

УДК 541.64 : 547.422 : 547.1'13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ — ДИМЕТИЛГЛИОКСИМ

*М. М. Тарноруцкий, Н. Б. Колосова, Э. В. Альтергот,
В. А. Гребенщикова, С. П. Черканов*

В последние годы значительно возрос интерес к исследованию полимеризации окисей олефинов. Несмотря на большое количество катализаторов, известных еще со времен Вюрца [1] и систематические исследования Штадингера и др. [2], только в последнее время найдены способы получения полимера окиси этилена (ОЭ) высокого молекулярного веса [3—6].

В данной работе изучена полимеризация ОЭ в присутствии катализитической системы триизобутилалюминий (ТИБА) — диметилглиоксим (ДМГ).

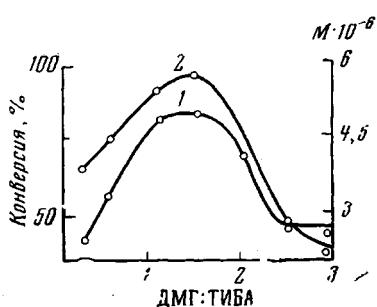


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса (M) (1) и конверсии (2) от мольного отношения ДМГ:ТИБА. Концентрация ОЭ — 10; ТИБА — 0,075 моль/л; продолжительность реакции — 20 час.; 30°

Рис. 2. Кинетика полимеризации ОЭ при концентрации катализатора 0,15 (1); 0,075 (2); 0,0375 моль/л (3) (а) и температуре 10 (1); 20 (2); 30° (3). Концентрация ОЭ — 7,5; ТИБА — 0,070 моль/л; [ТИБА] / [ДМГ] = 1 (б)

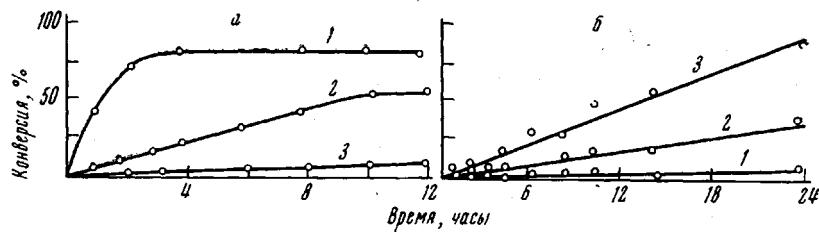


Рис. 2

Можно было ожидать, что применение в качестве хелатирующего агента ДМГ, отличающегося склонностью к комплексообразованию, позволит получить каталитический комплекс, обладающий высокой активностью [7]. В литературе, за исключением некоторых патентных данных [8], отсутствуют какие-либо сведения о полимеризации на указанной каталитической системе.

Экспериментальная часть

ОЭ — технический продукт марки А с содержанием основного продукта 99,8%. Бензин — марки БР-1 разгоняли на ректификационной колонне над твердой щелочью. Отбирали фракцию с т. кип. 60—100°, содержанием влаги 0,01, непредельных соединений 0,04 и ароматических соединений 0,3%. ТИБА — технический продукт ВТУ 283-67; ДМГ — ч.д.а.

Полимеризацию осуществляли ампульным методом: ампулы емкостью 100 мл промывали хромовой смесью, прокаливали в вакууме при 150—200° и заполняли сухим аргоном. Вносили расчетное количество ДМГ, затем из сосуда Шленка — 10%-ный раствор ТИБА в бензине. После загрузки ОЭ ампулы замораживали и запаивали.

Реакционная смесь на начальной стадии полимеризации гомогенна, однако, по мере накопления, полимер выпадает из реакционной среды. Полимер отфильтровывали на воронке Бюхнера, растворяли в бензоле, центрифугировали для удаления катализатора и сушили до постоянного веса. Вязкость 0,04%-ного раствора в бензоле определяли при 25°. Молекулярный вес рассчитывали по формуле $[\eta] = 0,31 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.63}$ [9].

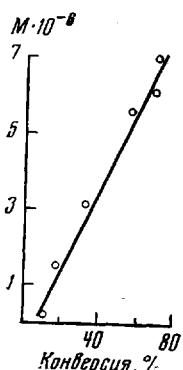


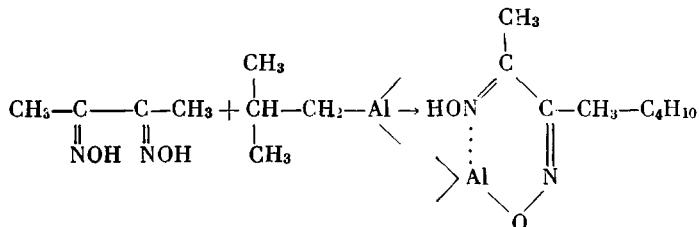
Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полиоксиэтилена от конверсии мономера.

Концентрация ОЭ — 3,5; ТИБА — 0,075 моль/л; $[ТИБА] / [ДМГ] = 1$; 30°

исчезает частота 980 см^{-1} , характерная для $\text{C}=\text{N}-$, которую можно рассматривать как замещенную оксимную группу. Эта же частота слабо проявляется в твердом осадке.

Твердая фаза катализически неактивна. На ней образуется лишь 2—3% полимера очень низкого молекулярного веса, в то время как конверсия ОЭ на катализаторе, оставшемся в жидкой фазе, составляет 70—80%; молекулярный вес полимера равен $4 \cdot 10^6 - 7 \cdot 10^6$.

На основании газового и химического анализов и данных ИК-спектроскопии можно предположить, что при взаимодействии ДМГ с ТИБА проходит реакция частичного замещения алкилов по аналогии с реакцией между ТИБА и этиленгликолем или диэтаноламином [10]



Влияние соотношения компонентов ТИБА и ДМГ на величину молекулярного веса и выход полимера видно из рис. 1. Наиболее благоприятным для получения полимера с максимально высоким молекулярным весом и выходом является мольное отношение ДМГ:ТИБА = 1,2 : 1,5. В этих условиях молекулярный вес составляет $5 \cdot 10^6$, конверсия приближается к 95%.

Концентрация катализитического комплекса существенно влияет на скорость полимеризации (рис. 2, а). При концентрации ТИБА 0,075 моль/л даже после 12 час. полимеризации конверсия не превышает 10%. С увели-

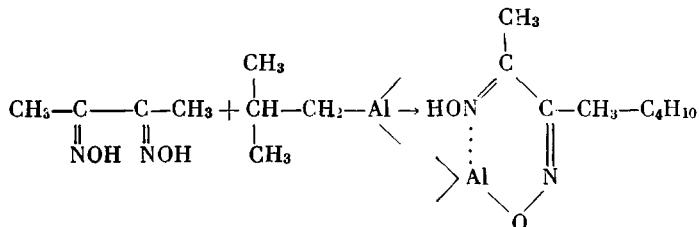
Результаты и их обсуждение

При добавлении ДМГ к ТИБА раствор окрашивается в желтый цвет, выпадает мелкодисперсный осадок и выделяется газ, состоящий в основном из изобутана (60%) и водорода (34%). Газообразных продуктов, содержащих азот, не обнаружено.

ИК-спектры исходного ДМГ и осадка практически идентичны. На обоих спектрах интенсивно проявляются частоты 700, 780, 910, а также 980 см^{-1} , которая характерна для оксимной группы $=\text{N}-\text{OH}$. Проявляется также частота 3200 см^{-1} , присущая гидроксильной группе. Данные химического анализа показывают, что содержание оксимных групп в твердой фазе составляет $\sim 53\%$. Это практически совпадает с теоретическим содержанием оксимных групп в ДМГ: не проявляются полосы поглощения, характерные для гидроксильных групп,

однако появляется полоса поглощения с частотой 1620 см^{-1} , характерная для $>\text{C}=\text{N}-$, которую можно рассматривать как замещенную оксимную группу. Эта же частота слабо проявляется в твердом осадке.

На основании газового и химического анализов и данных ИК-спектроскопии можно предположить, что при взаимодействии ДМГ с ТИБА проходит реакция частичного замещения алкилов по аналогии с реакцией между ТИБА и этиленгликолем или диэтаноламином [10]



Влияние соотношения компонентов ТИБА и ДМГ на величину молекулярного веса и выход полимера видно из рис. 1. Наиболее благоприятным для получения полимера с максимально высоким молекулярным весом и выходом является мольное отношение ДМГ:ТИБА = 1,2 : 1,5. В этих условиях молекулярный вес составляет $5 \cdot 10^6$, конверсия приближается к 95%.

Концентрация катализитического комплекса существенно влияет на скорость полимеризации (рис. 2, а). При концентрации ТИБА 0,075 моль/л даже после 12 час. полимеризации конверсия не превышает 10%. С увели-

чением концентрации до 0,15 моль/л скорость реакции резко возрастает, и через 2 часа полимеризация практически заканчивается. Кинетический порядок реакции по катализатору, найденный по данным рис. 3, равен 2.

Кинетический порядок реакции по мономеру, определенный из данных рис. 2, равен единице. Энергия активации составляет 9 ккал/моль.

Молекулярный вес полимера непрерывно возрастает с увеличением глубины полимеризации до 80% (рис. 3). Однако угол наклона прямых в зависимости от температуры различен.

Выводы

1. Исследована полимеризация оксиэтилена (ОЭ) в присутствии катализитической системы триизобутилалюминий — диметилглиоксим. Установлено, что указанная катализитическая система обладает высокой эффективностью и позволяет получить полимер с молекулярным весом $5 \cdot 10^6 - 7 \cdot 10^6$.

2. Найдено, что начальная скорость полимеризации пропорциональна концентрации ОЭ в первой степени, катализатора — во второй. Энергия активации процесса составляет 9 ккал/моль. Молекулярный вес полимера возрастает с конверсией ОЭ.

Новосибирский филиал научно-производственного объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
2 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wurtz, Ber., **10**, 90, 1879; Bull. Soc., **29** (2), 530, 1878.
2. H. Schtaudinger, H. Zehmann, Leibigs Ann. Chem., **505**, 41, 1933.
3. F. N. Hill, F. F. Bailey, J. T. Fitzpatrick, Industr. and Engng Chem., **50**, 5, 1958.
4. К. С. Казанский, Г. В. Коровина, В. И. Вайншток, С. Г. Энтелис, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 759.
5. J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saegusa, Makromolek. Chem., **32**, 90, 1969.
6. E. J. Vandenberg, Брит. пат. 898306, 1962.
7. С. П. Черканов, Э. В. Альтергот, М. М. Тарнорутский, Н. Б. Колосова, В. А. Гребенщикова, Авт. свид. 264691, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 8, 15.
8. E. J. Vandenberg, Пат. США 3135706, 1964.
9. K. A. Miller, C. C. Price, J. Polymer Sci., **34**, 161, 1959.
10. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, С. С. Ищенко, Высокомолек. соед., **A9**, 1238, 1967.

STUDY OF THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXIDE WITH THE CATALYTIC SYSTEM TRIISOBUTYLALUMINIUM-DIMETHYLGLYOXIME

*M. M. Tarnorutskii, N. B. Kolosova, E. V. Al'tergot,
V. A. Grebenzhchikova, S. P. Cherkanov*

Summary

A study has been made of the polymerization of ethylene oxide with the catalytic system triisobutylaluminium — dimethylglyoxime. This system has a high efficiency and allows to prepare polyoxyethylene with molecular weight $5 \times 10^6 - 7 \times 10^6$.