

УДК 541.64:547.315.2:546.76

© 1991 г. В. Л. Соколова, И. Ф. Гавриленко, Е. И. Тинякова,
В. Л. Кофман, Б. А. Долгоплоск

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИПЕРИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ГЕТЕРОГЕННОГО ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

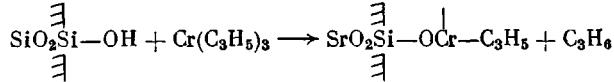
Изучена полимеризация пиперилена на гетерогенном хромовом катализаторе, получаемом взаимодействием *трист-п-аллилхрома* с гидроксильными группами носителя (силикагель, алюмосиликат, окись алюминия). Показано, что на катализаторе $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ — силикагель скорость полимеризации *транс*-изомера пиперилена существенно выше скорости полимеризации *цикло*-изомера. Образующиеся полимеры, независимо от конфигурации исходного мономера, содержат 90–95% *1,4-транс*- и 5–10% *1,2-транс*-звеньев. Скорость полимеризации пиперилена описывается

уравнением $w = kc_{\text{q}}^2 c_{\text{Cr}} e^{-\frac{35,7}{RT}}$. Примеси алленовых и ацетиленовых углеводородов понижают скорость полимеризации и увеличивают содержание *1,2*-звеньев в полимере.

Пиперилен является побочным продуктом производства изопрена дегидрированием изопентана. Промышленный пиперилен представляет собой равновесную смесь изомеров состава 65% *транс*- и 35% *цикло*-изомера.

Изучению полимеризации пиперилена посвящено большое количество работ. Анализ опубликованных литературных данных позволяет сделать вывод о том, что методы радикальной и ионной полимеризации приводят к образованию сравнительно низкомолекулярных полимеров смешанной структуры с температурой стеклования $-50\dots -38^\circ$ [1]. Регулярно построенный полипиперилен получают на комплексных катализаторах циглеровского типа, а также на окисно-хромовом. Так, согласно работе [2], никелевый катализатор приводит к образованию полипиперилена, содержащего 95% *1,4*-звеньев и имеющего температуру стеклования -60° . В работах [3, 4] описан полипиперилен с такой же температурой стеклования, полученный на окисно-хромовом катализаторе. В работе [4] указано, что на этом катализаторе полимеризуется только *транс*-изомер пиперилена, *цикло*-изомер и смесь изомеров не полимеризуется.

Настоящее сообщение посвящено изучению полимеризации пиперилена под влиянием гетерогенного хромового катализатора, получаемого взаимодействием *трист-п-аллилхрома* с гидроксильными группами носителя — алюмосиликата, силикагеля, Al_2O_3 :



Образующийся катализатор содержит связь Cr — аллил, по которой проходит полимеризация.

В работе использовали образцы *цикло*- и *транс*-изомеров пиперилена высокой степени чистоты, а также образцы пиперилена, полученные разделением промышленной смеси изомеров методом высокоеффективной ректификации. Все образцы пиперилена перед полимеризацией выдерживали над активной окисью алюминия и дилитийолигобутадиенилом (ДЛПД).

Проведенными исследованиями установлено, что при использовании мономеров высокой чистоты на катализаторе $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3/\text{аэросил}$ полиме-

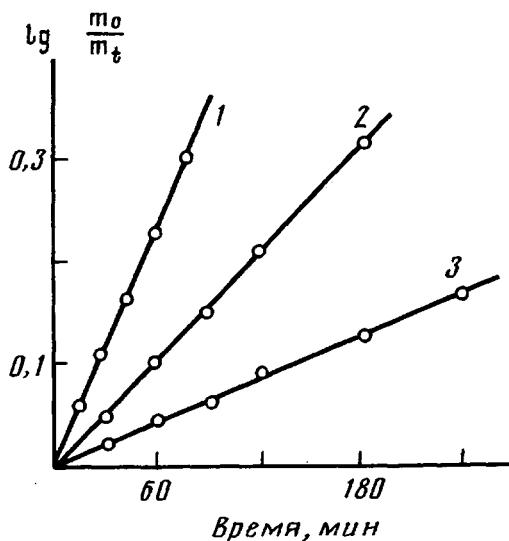


Рис. 1. Кинетика полимеризации изомеров пиперидена. Катализатор — $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ /аэросил (1,5 вес.% Cr): 1 — транс-изомер, 2 — смесь 40% транс- и 60% цис-изомеров, 3 — цис-изомер. Здесь и на рис. 3, 4: концентрация мономера 2,5, катализатора $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; гексан; температура 50°

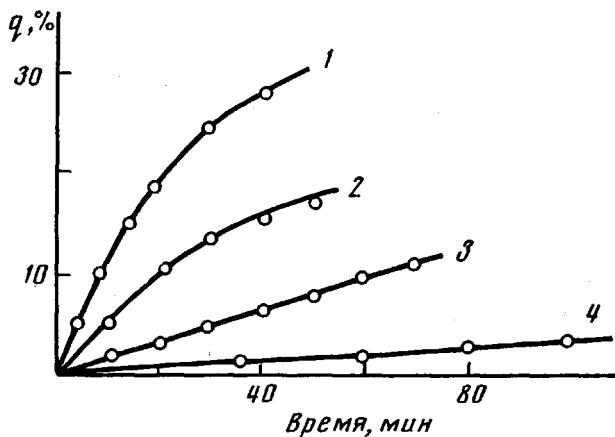


Рис. 2. Влияние природы носителя на кинетику полимеризации транс-пиперидена на катализаторе $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ /носитель: 1 — аэросил А-300 (0,6 вес.% Cr); 2 — аэросил А-175 (0,8 вес.% Cr); 3 — алюмосиликат А-14 (0,26 вес.% Cr); 4 — окись алюминия (0,8 вес.% Cr)

ризуются как транс-, так и цис-изомеры пиперидена (рис. 1). Однако скорость полимеризации транс-изомера значительно выше скорости полимеризации цис-изомера (рис. 1, прямые 1 и 3). Полимеризация транс- и цис-изомера протекает стационарно с самого начала процесса (рис. 1). В случае полимеризации цис-изомера пиперидена при конверсии ~70% в полимеризационной смеси методом ИК-спектроскопии определено ~4% транс-изомера, что свидетельствует о возможности протекания реакции цис-транс-изомеризации под действием хромового катализатора.

Основная часть настоящей работы была проведена с транс-изомером пиперидена. Изучено влияние природы носителя (аэросилы А-175 и А-300, Al_2O_3 , алюмосиликат А-14) на скорость полимеризации транс-пиперидена. С наибольшей скоростью процесс полимеризации протекает на катализаторе, полученном взаимодействием $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ с аэросилом А-300, а с наименьшей — с $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ на Al_2O_3 (рис. 2).

Определены основные кинетические закономерности полимеризации пиперидена под влиянием катализатора $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ /аэросил А-175. При изучении зависимости скорости процесса от концентрации мономера по-

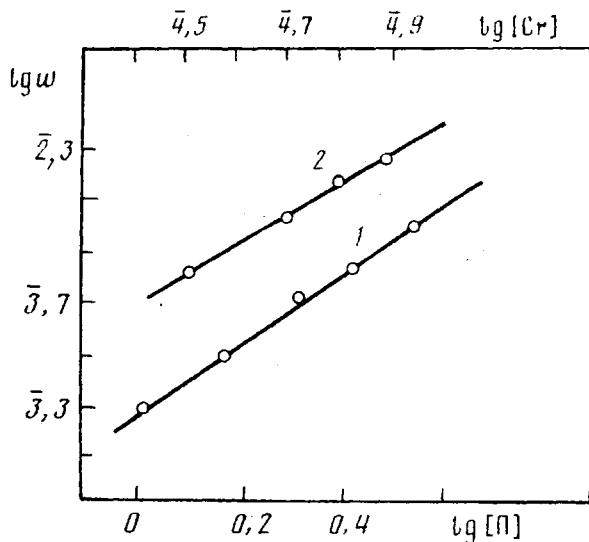
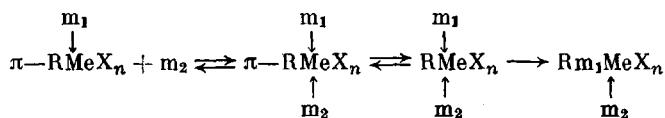


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации *транс*-пиперилена (w , моль/л мин) от концентрации мономера (1) и катализатора (2). $n_1=1,96$; $n_2=1,08$

леднюю меняли от 0,5 до 3,5 моль/л при постоянной концентрации катализатора $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При изучении зависимости скорости полимеризации от концентрации катализатора (в интервале $3 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-4}$ моль/л) концентрация пиперилена составляла 2,5 моль/л. Содержание хрома на носителе во всех случаях было равно 0,8 вес. %. Скорости полимеризации рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых. Установлено, что зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера подчиняется уравнению второго порядка ($n_1=2$), а от концентрации катализатора — уравнению первого порядка ($n_2=1$) (рис. 3). Суммарная энергия активации процесса, определенная в интервале температур 40—60°, составляет $35,7 \pm 0,4$ кДж/моль. Таким образом, скорость полимеризации *транс*-пиперилена описывается уравнением $w = k c_{\text{п}}^2 c_{\text{Cr}} e^{-\frac{35,7}{RT}}$.

Найденная зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера может быть обусловлена тем, что акт роста цепи совершается путем вытеснения мономера m_1 , координированного с атомом металла, второй молекулой мономера m_2



Процесс полимеризации пиперилена на гетерогенном хромовом катализаторе протекает без обрыва по механизму «живых цепей», о чем свидетельствует непрерывный рост ММ полимера с глубиной полимеризации (табл. 1). Рассчитанная концентрация полимерных цепей равна $(5,4-6,8) \cdot 10^{-4}$ моль/л, что составляет 72—91% от количества введенного хрома.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие микроструктуру полимеров пиперилена, полученных из *цис*- и *транс*-изомеров. Микроструктуру цепи определяли при совместном использовании методов ИК- и ПМР-спектроскопии [2], а в некоторых случаях методом озонолиза¹. Во всех случаях для полимеризации использовали катализаторы, содержащие не более 1,2 вес. % хрома.

¹ Исследование полимеров методом озонолиза выполнено в ИХ БНЦ УО АН СССР в лаборатории В. Н. Однокрова, которому авторы выражают свою признательность.

Таблица 1

Зависимость ММ полипиперилена от глубины полимеризации

Конверсия, %	$M \cdot 10^{-3}$ (осмометрически)	Концентрация по- лимерных цепей $N \cdot 10^4$, моль/л	Эффективность иницирования, %
10	25	6,8	90,7
20	60	5,8	77,5
40	110	6,0	80,0
60	160	6,4	84,0
80	260	6,2	82,5
90	310	5,3	70,7

Примечание. Здесь и в табл. 2: катализатор — $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ /аэросил А-175; содержание Cr 0,8—1,5 вес.%; концентрация мономера 2,5, катализатора — $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; гексан; 50%.

Таблица 2

Микроструктура полимеров, полученных из *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена

Изомер пиперилена	Содержание основного вещества, %	Выход полимера, %	Содержание звеньев в полимере, %		T_c°
			1,4-транс	1,2-транс	
<i>Транс</i> -изомер	98,5	70	94	6	-59
	98,0	76	90	10	-58
	96,0	72	89	11	-59
	92,0	80	89	11	-59
<i>Цис</i> -изомер	98,0	63	94	6	-60
	98,0	85	95	5	-63
<i>Цис</i> - + <i>транс</i> -изомеры	40+60	58	87	13	-58

Как видно из табл. 2, полимеры, полученные из *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена высокой степени чистоты, а также из их смесей, содержат до 95% 1,4-транс-звеньев, остальные — 1,2-транс-звенья. В полимере отсутствуют винильные группы (звенья 3, 4) и *цис*-1,4- и 1,2-звенья. Температура стеклования этих полимеров, определенная на приборе Марея [5], составляет $-63\dots -58^\circ$.

В продуктах окислительного разложения озонидов полипиперилена найдено 65—75% метилиянтарной кислоты, а также диметилиянтарная и янтарная кислоты. Высокое содержание метилиянтарной кислоты свидетельствует о преимущественном присоединении мономерных звеньев в положение 1,4-1,4 («голова — хвост»). Наличие диметилиянтарной и янтарной кислот указывает на нарушение построения цепи по этому признаку и образование звеньев 1,1 и 4,4 («голова — голова», «хвост — хвост»).

Регулярность построения полимерной цепи проявляется в способности полимеров пиперилена к кристаллизации. По данным ДТА, полимеры пиперилена имеют кристаллическую фазу с температурой плавления 30° (первая модификация) и 90° (вторая модификация). О способности *транс*-полипиперилена к кристаллизации свидетельствуют результаты, полученные при изучении поведения макромолекул полимера в растворе. Согласно [6], макромолекулы полимера пиперилена или их агрегаты имеют в растворах жесткую палочкообразную форму, образуя надмолекулярную структуру, которая полностью не разрушается даже при нагревании до 70° .

В структуре полимеров пиперилена, полученных из образцов мономеров различных марок, наблюдаются различия в содержании 1,2-транс-звеньев от 5 до 25% и соответственно в температуре стеклования от -63 до -50° . Тенденция к увеличению количества 1,2-звеньев возрастает при использовании образцов промышленного *цис*-пиперилена — содержа-

ние 1,2-звеньев в них возрастает до 30–35%, а температура стеклования составляет –40...–38°. Скорость полимеризации таких мономеров существенно ниже.

Большие колебания в микроструктуре полимеров пиперилена, полученных из мономеров различного происхождения, по-видимому, связаны с наличием в мономерах сольватирующих примесей. Согласно ТУ, в пиперилене могут содержаться примеси электронодонорных соединений, алленовых и ацетиленовых углеводородов. В литературе описано влияние электронодонорных соединений на микроструктуру полимеров бутадиена и изопрена, полученных полимеризацией под действием *цикло*-регулирующих координационных катализаторов; как правило, в этих случаях возрастает содержание 1,4-*транс*- и 1,2-(3,4)-звеньев [7].

Нами изучено влияние аллена, гексина-1 и фенилацетилен на скорость полимеризации пиперилена и микроструктуру полимеров. Указанные соединения вводили в количестве 4–10 молей на 1 г-атом Cr, что соответствует содержанию их в мономере 0,12–0,30 мол.% (табл. 3). Из приведенных на рис. 4 данных видно, что наиболее сильное влияние оказывает аллен: в его присутствии наблюдается длительный индукционный период, после завершения которого полимеризация протекает со значительно меньшей скоростью, чем в отсутствие аллена. Наличие индукционного периода при полимеризации в присутствии аллена, возможно, связано с его изомеризацией в метилацетилен.

Ацетиленовые углеводороды в отличие от аллена не вызывают появления индукционного периода, но также значительно понижают скорость полимеризации, причем фенилацетилен оказывает более сильное влияние, чем гексин-1.

Наличие в реакционной смеси даже небольших количеств аллена и ацетиленовых соединений не только вызывает понижение скорости полимеризации, но и приводит к изменению структуры полимеров — в них увеличивается содержание 1,2-звеньев и повышается температура стеклования.

Были определены ММ полимеров пиперилена, полученных при одинаковых концентрациях мономера и катализатора в присутствии гексина-1 (мольное отношение гексин : Cr=10 : 1) и без него. В первом случае при конверсии 86% (за 48 ч) среднечисленная ММ полипиперилена равнялась 246 000, а в отсутствие гексина при конверсии 80% (за 2 ч) — 220 000. Рассчитанные концентрации полимерных цепей для процесса полимеризации по механизму «живых цепей» оказались равными соответственно $6,0 \cdot 10^{-4}$ и $6,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что влияние небольших количеств аллена и ацетиленовых углеводородов на процесс полимеризации может быть обусловлено тем, что эти соединения непосредственно участвуют в реакциях роста цепи, образуя с активным центром прочные комплексы с пониженной реакционной способностью.

Таблица 3

Влияние аллена и ацетиленовых углеводородов на микроструктуру и T_c полипиперилена
(Концентрация *транс*-пиперилена 2,5; катализатора $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
содержание Cr на А-175 0,8–1,0 вес.%; гексан; 50°)

Добавка	Мольное отношение добавка : Cr	Выход полимера, %	Содержание звеньев в полимере, %		T_c , °
			1,4- <i>транс</i>	1,2- <i>транс</i>	
Без добавки	—	80	89	11	-59
Гексин-1	4	50	78	22	-50
	10	86	77	23	-49
Фенилацетилен	4	60	76	24	-50
Аллен	4	30	74	26	-48

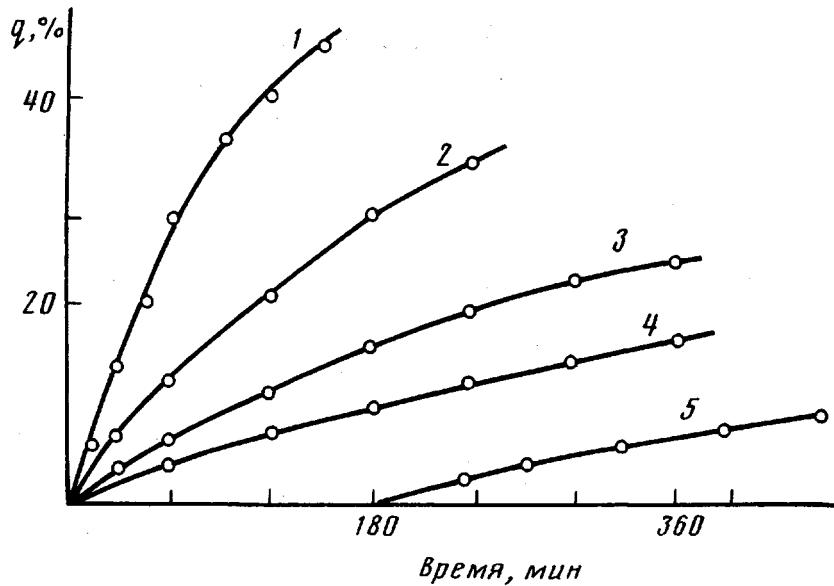


Рис. 4. Влияние на полимеризацию транс-пиперилена добавок гексана-1 (2, 4), фенилацетилена (3) и аллена (5). Мольное соотношение добавка : $\text{Cr} = 4 : 1$ (2, 3, 5) и $10 : 1$ (4). 1 – без добавки

$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ получали из $\text{C}_3\text{H}_8\text{MgBr}$ и безводного CrCl_3 в эфире при $-25 \dots -20^\circ$ и использовали в виде растворов в гексане с концентрацией 0,015–0,045 моль/л. Пиперилен сушили над прокаленной Al_2O_3 , затем переконденсировали на свежую порцию Al_2O_3 . Операцию повторяли 3 раза и хранили пиперилен в вакууме над молекулярными ситами. Перед использованием пиперилен дополнительно выдерживали над ДЛПД.

Носители прогревали 1,5 ч при $390 \dots 400^\circ$ при остаточном давлении 10^{-2} мм. Растворители приготавливали по методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями, чувствительными к кислороду и влаге.

Полимеризацию проводили в дилатометрах или ампулах, которые заполняли на вакуумной установке. В токе сухого Ar в ампулу (дилатометр) вводили навеску прокаленного носителя (0,1–0,16 г), а затем переконденсировали в вакууме 5–6 мл сухого (с ДЛПД) гексана, охлаждали ампулу до -78° , в токе Ar добавляли рассчитанное количество раствора $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ и выдерживали при постепенном повышении температуры до 20° при перемешивании до полного обесцвечивания раствора $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$. После этого отконденсировали растворитель, переконденсировали свежую порцию гексана и пиперилен, ампулу отпаивали и помещали в термостат. По окончании полимеризации ампулы вскрывали и содержимое переводили в колбу с толуолом, в который добавляли небольшое количество метанола для дезактивации катализатора и $\sim 1\%$ стабилизатора фенольного типа (ионол, агидол). Смеси нагревали до $90 \dots 100^\circ$ и для отделения полимера от осадка многократно центрифугировали. Выделяли полимер из раствора метанолом и сушили в вакууме при 20° . Для определения микроструктуры полипиперилена готовили его растворы в бензоле (для ИК-спектроскопии) и в CCl_4 (для ЯМР).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монаков Ю. Б., Минченкова Н. Х. // Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Уфа, 1976. С. 54.
2. Beeb D. H., Gordon C. B., Throckmorton N. C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 9. P. 2285.
3. Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А., Ковалевская Р. Н., Журавлева Т. Г. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. № 6. С. 1306.
4. Ахмедли Т. М., Переильман А. И. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 1. С. 61.
5. Марей А. И. // Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. М., 1952. С. 274.
6. Мекеницкая Л. И., Соколова В. Л., Шульпина Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 860.
7. Туров Б. С., Виноградов П. А., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 5. С. 1141.

V. L. Sokolova, I. F. Gavrilenko, Ye. I. Tinyakova,
V. L. Kofman, B. A. Dolgoplosk

POLYMERIZATION OF PIPERYLENE UNDER THE ACTION
OF HETEROGENEOUS CHROME CATALYST

S u m m a r y

Polymerization of piperylene on heterogeneous chrome catalyst obtained by interaction of *tris*- π -allyl chrome with hydroxyl groups of a carrier (silica gel, aluminosilicate, aluminium oxide) has been studied. On the Cr(C₃H₅)₃ – silica gel catalyst the rate of polymerization of *trans*-piperylene is shown to be essentially higher than for the *cis*-isomer. Independently on configuration of the initial monomer the formed polymers contain 90-95% 1,4-*trans*- and 5-10% 1,2-*trans*-units. The rate of polymerization is described as: $w = Kc_p^2 c_{Cr} \exp(-35.7/RT)$. Impurities of allene and acetylene hydrocarbons decrease the rate of polymerization and increase the content of 1,2-units in a polymer.