

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1960

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ ДОБАВОК НА СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКУЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПРОПИЛЕНА

*Г. А. Разуваев, Е. С. Минскер, Г. Т. Федосеева,
В. К. Быховский*

Недавно нами было показано, что введение добавок аминов при проведении стереоспецифической полимеризации в присутствии каталитической системы, состоящей из хлористого титана и триэтилалюминия, изменяет степень полимеризации полимеров [1], не оказывая значительного влияния на соотношение фракций.

В этом плане известный интерес представляет изучение влияния на стереоспецифическую полимеризацию пропилена в присутствии комплексных катализаторов других классов соединений нуклеофильного типа, содержащих неподеленную пару электронов, способную взаимодействовать как с незанятым 3-*p*-уровнем центрального атома Al в триэтилалюминии, так с *d*-оболочкой треххлористого титана. Предполагалось, что эти соединения, так же как и амины [1], будут оказывать влияние на соотношение скоростей реакции роста и обрыва цепи. Были выбраны представители класса эфиров (диоксан), сульфидов (дифенилсульфид), гетеропириклинических соединений (пиридин, тиантрен).

Результаты опытов по влиянию этих соединений на стереоспецифическую полимеризацию пропилена приведены в таблице.

Стереоспецифическая полимеризация пропилена

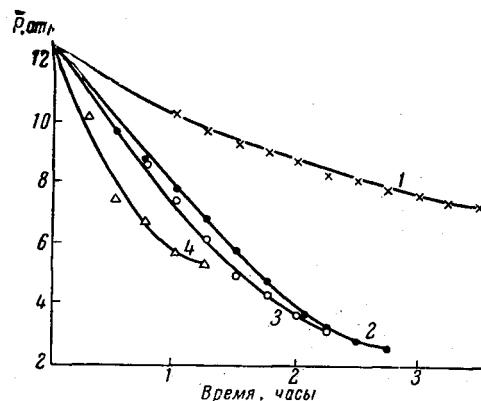
Добавка	Добавка: : TiCl ₄ , моль/моль	Мол. вес	Выход, г	Добавка	Добавка: : TiCl ₄ , моль/моль	Мол. вес	Выход, г
—	—	50 000	312	Диоксан	0,85	175 200	323
—	—	53 600	335	То же	1,0	140 000	368
—	—	49 350	287	» »	1,0	125 800	222
—	—	59 840	297				
Диоксан	0,05	68 800	325	Дифенил- сульфид	0,15	71 000	334
То же	0,15	72 800	293	То же	0,25	98 400	291
» »	0,35	80 000	—	» »	0,65	98 400	352
» »	0,35	98 400	310	» »	0,85	99 000	340
» »	0,5	130 400	—				
» »	0,5	111 040	270	Пиридин	0,5	72 800	—
» »	0,65	156 000	302	То же	0,5	75 000	200
» »	0,65	130 400	—	» »	0,6	98 400	—
» »	0,65	156 000	330	Тиантрен	0,15	89 000	280
				То же	0,15	104 800	—

Как видно, с увеличением соотношения добавка : хлорид титана имеет место увеличение молекулярного веса полимера, что находится в соответствии с данными, полученными при использовании аминов [1].

Максимум молекулярных весов, наблюдаемый при соотношениях добавка: хлорид титана <1 , для диоксана следует объяснить присутствием в его молекуле двух электронодонорных атомов. Об эффекте увеличения молекулярного веса полипропилена при введении трибутиламина сообщил также Веселы [2].

Изменение скорости стереоспецифической полимеризации пропилена в присутствии диоксана и пиридина:

1 — без добавок; 2 — 0,15 мол. % диоксана; 3 — 0,25 мол. % диоксана; 4 — 0,5 мол. % пиридина



Неожиданно для нас диоксан и пиридин оказали ускоряющее влияние на стереоспецифическую полимеризацию (рисунок). Наблюдаемые константы скорости реакции увеличивались в присутствии 15 мол. % диоксана на 15%, 25 мол. % диоксана на 25%, а в присутствии 50 мол. % пиридина — примерно в 2,5 раза. Полученные результаты необъяснимы с точки зрения чисто радикального механизма стереосинтеза полимеров в присутствии комплексных катализаторов, образующихся при смешении металлалкилов с хлоридами металлов, предложенного Неницеску [3] и поддерживаемого в последнее время Топчиевым с сотрудниками [4, 5] и Бэдина [6].

Еще не создана теория стереоспецифической полимеризации, которая объяснила бы все экспериментальные факты. Однако благоприятствующее влияние эфирных добавок (под эфирными мы понимаем растворители, имеющие гетероатом, обладающий неподеленной парой электронов) и обязательное присутствие в реагирующей системе металлалкила и хлорида металла позволяет искать аналогии с магнийорганическими соединениями ($MgR_2 + MgX_2$, где X — галоид), комплексы которых с эфирами отвечают составу $MgR_2 \cdot MgX_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ [7], с комплексами индивидуальных органических соединений металлов I и II групп периодической системы, имеющих строение $2RLi \cdot LiBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ и $RZnX \cdot C_4H_8O_2$ [8, 9], с полимеризацией в присутствии алфинового катализатора ($CH_2 = CH - CH_2$) $Na + NaCl$ [10, 11] и, по всей вероятности, с процессами восстановления при участии гидридов металлов. На аналогию магнийорганических соединений с алюмогидридом лития указывают, в частности, Мичович и Михайлович [12], а с комплексными соединениями металлов I и II групп периодической системы — Талалаева и Кочешков [8].

Процессы восстановления в присутствии гидридов металлов и реакция Гриньара протекают в эфирных средах, а введение небольших количеств эфира в среду насыщенных углеводородов при алфиновой полимеризации хотя и уменьшает степень кристалличности полимеров, но резко увеличивает скорость процесса.

В литературе описан один комплекс $TiCl_3$ с триметиламином состава $2(CH_3)_3N$ и $TiCl_3$ [13]. Нами показана [1] возможность образования комплексов треххлористого титана с анилином, диметиланилином и триэтиламином в присутствии и отсутствие триэтилалюминия. Это также можно сопоставить с эффектом увеличения молекулярных весов образующегося полимера (а иногда и общей скорости процесса) при полимеризации циглеровского типа в присутствии эфирных добавок.

Хотя тонкий механизм стереоспецифической полимеризации остается не ясным, многочисленные косвенные экспериментальные данные указывают на процесс инициирования, связанный с частичным переносом электрона от каталитической системы на мономер. Можно предположить, что при активации ненасыщенных молекул в процессе полимеризации в связывании с комплексным катализатором участвуют разрыхляющие молекулярные уровни связи, по которой происходит присоединение. В связи с этим можно полагать, что катализатор координирует около себя молекулы эфирной добавки; при этом неподеленная пара электронов идет на выгодный уровень активного центра, «вытесняя» его электрон на более высокие уровни. Естественно, что в этом случае переход неспаренного электрона на разрыхляющую орбиту двойной связи мономера облегчается. Это должно приводить к резкому увеличению молекулярных весов полимера, а иногда и скорости полимеризации.

Экспериментальная часть¹

Бензин (т. кип. 90—105°) очищали обычным способом и хранили над металлическим натрием. Пиридин кипятили с твердой щелочью и перегоняли; перед употреблением дополнительно перегоняли над металлическим натрием.

Диоксан очищали [14] сначала кипячением над двуокисью свинца с последующим фильтрованием через плотный фильтр, а затем по Рихле и Миласу [19].

Дифенилсульфид и тиантрен готовили из бензола и серы в присутствии треххлористого алюминия по [15]. Дифенилсульфид, выделенный из бензольного слоя, очищали разгонкой в вакууме (т. кип. 110—112°/20 мм, $n^{18.5} 1,635$, что совпадает с литературными данными [16]). Тиантрен высаживали из бензола абсолютным этиловым спиртом (т. пл. 158—160°, по литературным данным [17]).

Опыты по полимеризации пропилена² проводили аналогично описанному в [1]. Молекулярный вес полипропилена определяли из значения характеристической вязкости в *o*-ксилоле при 120° по приближенной формуле [18].

Выводы

1. Проведена стереоспецифическая полимеризация пропилена в присутствии гетерогенной каталитической системы на основе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$.

2. Показано, что пиридин, диоксан, дифенилсульфид и тиантрен в определенных молярных соотношениях к треххлористому титану увеличивают молекулярный вес полипропилена. В присутствии пиридина и диоксана отмечено увеличение скорости процесса.

Поступила в редакцию
11 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Л. А. Савельев, Высокомолек. соед., 1, 1691, 1959.
- K. Vesely, J. Polymer Sci., 34, 46, 1959. (Дискуссия).
- C. D. Nenitescu, C. Hirsch, A. Hirsch, Revista de Chem., 1956, 573; C. D. Nenitescu, C. Hirsch, A. Hirsch, Angew. Chem., 68, 438, 1956.
- А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Г. Сидорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1958, 1137.
- А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Г. Сидорова, Докл. АН СССР, 128, 732, 1959.
- E. L. Badin, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6545, 1958.

¹ В синтетической части работы принимала участие Т. А. Домрачева.

² $TiCl_3$ до полимеризации не подвергался дополнительной активации путем помола.

7. R. E. Dassy, C. S. Handler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5824, 1958.
8. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 104, 260, 1955.
9. Н. И. Шевардина, Л. В. Абрамова, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 124, 602, 1959.
10. A. A. Morton, R. Z. Zethinger, J. Amer. Chem. Soc., 69, 173, 1947.
11. A. A. Morton, E. Grovenstein, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5434, 1952.
12. В. Мичович, М. Михайлович, Алюмогидрид лития и его применение в органической химии, Изд. ин. лит., М., 1957, стр. 10.
13. M. Aptier, A. W. Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5250, 1955.
14. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд. ин. лит., М., 1958, стр. 346.
15. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. 2, Изд. ин. лит., М., 1952, стр. 325.
16. И. Хейльброн, Словарь органических соединений, том I, Изд. ин. лит., М., 1949, стр. 1026.
17. Handbook of Chemistry and Physics, 37-th edition, Publishing by chemical Rubber Publishing Co, 1, 1955, стр. 1170.
18. В. С. Этлис, К. С. Минскер, А. И. Кириллов, М. М. Кучеренко, Ж. прикл. химии, 32, 418, 1959.
19. A. Riechle, Z. angew. Chem., 44, 896, 1931; N. A. Milas, J. Amer. Chem. Soc., 53, 221, 1931.

**THE EFFECT OF POLAR ADDITIONS ON THE STEREOSPECIFIC
POLYMERIZATION OF PROPYLENE**

G. A. Razuvaev, K. S. Minsker, G. T. Fedoseeva, V. K. Bikhovskii

S u m m a r y

The effect of pyridine, dioxane, diphenylsulfide and thianthrene on the stereospecific polymerization of propylene has been investigated. An increase in the molecular weights was observed, depending upon the quantities of the agents added. An increase in the rate of the process was shown to take place in the presence of pyridine and dioxane. The apparent rate constants of the reaction increased by 15% in the presence of 15 mole% dioxane and by 25% in the presence of 25 mole%; in the presence of 50 mole% pyridine the increase was by about 2.5 times (as compared with titanium trichloride). The results obtained cannot be explained in terms of a purely radical mechanism.