

УДК 66.095.26:678.743

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛХЛОРИДА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

П. Е. Матковский, Г. А. Бейхолльд, И. Д. Леонов,
А. Д. Помогайло, Н. М. Чирков

Полимеризация галоидсодержащих мономеров — винилхлорида, хлорпрена [1—3], 2,3-дихлор-1,3-бутадиена [4] и т. п. в присутствии комплексных катализаторов протекает с низкой скоростью и высокими расходными коэффициентами по катализатору ($\sim 4\%$ от веса мономера). Известно, что винилхлорид [5] и соединения, содержащие подвижный атом галогена, — аллилхлорид [6], аллилбромид [7], кротилхлорид [6] и другие мономеры аналогичного строения используются для понижения молекулярного веса полиолефинов, получаемых в присутствии титансодержащих катализических систем.

В связи с этим, а также для выяснения причин дезактивации комплексных катализаторов под действием мономеров с подвижным атомом галогена и механизма их гомополимеризации нами изучена полимеризация аллилхлорида в присутствии комплексных ванадийсодержащих катализаторов и катализаторов катионного типа. Особый интерес представляло также изучение свойств полиалилхлорида (ближайший гомолог поливинилхлорида), который является моделью не известного еще хлорированного по CH_2 -группе полипропилена.

Экспериментальная часть

Аллилхлорид сушили прокаленной окисью алюминия и молекулярными ситами, после чего перегоняли. Использовали фракцию с т. кип. 45° . Очистка n -гептана, трихлороксида ванадия, триизобутилалюминия, динизобутилалюминийхлорида, дистилляционные пластинки, отмыты n -гептаном, сушили в вакууме. Химический состав полимеров определяли микроаналитически по видоизмененной методике [10]. ИК-спектры снимали в области 700 — 3600 см^{-1} на приборе ИКС-14. Образцы готовили нанесением полимера на пластинки (или в таблетках) из бромистого калия.

Молекулярный вес полиалилхлорида (растворимые фракции) определяли криоскопически в бензole.

Результаты и их обсуждение

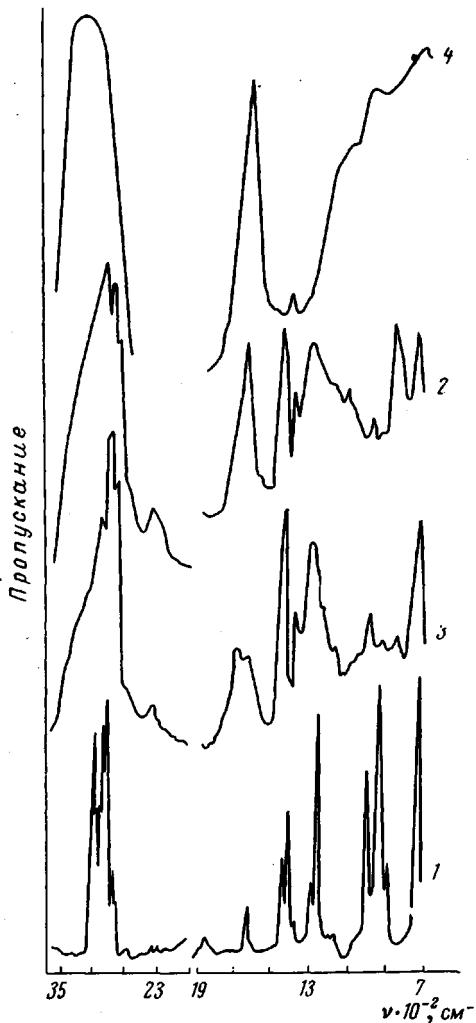
Аллилхлорид в n -гептане при 20 — 40° полимеризуется в присутствии каталитических систем VOCl_3 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ и VOCl_3 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, с образованием нерастворимых в n -гептане полимеров, цвет которых в инертной атмосфере постепенно изменяется от кирпичного до черного. Специальными опытами установлено, что компоненты катализатора, взятые в отдельности при комнатной температуре в n -гептане, не являются катализаторами полимеризации аллилхлорида. Образование активных центров в этих системах, так же как и при полимеризации олефинов *, происходит в результате взаимодействия компонентов катализатора между собой ($c_{\text{VOCl}_3} = 1,0 \text{ ммоль/л}$; $\text{Al}/V = 5,6$) и с аллилхлоридом. Во всех случаях в реакторе после полимеризации обнаруживалось значительное количество HCl .

* Добавки аллилхлорида в реакционную систему при полимеризации этилена на этих же системах резко понижают выход и молекулярный вес полимеров.

Выделение хлористого водорода, а также низкое содержание хлора в гомополимерах аллилхлорида*, полученных в присутствии катализической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, свидетельствует о протекании реакции дегидрохлорирования полимера либо мономера в процессе вхождения его в растущую цепь. Гомополимер аллилхлорида, полученный с системой $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, содержал 18,64—19,67% хлора (теоретическое содержание 46,33%). В зависимости от условий получения содержание хлора в полимерах аллилхлорида, полученных в присутствии системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ [11], также было заниженным и менялось от 12,5 до 22,2 %.

Следует отметить, что и другие мономеры, как, например, α -хлорциклогексен [12], α -хлорциклоцентен [13], содержащие атом хлора в α -положении к двойной связи, в присутствии системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, или треххлористого алюминия термически полимеризуются с образованием полимеров, содержащих значительно меньшее количество хлора, чем это следует из гипотетической формулы полимера. Рассмотрение результатов работ [11—15] показывает, что хлор может выделяться как в процессе элементарных актов полимеризации, так и в результате дегидрохлорирования образующегося полимера.

Аллилхлорид полимеризуется также в присутствии катионных катализаторов — AlCl_3 и металлического алюминия. Полимеризация аллилхлорида на поверхности алюминия протекает с большим индукционным периодом, длительность которого резко сокращается с повышением температуры, а также при механическом разрушении поверхностной пленки из оксида алюминия под слоем аллилхлорида. В процессе полимеризации аллилхлорида выделяется HCl и образуются низкомолекулярные полимеры красно-бурового цвета. Молекулярный вес растворимых в бензole фракций этих полимеров изменяется от 300 до 850. При хранении в инертной атмосфере вся масса постепенно приобретает черную окраску и затвердевает. При хранении гомополимеров аллилхлорида на воздухе происходит их посветление, что обусловлено частичным окислением. В ИК-спектрах таких полимеров (рисунок) появляется полоса 1700 cm^{-1} , которую можно отнести к карбонильным группам. По химическим свойствам



ИК-спектры:

1 — аллилхлорид; 2 — полимер, полученный при полимеризации аллилхлорида на алюминиевой пластинке; 3 — то же после выдержки во влажной атмосфере более трех суток; 4 — полимер, полученный при полимеризации аллилхлорида на $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$

* Химический анализ полимеров выполнен М. П. Бурыкиной, за что авторы ей весьма признательны.

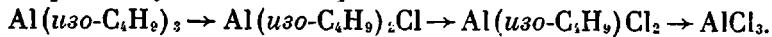
Состав полимеров аллилхлорида

Полимер	Cl, вес. %	H, вес. %
$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\overset{ }{\text{CH}}}\text{---})_n\text{---}$ (гипотетический)	46,33	6,53
Полимер, полученный на поверхности алюминия, сразу же после полимеризации	34,93—35,71	7,19—7,39
Этот же полимер через трое суток	27,88	7,78
Полимер, полученный с катализитической системой $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ ($\text{Al}/\text{V} = 5,6$; 40°)	18,64—19,67	9,67
$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_2}{\overset{ }{\text{C}}}\text{---})_n\text{---} \text{или} \text{---}(\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{\text{C}}}\text{---})_n\text{---}$ (гипотетический)	0	10

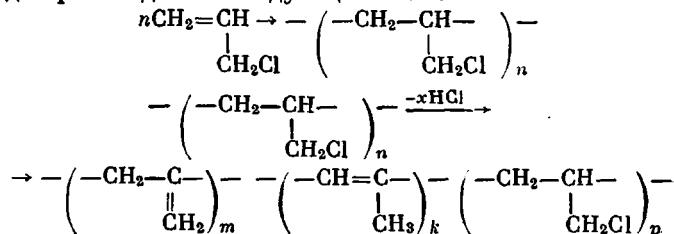
гомополимеры аллилхлорида напоминают дегидрохлорпарафины, которые применяют как самовысыхающие масла.

Наличие значительного количества хлора в гомополимерах аллилхлорида (таблица) свидетельствует о том, что, по крайней мере, часть аллилхлорида в присутствии комплексных и катионных катализаторов полимеризуется по связи $\text{CH}_2=\text{CH}$ [6, 11, 12]. При полимеризации аллилхлорида в присутствии алюминия вначале происходит образование хлоридов алюминия, на основе которых в дальнейшем образуются центры роста цепи. Нагревание полиаллилхлорида в инертной атмосфере до температуры $80—100^\circ$ увеличивает скорость дегидрохлорирования. Коксообразный остаток после дегидрохлорирования практически не содержит хлора. При сравнении спектров аллилхлорида и полимера, полученного на алюминиевой пластинке, видно, что полосы 990 и 930 см^{-1} , характерные для концевой винильной группы, почти исчезают и появляется полоса 844 см^{-1} , относящаяся к тризамещенной двойной связи. Полоса 730 см^{-1} , характерная для C---Cl , сохраняет свое положение. В спектре полимера появляется слабая полоса 1380 см^{-1} , которую можно отнести к CH_2 -группам. Спектр полимера, полученного в присутствии катализитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, содержит полосы 1625 , 1400 см^{-1} и интенсивную область поглощения $1900—670 \text{ см}^{-1}$ со слабовыраженными максимумами при 1080 , 1000 и 700 см^{-1} , характерными для системы сопряженных двойных связей [16]. Большой фон поглощения в инфракрасной области спектра указывает на частичную сшивку полимера [17], что подтверждается плохой растворимостью продуктов. Дегидрохлорирование полиаллилхлорида, по-видимому, ускоряется треххлористым алюминием, так же как и дегидрохлорирование трихлорэтилена [18], 1,2- и 1,1-дихлорэтанов [17].

Дегидрохлорирование полимеров аллилхлорида, полученных в присутствии $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, также, очевидно, ускоряется треххлористым алюминием, который образуется при взаимодействии компонентов катализатора между собой и с хлористым аллилом



Приведенные результаты позволяют предположить, что полимеризация аллилхлорида происходит по следующей схеме:



Выводы

1. Показано, что аллилхлорид полимеризуется в присутствии катализитических систем $\text{VOCl}_3 - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ и $\text{VOCl}_3 - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$. Гомополимеры аллилхлорида дегидрохлорируются в процессе полимеризации и при хранении.

2. Изучена катионная полимеризация аллилхлорида на алюминиевых пластинах. Описаны ИК-спектры полученных полимеров и рассмотрен возможный механизм протекающих реакций.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 VI 1969

Институт химии нефти и природных солей
АН КазССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Yamazaki Noboru, Kambara Shu, Preprints International Symposium, Macromolecular chemistry, Brussels — Lovrain, 1967.
2. Англ. пат. 805953, 1958; Chem. Abstrs., 53, 17553, 1959.
3. Н. В. Калюжная, Б. Г. Аббасова, Н. Е. Нестеренко, В. Г. Кулиева, Азерб. химич. ж., 1966, № 5, 65; 1967, № 3, 87.
4. G. N. Gaylord, J. Polymer Sci., B5, 131, 1967.
5. Япон. пат. 9840, 1962; РЖХим., 1965, 18C157П; Япон. пат. 9841, 1964; РЖХим., 1965, 18C158П.
6. H. Weberg, K. Kierpert, Makromolek. Chem., 70, 54, 1964.
7. Япон. пат. 9838, 1962; РЖХим., 18C155П, 1965.
8. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворотин, А. М. Чирков, Ю. В. Киссин, И. Д. Леонов, Высокомолек. соед., 8, 1712, 1966.
9. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
10. М. К. Джамалетдинова, Л. И. Иванова, Изв. АН КазССР, серия химич. 1962, № 2, 112.
11. Schunsuka Murahashi, Schun'ichi Nozakura, Koichi Hatoda, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 631, 1961.
12. О. Б. Соломатина, П. С. Шустрович, Высокомолек. соед., 4, 876, 1962.
13. М. И. Черкашин, И. Д. Калихман, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 367.
14. Б. Л. Ерусламский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, В. Г. Гасанзаде, Докл. АН СССР, 169, 144, 1966.
15. К. Ю. Одинцов, И. В. Трофимова, Р. М. Фрид, Ж. физ. химии, 42, 1962, 1968.
16. G. Natta, G. Mazzanti, R. Corralini, Atti Akad. Naz. Lincei, 25, 3, 1958; Р. М. Асеева, Ю. Г. Асеев, А. А. Берлин, В. И. Косаточкин, Ж. структ. химии, 6, 47, 1965.
17. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. К. Тайков, А. Н. Смирнов, Докл. АН СССР, 174, 1094, 1967.
18. А. Е. Куликова, Н. М. Пинчук, Е. Н. Зильберман, Ж. неорганич. химии, 3, 1388, 1967.

POLYMERIZATION OF ALLYLCHLORIDE AND PROPERTIES OF ITS POLYMERS

P. E. Matkovskii, G. A. Beikhol'd, I. D. Leonov,
A. D. Pomogaillo, N. M. Chirkov

Summary

Allylchloride is polymerized on catalytic systems $\text{VOCl}_3 - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ and $\text{VOCl}_3 - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$. Addition of allylchloride into the reaction system at ethylene polymerization on the same catalysts sharply decreases yield and molecular weight of the polymer. Cationic polymerization of allylchloride on aluminium plates has been studied. The rising polyallylchloride is easily dehydrochlorinated at and after polymerization. Infrared spectra of the polymers have been described and mechanism of the reactions has been considered.
