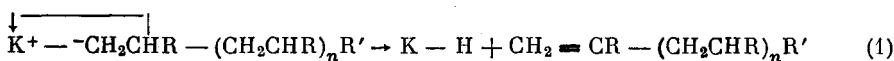


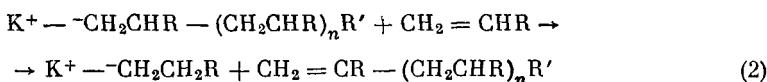
**О МЕХАНИЗМЕ ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРА ЦИГЛЕРА**

*A. Ф. Рекашева, Л. А. Киприанова*

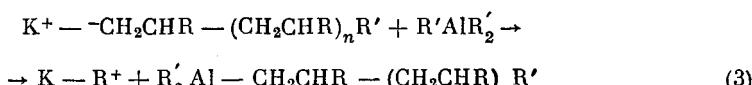
Для  $\alpha$ -олефинов в присутствии катализатора Циглера наиболее обоснованным можно считать механизм полимеризации, разработанный Натта [1]. По Натта, рост цепи полимера происходит за счет внедрения молекулы мономера между металлом катализатора и растущей углеводородной цепью. Обрыв цепи полимера может происходить несколькими путями: 1) путем переноса водорода от полимерного радикала к металлу катализатора:



2) путем замещения полимерного радикала при активной связи  $\text{K}^+-\text{C}-$  на мономер:



3) за счет обмена алкильных групп между растущей цепью и  $\text{AlR}_3^3$



или



В приведенных выше уравнениях  $\text{K}$  — молекула комплексного катализатора, строение которого в настоящее время не выяснено.

Представляло интерес выяснить влияние замены  $\text{H}$  на  $\text{D}$  в олефине на течение его полимеризации, так как согласно реакциям (1) и (2) обрыв цепи может сопровождаться кинетическим изотопным эффектом, тогда как в реакциях (3) и (4), идущих без переноса водорода, изотопного эффекта быть не может.

О наличии изотопного эффекта в данном случае можно судить, сравнивая коэффициент полимеризации обычного полимера и полимера, полученного из полностью дейтерированного мономера, при одинаковых условиях. Действительно, ввиду того, что разрыв связи  $\text{C}-\text{D}$  требует большей энергии активации, чем разрыв связи  $\text{C}-\text{H}$ , при полимеризации дейтероэтилена обрыв цепи должен происходить реже, чем при полимеризации обычного этилена и, следовательно, коэффициент полимеризации первого должен быть больше, чем последнего.

Мы синтезировали дейтероэтilen  $\text{CD}_2 = \text{CD}_2$ , как описано раньше [2], и сравнили вязкость растворов полученных образцов дейтерополиэтилена с вязкостью растворов обычного полиэтилена, приготовленного в совершенно идентичных условиях.

Полимеризацию этилена мы проводили по методике, описанной в [2], лишь с небольшими изменениями. Установку, состоящую из трехгорлой колбы, помещенной в термостат и снабженной обратным холодильником, мешалкой и двумя трубками для подвода и выхода газа, продували перед опытом в течение часа сухим азотом, тщательно очищенным от кислорода. Затем в реактор в сильном токе азота вливали 100 мл сухого очищенного бензина, не содержащего непредельных соединений, и с помощью сосуда Шленка — 6,8 мл (0,0018 моля) раствора триизобутилалюминия в том же бензине и 1,0 мл (0,0023 моля) раствора  $TiCl_4$ . После этого включали механическую мешалку и раствор перемешивали в токе азота. Через 7 мин. ток азота прекращали и начинали пропускать смесь этилена с азотом (1 : 1) из газометра; 2,0 л смеси пропускали в течение 10 мин. Процесс полимеризации осуществлялся при быстром перемешивании, постоянной температуре ( $50^\circ$ ) и постоянном давлении (8—10 мм). Смесь азота с этиленом для очистки от следов кислорода и влаги, прежде чем поступить в реактор, проходила через трубку с медными стружками при  $400^\circ$ , хлористый кальций, аскарит и  $P_2O_5$ . После пропускания 2,0 л газовой смеси установку продували 15 мин. чистым азотом в тех же условиях и полимеризацию считали законченной.

Для разложения катализатора в реактор добавляли раствор соляной кислоты в метаноле (30 мл  $CH_3OH + + 1,0$  мл концентрированной  $HCl$ ). Осадок полимера отделяли фильтрованием, тщательно промывали метанолом и высушивали в вакууме при  $100^\circ$ . Средний выход полимера составлял около 0,62 г, т. е. 52% от теоретического.

Вязкость полученных образцов полиэтилена мы определяли в декалиновых растворах. Для этого навески по 0,040 г растворяли в 10 мл декалина при  $135$ — $140^\circ$ , фильтровали при той же температуре и переносили в вискозиметр Освальда, помещенный в термостат при  $135 \pm 0,2^\circ$ . Определение времени истечения с каждым раствором повторяли не менее 5 раз.

Результаты опытов приведены в таблице, из которой видно, что в описанных выше условиях вязкость растворов получаемого полиэтилена хорошо воспроизводится, а также, что образцы обычного и тяжелого полиэтилена не отличаются друг от друга по вязкости и, следовательно, по коэффициенту полимеризации.

Найденное нами равенство вязкостей не может быть, по-видимому, объяснено малыми величинами изотопного эффекта, часто наблюдаемыми в реакциях перемещения гидридного иона ( $k_H/k_D = 1,4$ — $2,0$  [3]). Бартлетт и Тэйт [4], исследуя подобным образом механизм обрыва цепи при полимеризации аллилацетата, достоверно обнаружили разницу в вязкостях раствора обычного и дейтерополиаллилацетата при изотопном эффекте  $k_H/k_D = 1,5$ . Отсутствие изотопного эффекта может быть объяснено двояко: или тем, что в реакции обрыва цепи преобладают механизмы (3) и (4), или тем, что хотя реакция обрыва цепи и осуществляется согласно схемам (1) и (2), но это не одностадийный процесс и расщепление связи C—H не определяет его скорости.

Предпочтение, по-видимому, следует отдать второму объяснению потому, что оно согласуется с доказанным экспериментально наличием двойных связей на концах полимерных молекул полиэтилена [1], а также с представлением о том, что в органических системах  $H^-$  не может перемещаться в виде свободного иона. Его переходу предшествует образование комплек-

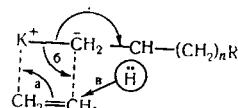
Скорость истечения 10 мл 0,4%-ного раствора полиэтилена в декалине при  $135 \pm 0,2^\circ$

| Время вытекания, сек. |                   |
|-----------------------|-------------------|
| Обычный полиэтилен    | Дейтерополиэтилен |
| 193,1                 | 194,5             |
| 191,0                 | 196,5             |
| 194,5                 | 194,4             |
| 193,0                 | 195,6             |
| 193,5                 | 196,9             |

Примечание: Время истечения чистого декалина при  $135^\circ$  составляло 144,4 сек.

сов, внутри которых происходит перераспределение связей [5]. Отсутствие изотопного эффекта означает в таком случае, что медленной стадией реакции обрыва цепи является образование этих комплексов, а не их распад.

Можно думать, что для реакции обрыва цепи, например по схеме [2], эти комплексы идентичны или очень близки по строению к комплексам, обусловливающим рост цепи (см. схему).



Образование связей в направлении *a* и *b* в таком комплексе ведет к росту полимерной молекулы, а образование связей в направлениях *a*, *c* и *g* — к обрыву цепи.

Отсутствие изотопного эффекта согласуется также с представлениями Бреслера с сотрудниками [6] о том, что кинетика реакции обрыва роста полимерной молекулы, при условии что весь  $\text{AlR}_3$  связан с  $\text{TiCl}_4$ , определяется фактором энтропии, а не энергии активации.

Мы благодарны И. П. Грагерову за предложение темы этого исследования.

### Выводы

Механизм обрыва цепи при полимеризации этилена, катализируемой триизобутилалюминием +  $\text{TiCl}_4$ , исследован путем сравнения вязкости декалиновых растворов обычного идейтерополиэтилена, полученных в одинаковых условиях. Найдено, что по вязкости растворов обе изотопные разновидности полиэтилена не отличаются друг от друга. Отсутствие влияния замещения водорода на дейтерий в молекулах этилена на его коэффициент полимеризации свидетельствует о том, что реакция обрыва цепи идет без изотопного эффекта.

Полученные данные объясняны переходом водорода внутри комплексов, образованных растущей полимерной молекулой и мономером, причем образование этих комплексов, а не их распад, определяет скорость реакции обрыва цепи.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию  
20 X 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
2. И. П. Грагеров, А. Ф. Рекашева, А. М. Тарасенко. А. П. Левит, И. П. Самченко, Ж. общ. химии, 31, 1113, 1961.
3. K. B. Wiberg, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5371, 1954.
4. P. D. Bartlett, F. A. Tate, J. Amer. Chem. Soc., 75, 95, 1953.
5. Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе, Изд. АН СССР. М., 1958, стр. 417.
6. С. Е. Бреслер, М. И. Мозесицкий, И. Я. Поддубный, Ш. Гуани, Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Москва, июнь 1960 г. секция II, стр. 372.

### MECHANISM OF CHAIN TERMINATION IN THE ZIEGLER CATALYZED POLYMERIZATION OF ETHYLENE

*A. F. Rekasheva, L. A. Kiprianova*

### S u m m a r y

The mechanism of chain termination in the polymerization of ethylene catalyzed by triisobutylaluminium +  $\text{TiCl}_4$  has been investigated by comparison of the viscosities of the decalin solutions of ordinary and deuteropolyethylene obtained under identical conditions. It has been found that the viscosities of both isotopic varieties of polyethylene do not differ from each other. The absence of any influence of the substitution of deuterium for hydrogen in the ethylene molecule upon the degree of its polymerization bears witness to the absence of an isotopic effect in the chain termination reaction. The data obtained have been explained by transition of hydrogen within complexes formed by the growing polymer molecule, and the monomers, the formation of the complexes rather than their decomposition determining the rate of the chain termination reaction.