

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

II. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ ДОБАВОК НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ПЕНТЕНА-1 КОМПЛЕКСНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ¹*А. А. Коротков, И. С. Лишанский, Л. С. Семенова²*

В настоящее время еще не выяснен механизм полимеризации олефинов комплексными катализаторами на основе алюминийорганических соединений и галогенидов титана и нет ясных представлений о путях регулирования процесса полимеризации, как в отношении его скорости, так и в отношении свойств результирующего полимера. В опубликованных работах нашли отражение вопросы влияния лишь соотношения компонентов катализатора на скорость полимеризации и молекулярный вес полимеров.

Имеющиеся данные о решающем влиянии незначительных количеств электронодонорных веществ на анионную полимеризацию диенов [2] в отношении скорости процесса и микроструктуры полимерной цепи дают основание полагать, что комплексные катализаторы циглеровского типа также окажутся чувствительными к добавкам веществ такого типа.

Нами было изучено влияние добавок анизола, дифениламина и *n*-толилмеркаптана на полимеризацию пентена-1 катализаторами на основе $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$, а также β -формы $TiCl_3$ и $Al(C_2H_5)_2Cl$, причем в случае первой катализитической системы исследован эффект введения анизола не только к готовому катализатору (полученному смешением компонентов в отсутствие мономера), но и к отдельным компонентам до их смешения.

Полимеризацию проводили в однокамерных ампулах; компоненты катализатора и добавку дозировали из азотных трубок, а затем, в вакууме, вводили пентен и растворитель, очищенные двукратной перегонкой от бутиллития. Определяли выход полипентана за 20 час. при 20° и характеристическую вязкость в бензоле. Условия и результаты опытов приведены в таблице.

Добавление анизола к $TiCl_4$ или к $Al(C_2H_5)_3$ до их смешения приводит к почти полному ингибированию полимеризации и снижению характеристической вязкости полимера (ср. опыты 1 и 3 с опытами 4 и 5). Из литературы известно, однако, что при полимеризации этилена с катализатором из $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3 \cdot CH_3OC_6H_5$ не было наблюдено существенного различия в выходе полимера по сравнению с полимеризацией в присутствии обычного циглеровского катализатора [3]. Это несоответствие объясняется, с нашей точки зрения, тем, что пентен-1ителен чувствителен к таким изменениям условий полимеризации, которые не сказываются на полимеризации этилена.

Введение анизола вместе с мономером к готовому катализатору вызывает заметное снижение скорости полимеризации и, соответственно, вы-

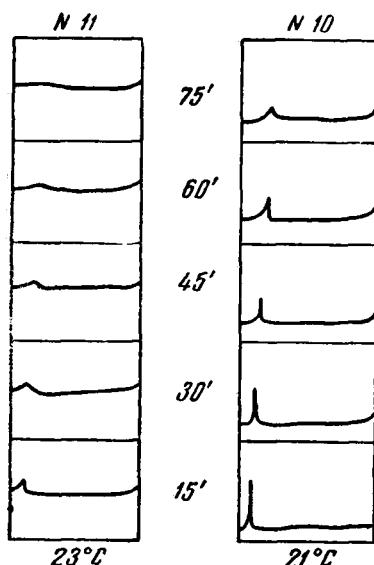
¹ Сообщение I см. [1].² В экспериментальной части работы принимали участие Г. И. Филатова и Э. П. Яковлева.

**Влияние добавок на полимеризацию пентена-1 комплексными катализаторами
(температура опытов 20°, продолжительность 20 час.)**

№ опыта	Концентрация реагентов, моль/л				Молярное отношение: добавка/Al	Копиерия пентена-1, %	[η] полипен-тена
	комплексообразующая добавка	TiCl ₄ или β-TiCl ₃	Al(C ₂ H ₅) ₃ или Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	пентен-1			
1	—	0,067	0,134	4,48	—	29,8	2,05
2 ¹	—	0,075	0,150	5,00	—	48,1	2,55
3 ²	—	0,069	0,138	4,62	—	30,9	2,55
Анизол							
4 ³	0,526	0,088	0,176	5,84	3,0	2,2	1,7
5 ⁴	0,526	0,088	0,176	5,85	3,0	1	0,2
6	0,526	0,088	0,175	5,84	3,0	9,8	2,25
7	0,102	0,102	0,204	6,81	0,5	23,3	3,15
8 ¹	0,038	0,074	0,148	4,92	0,26	13,4	2,25
9	0,016	0,080	0,160	5,36	0,1	8,8	1,85
10 ⁵	0,138	0,138	0,276	6,90	0,5	44	7,15
11 ⁶	—	0,147	0,294	7,35	—	63	3,85
Дифениламин							
12	0,067	0,067	0,134	4,48	0,5	2,0	2,00
13	0,007	0,071	0,142	4,74	0,05	18	1,8
14	0,0014	0,075	0,150	5,00	0,01	43,3	2,45
n-Толилмеркаптан							
15	0,013	0,064	0,128	4,28	0,1	67,2	1,25
16	0,067	0,067	0,134	4,48	0,5	14,3	2,3

¹ Продолжительность опыта 40 час. ² Добавлено 1,72 моль/л бензола. ³ Анизол введен к раствору TiCl₄. ⁴ Анизол введен к раствору Al(C₂H₅)₃. ⁵ Катализатор β-TiCl₃ — Al(C₂H₅)₂Cl.

хода полимера, причем несколько возрастает характеристическая вязкость полипентена. Сильнее выражен эффект возрастания вязкости при добавке анизола к системе β-TiCl₃ — Al(C₂H₅)₂Cl (ср. опыты 10 и 11). Если бы этот эффект был вызван простым уменьшением числа активных центров за счет инактивации части их при дополнительном комплексообразовании с анизолом, то молекулярно-весовое распределение в полимере не отличалось бы от случая полимеризации без анизола. Однако кривые осаждения на ультракентрифуге, полученные для образцов 10 и 11 полипентена, показывают существенно иной характер распределения в случае добавки анизола (рисунок) ¹. Наличие более узкого фракционного состава указывает на меньшее удельное значение реакций обрыва цепи. Добавки дифениламина к готовому катализатору, так же как и в случае анизола, приводят к замедлению полимеризации; однако при очень малых отношениях дифениламина к катализатору выход полимера возрастает. Добавка дифениламина практически не влияет на характеристическую вязкость полимера. Введение n-толилмеркаптана в количестве 0,5 моля



Седиментационные диаграммы растворов полимеров, полученных в опытах 10 и 11

¹ Седиментационные диаграммы любезно предоставлены нам М. И. Моссвицким, за что выражаем ему благодарность.

на моль алюминийалкила тормозит полимеризацию, не влияя на вязкость полимера. При меньшем количестве *n*-толилмеркаптана отмечена большая скорость полимеризации в начале процесса и повышение выхода полимера, но с более низкой вязкостью. Так как дифениламин и *n*-толилмеркаптан применяли в виде растворов в бензоле, было проверено влияние присутствия бензола на полимеризацию с обычным катализатором. Найдено, что бензол не влияет на ход полимеризации и вязкость полимера (опыт 3).

Представляется, что дальнейшее изучение влияния добавок к циглеровским катализаторам веществ, способных к комплексообразованию с этими катализаторами, может оказаться полезным для выяснения строения активного центра.

Выводы

Найдено, что добавки дифениламина и *n*-толилмеркаптана в малых концентрациях к комплексным катализаторам типа Циглера приводят к ускорению полимеризации.

При больших концентрациях дифениламина и *n*-толилмеркаптана, а также при добавках анизола отмечено замедление полимеризации без существенного изменения молекулярного веса.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Позамантири, А. А. Коротков, И. С. Лишанский, Высокомолек. соед., 1, 1207, 1959.
2. А. А. Коротков, Angew. Chemie, 70, 85, 1958.
3. G. Geiseler, W. Knothe, Chem. Ber., 91, 2446, 1956.

CATALYTIC POLYMERIZATION OF OLEFINES. II. THE EFFECT OF ELECTRON-DONOR ADDITIONS ON THE POLYMERIZATION OF PENTENE-1 BY COMPLEX CATALYSTS

A. A. Korotkov, I. S. Lishanskii, L. S. Semenova

Summary

The effect of the addition of some electron-donors on the polymerization of pentene-1 by titanium tetrachloride-triethylaluminum and by β -titanium trichloride-diethylaluminum chloride has been investigated. The polymerization rate was found to increase for low concentrations of diphenylamine and *p*-tolylmercaptan. With increase in concentration of these substances as well as with the introduction of anisole the rate sharply decreases.