обогащены диеновыми мономерами. В диеновых частях сополимеров преобладают структуры-1,4, в основном в виде *цис*-формы. Скорость полимеризации, отнесенная к суммарной концентрации мономеров, значительно ниже скорости гомополимеризации диеновых мономеров.

Найденная пропорциональная зависимость между скоростью полимеризации исследуемых диеновых углеводородов и концентрацией соответствующих мономеров для систем с $\beta\text{-TiCl}_3$ (рис. 2) указывает на изменение характера адсорбции исследуемых мономеров при переходе от $\alpha\text{-TiCl}_3$ к $\beta\text{-TiCl}_3$. С $\alpha\text{-TiCl}_3$ наблюдается отклонение от пропорциональной зависимости между скоростью полимеризации изопрена и его концентрацией [7].

Интересно отметить, что при возрастании начальной концентрации дивинила образуется полибутадиен с более высоким молекулярным весом (рис. 3). Аналогичная зависимость отмечается при полимеризации дивинила под действием триизобутилалюминия, дизопропилового эфира и TiCl_4 [11].

На основании полученной зависимости молекулярного веса от концентрации дивинила и ряда других сведений можно дать оценку роли различных реакций ограничения молекулярных цепей в исследуемой системе. Средний коэффициент полимеризации \bar{P} может быть представлен в

виде следующего уравнения:

$$\bar{P} = A \cdot \bar{P}_v = \frac{k_p n [M]}{k_{\pi'}' n [M] + k_{\pi''} n [Al] + k_{\pi'''} n [T] + k_0 n} \quad (1)$$

где $A = M_p / M_{\text{вязк}}$; $\bar{P}_v = M_{\text{вязк}} / 54$; k_p — константа скорости роста цепи $k_{\pi'}$, $k_{\pi''}$ и $k_{\pi'''}$ — константы скорости передачи цепи соответственно через мономер, ДЭАХ и толуол, k_0 — константа скорости спонтанного обрыва цепей; n — концентрация активных центров, $[M]$, $[Al]$, $[T]$ — концентрация мономера, ДЭАХ и толуола.

Молекулярный вес полимера не зависит от концентрации ДЭАХ (табл. 2); следовательно, это соединение в данной системе не является активным передатчиком цепи. Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что молекулярные веса полибутадиена, полученного в растворе в толуоле и бензole, так же как и для полизопрена (табл. 3), имеют одинаковые значения. На основании этого можно полагать, что передачи цепи через толуол не происходит. Тогда уравнение (1) можно преобразовать:

$$\frac{1}{\bar{P}_v} = \frac{A \cdot k_0}{k_p} \cdot \frac{1}{[M]} + \frac{A \cdot k_{\pi'}}{k_p}. \quad (2)$$

По данным рис. 3 выражаем зависимость $1 / P_v$ от $1 / [M]$ на рис. 4 и находим значение отношения констант $A \cdot k_{\pi'} / k_p = 1,7 \cdot 10^{-5}$ и $A \cdot k_0 / k_p = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Из полученных величин видно, что параллельно с передачей цепи через мономер в данной системе наблюдается спонтанный обрыв цепей, причем последний при концентрации мономера 1 моль/л происходит примерно в три раза чаще, чем передача через мономер. Но доля спонтанного обрыва падает, а передача через мономер растет с увеличением начальной концентрации дивинила (уравнение (3)):

$$\bar{P}_v = \frac{[M]}{\frac{A \cdot k_{\pi'}}{k_p} [M] + \frac{A \cdot k_0}{k_p}}. \quad (3)$$

Для полизопрена, полученного с исследуемой катализитической системой (табл. 3), изменения молекулярного веса при изменении концентрации мономера не наблюдается, что свидетельствует о преимущественном обрыве полимерных цепей на мономере.

Авторы благодарят Е. И. Ларикова, Н. Н. Корнеева, Г. Б. Сахаровскую, Т. П. Сурикову за получение диэтилалюминийхлорида, Н. В. Козлову — за определение составов и микроструктур полимеров и глубоко признательны А. Р. Гантмахер за обсуждение результатов.

Выводы

1. На основании проведенной полимеризации дивинила и изопрена под действием $\beta\text{-TiCl}_3$ и $Al(C_2H_5)_2Cl$ установлено, что скорость полимеризации дивинила и изопрена пропорциональна начальной концентрации мономеров (до 2 моль/л); молекулярный вес полученного полибутадиена возрастает с ростом начальной концентрации мономера, а полизопрена остается постоянным.

2. Полученные полибутадиен и полизопрен находятся преимущественно в *цис*-форме; при сополимеризации исследуемых диеновых мономеров со стиролом сополимеры обогащены диеновыми мономерами, а диеновые части полимеров — *цис*-формой.

3. На основании полученных результатов дается оценка роли различных реакций ограничения полимерных цепей в исследуемых системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, L. Porri, O. Tiore, *Gaz. chim. ital.*, **89**, 761, 1959.
2. W. Saltman, V. Gibbs, J. Lul, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5645, 1958.
3. С. Е. Бреслер, М. И. Мосевицкий, Докл. АН СССР, **121**, 859, 1958.
4. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Докл. АН СССР, **149**, 595, 1963.
5. А. Г. Позамантири, А. А. Коротков, И. С. Лишанский, Высокомолек. соед., **1**, 1207, 1959.
6. Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **2**, 1213, 1960.
7. Е. В. Заболотская, В. А. Ходжемиров, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **6**, 76, 1964.
8. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, **17**, 923, 929, 1947.
9. Э. Рюити, *J. Soc. Rubber, Inds. Japan*, **34**, 522, 1961.
10. W. C. Carter, R. L. Scott, M. Magat, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1480, 1946.
11. J. F. Henderson, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 233, 1963.

POLYMERIZATION OF DIENE HYDROCARBONS CAUSED BY β -TiCl₃ AND Al(C₂H₅)₂Cl

V. A. Hozhemirov, E. V. Cristal'nyi, E. V. Zabolotskaya,

S. S. Medvedev

Summary

It has been studied the polymerization of butadiene and isoprene caused by system β -TiCl₃—Al(C₂H₅)₂Cl. The polymerization rates of the both monomers are proportional to the initial concentrations of the monomers (to 2 mol/l), polybutadiene molecular weight is increased with the initial monomer concentration and polyisoprene one is not changed. Both polymer have mainly *cis*-structure. It has been estimated the role of different reaction of chain limitation in the studied systems.