

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА КОМБИНИРОВАННЫМ
КАТАЛИЗАТОРОМ — α -TiCl₃-AlR₃ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ
МОНОМЕРОВ

II. О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ КОМБИНИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев

В сообщении [1] были изложены результаты экспериментального изучения влияния различных мономеров на полимеризацию этилена.

В настоящем сообщении дается обсуждение полученных данных. Как следует из результатов предыдущего исследования (см. [1], рис. 3, 4, 6 и табл. 1 и 2), добавки изобутилена, стирола, изопрена и бутадиена понижают скорость полимеризации этилена. Наибольший эффект наблюдается в присутствии бутадиена. Полученные данные говорят в пользу предположения о том, что в этих системах имеет место комплексообразование мономера с комбинированным катализатором на его поверхности. Снижение скорости полимеризации этилена обусловлено образованием комплексов катализатора с добавляемыми мономерами, вследствие чего уменьшается число активных центров, участвующих в полимеризации этилена. На основании полученных результатов исследуемые мономеры по способности к комплексообразованию располагаются в следующий ряд: бутадиен, >изопрен¹> стирол > изобутилен > α -метилстирол.

Было показано (см. [1], табл. 1, опыт 11), что трехкратный избыток AlR₃ не влияет на величину снижения скорости полимеризации этилена добавками изопрена, т. е. возможное конкурирующее образование комплексов мономеров с Al(iso-C₄H₉)₃ в растворе мало влияет на комплексообразование мономеров с катализатором. Полученный ряд активностей мономеров в образовании комплексов с комбинированным катализатором резко отличается от ряда активностей этих мономеров при их взаимодействии с льюисовскими кислотами. Так, например, согласно данным о кинетике катионной полимеризации [2], по способности к образованию комплекса с SnCl₄ эти мономеры располагаются в следующий ряд: α -метилстирол > изобутилен > изопрен > бутадиен > стирол.

При исследовании совместной полимеризации в присутствии LiR в углеводородной среде было показано [3], что по способности взаимодействовать с литиевой компонентой катализатора, проявляющей свойства льюисовой кислоты, наблюдается аналогичный ход активностей мономеров: изопрен > бутадиен и α -метилстирол > стирол.

Согласно данным Андерсена [4], по способности к образованию комплексов с соединениями Pt мономеры можно расположить в следующий ряд: этилен > стирол > α -метилстирол. Чатт [5] указывает, что конъюгированные углеводороды дают более стабильные комплексы с Pt, чем олефины, так как наличие сопряженных двойных связей увеличивает электронодонорные и электроакцепторные свойства молекул.

¹ Согласно нашим уточненным данным, изопрен, полученный из его сульфона с дальнейшей очисткой его литийэтилом, снижал скорость полимеризации этилена в 3 раза (при соотношении концентраций изопрена и этилена 4 : 1).

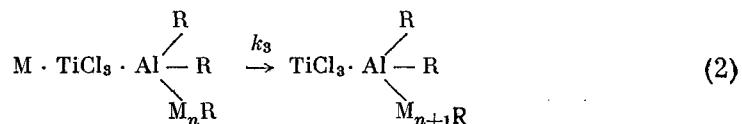
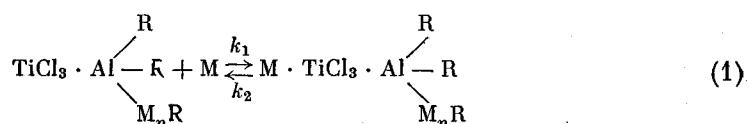
Таким образом, ряд, полученный для соединений Pt, Ag и других, аналогичен ряду, полученному нами для комплексных катализаторов $TiCl_3 - AlR_3$.

Для объяснения полученного ряда активностей мономеров и на основании данных инфракрасных спектров, Дьюаром [6] и Чаттом [7] была предложена соответствующая структура их комплексов с Pt, согласно которой не только π -электроны двойной связи смещаются к свободной орбите атома платины, образуя σ -связь, но и d -электроны Pt смещаются к свободной орбите этилена, давая π -связь.

Бабушкин, Грибов и Гельман [8] на основании данных об ИК-спектрах и данных рентгеновского анализа комплексов треххлористой платины с этиленом и пропиленом предполагают наличие циклической структуры этих соединений, возникающей в результате образования двух ковалентных связей атома платины с атомами углерода.

Из полученных нами данных можно заключить, что комплексообразование мономеров имеет место с Ti-компонентой катализатора, ибо при взаимодействии с Al-компонентой катализатора, обладающей свойствами льюисовой кислоты, ряд активностей мономеров был бы иным. Титановая компонента катализатора, обладающая внешними d -электронами, способна, по-видимому, образовывать с мономерами молекулярные соединения, аналогичные соединениям Pt, Ag, Cu.

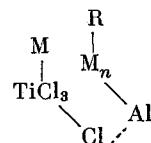
Таким образом, на основании полученных данных о комплексообразовании титановой компоненты катализатора с мономерами различного строения и результатов исследования полимеризации α -олефинов [9] и стирола [10] можно предположить, что полимеризация в присутствии комбинированных катализаторов протекает по схеме



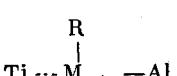
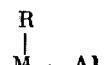
т. е. процесс полимеризации протекает через стадию комплексообразования мономера с титановой компонентой катализатора с дальнейшим вклиниванием поляризованной молекулы по связи Al — C.

В работе Натта с сотрудниками [9] указывается, что не все комплексы с $TiCl_3 - AlR_3$ на поверхности активны в полимеризации. Это, по-видимому, связано с тем, что только комплексный мостик Ti — C — Al участвует в полимеризации.

При образовании комплекса с мономером связь Ti — M_nR ослабляется, но AlM_nR остается в поле титановой компоненты благодаря второму мостику



При соединение поляризованной молекулы мономера к связи $M_n - Al$ сопровождается образованием мостичной связи $Ti \cdots M_{n+1} - Al$.



Аналогичный механизм предложен Пататом и Зинном [11] и Натта и Паскуоном [9]. Полученные нами данные указывают на то, что только молекулы этилена, взаимодействующие с титановой компонентой катализатора, присоединяются к связи $M_n^R - Al$. Непосредственное вклинивание молекулы по связи $M_n^R - Me$ (где $Me = Al$), наблюдаемое при полимеризации в присутствии органических соединений щелочных металлов, в присутствии катализатора $TiCl_3 \cdot AlR_3$ не имеет места.

Согласно приведенной схеме, общая скорость процесса определяется как концентрацией комплексов мономера с катализатором, так и скоростью реакции [2] присоединения поляризованной молекулы к растущей цепи. При этом образование очень прочных комплексов мономеров с катализатором (бутадиен), несмотря на высокую концентрацию таких комплексов на поверхности, может обусловить низкую скорость полимеризации.

Это связано с относительно высоким значением энергии активации реакции (2) для таких систем¹.

Присоединение мономера к компоненте M_nR по связи $Al - M_nR$ катализатора при реакции роста цепи обуславливает наличие в этих процессах особенности, специфичной для полимеризации в присутствии металлогорганических соединений — высокой продолжительности жизни активных центров [3, 12], вследствие отсутствия реакции обрыва реакционных цепей при отсутствии примесей. В присутствии катализаторов — органических соединений щелочных металлов — эта особенность обуславливает возрастание молекулярного веса с глубиной полимеризации вследствие образования так называемых «живущих» полимеров. При полимеризации этилена, пропилена и стирола с комбинированным катализатором эта особенность механизма процесса приводит к получению очень высокомолекулярных соединений при протекании полимеризации при низких концентрациях мономеров.

Однако несмотря на высокую продолжительность жизни активных центров вследствие наличия реакции передачи цепи на мономере и AlR_3 [9, 10] длина молекулярной цепи в присутствии катализатора $TiCl_3 - AlR_3$ практически не меняется с глубиной полимеризации.

Как уже упоминалось, для объяснения стереоспецифичного катализа рядом авторов [9, 11, 13, 14] также приводились представления об участии трех центров комбинированного катализатора в актах роста цепи. Рассмотрение возможного механизма полимеризации, приведенного в работе Ульцмана [13], показывает, что автор не учитывает существования различного типа комплексов и приписывает Ti^{3+} -компоненте катализатора, аналогичного литию в LiR , свойства льюисовской кислоты. Эти представления находятся в противоречии с различными рядами активностей мономеров при их взаимодействии с Ti - и Li -компонентой соответствующих катализаторов. Следует отметить, что закономерности процессов полимеризации в присутствии комбинированных катализаторов также не согласуются с представлениями Ульцмана о том, что этот катализатор представляет собой ионную пару.

В работе [1] показано, что полимеризация в присутствии комбинированных катализаторов является не типично анионным, а более сложным процессом, протекающим путем взаимодействия мономера с тремя центрами катализатора. Этот процесс, наряду с некоторой аналогией с полимеризацией в присутствии литийалкилов, обладает значительным своеобразием, обусловленным особенностями строения комбинированного катализатора.

¹ Возможно также одностадийное протекание реакции роста цепи путем взаимодействия молекулы мономера с тремя центрами комбинированного катализатора ($Ti...R - Al$).

Выводы

1. Наблюдаемое снижение скорости полимеризации этилена в присутствии различных мономеров объяснено образованием комплексов мономеров с титановой компонентой катализатора.
2. По способности к комплексообразованию с катализатором исследованные мономеры располагаются в следующий ряд: бутадиен > изопрен > стирол > изобутилен > α -метилстирол.
3. Полученные данные подтверждают предположение о том, что процесс полимеризации в присутствии комбинированных катализаторов является не типично анионным, а более сложным процессом, и указывают на участие титановой компоненты катализатора в актах роста цепи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1391, 1960.
2. Е. Б. Людvig, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1333, 1432, 1959.
3. Ю. Л. Смирин, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1258, 1959.
4. J. S. Anderson, J. Chem. Soc., 1936, 1042.
5. J. Chatt, Cationic Polymerization and related complexes, Edit. by P. Plesch, Cambridge, 1953, p. 46.
6. M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. France, 1951, 79.
7. J. Chatt, Cationic polymeris and related complexes, Edit. by P. Plesch, Cambridge, 1953, p. 42.
8. А. А. Бабушкин, Л. А. Грибов, А. Д. Гельман, Журн. неорг. химии, 4, 1542, 1959.
9. G. Natta, J. Pasquon, Advances in catalysis, Academ. Press, N. Y.—London, 1959, Vol. II, p. 68.
10. Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1213, 1960.
11. F. Patai, H. Sinn, Angew. Chem., 70, 496, 1958.
12. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2659, 1956.
13. H. Uelzmann, J. Polymer Sci., 32, 457, 1958.
14. N. Gaylord, H. Mark, Linear and Stereoregular addition polymers. Polymerization with controlled propagation, N. Y.—London, 1959, p. 178.

POLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH THE COMPLEX CATALYST α -TICL₃—ALR₃ IN THE PRESENCE OF VARIOUS MONOMERS. II. ON SOME ASPECTS OF THE MECHANISM OF POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF COMPLEX CATALYSTS

L. M. Lanovskaya, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev

Summary

Data obtained on the lowering of the rate of polymerization of ethylene by additions of various monomers have been explained by the formation of complexes of the monomers with the titanium component of the catalyst. The monomers form the following series with respect to the capacity of complexating with the catalyst: butadiene > isoprene > styrene > isobutylene > α -methylstyrene. The results confirm the assumption that polymerization in the presence of complex catalysts is not a typical anionic process, but is of a more complicated nature and also demonstrates the part played by the titanium component in the acts of chain growth. The polymerization mechanism in the presence of complex catalysts besides a certain similarity to polymerization in the presence of alkyl lithium compounds has a considerable number of specific features, due to the structural characteristics of the complex catalyst.