

678.742 + 678.746

**О РОЛИ ГЕТЕРОГЕННОЙ КОМПОНЕНТЫ
В СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ,
ПРОТЕКАЮЩЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ
ЦИГЛЕРА — НАТТА**

К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Г. А. Разуваев

Роль карбанионной компоненты, связанной с алюминием, комплексного катализатора Циглера — Натта изучена достаточно подробно, например, в работах [1, 2]. Роль гетерогенной компоненты катализатора ($TiCl_3$, $CrCl_3$, VCl_3 и т. п., строение которых характеризуется слоистой кристаллической решеткой) меньше изучена, хотя однозначно установлено, что полимеризация протекает на поверхности и связана со свойствами граней кристаллов катализатора [3].

Нам представлялось интересным изучить каталитическую активность некоторых хлоридов металлов переменной валентности в инициировании полимеризации этилена, пропилена и стирола. В работе использовали α -модификацию $TiCl_3$, полностью освобожденную от $TiCl_4$, VCl_3 , а также фиолетовую и розовую модификации $CrCl_3$. Предварительно галогениды металлов дисперсировали в шаровой мельнице в течение 3—5 час.

Полимеризацию этилена проводили в металлических четырехлитровых реакторах по ранее описанной методике [4], тогда как для полимеризации пропилена и стирола была использована обычная ампульная методика. Особое внимание уделялось чистоте и высокой степени осушки исходных продуктов. В работе применяли сдвоенные ампулы, которые перед заполнением на установке не менее трех раз эвакуировали и заполняли сухим азотом. Одновременно с эвакуированием ампулы несколько раз тщательно обогревали в пламени горелки для удаления адсорбированного кислорода и влаги. Затем в одну из смежных ампул вносили мономер, деазирированный в вакууме, а в другую — прогретый в вакууме при 100—150° катализатор. Сдвоенные ампулы отпайивали от установки и мономер перегоняли в ампулу, содержащую катализатор. Последнюю, в свою очередь, отпайивали и помещали в терmostат, где температуру поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

В каждой серии опытов ставили несколько контрольных ампул, не содержащих катализатора, но заполненных по вышеописанной методике.

По окончании опытов ампулы вскрывали и реакционную смесь переносили в слегка подкисленный безводный метиловый спирт. Осадок полимера отфильтровывали, несколько раз промывали спиртом, высушивали до постоянного веса и взвешивали.

При полимеризации этилена в присутствии 0,04 моля $TiCl_3$, VCl_3 , $CrCl_3$ при 60° образовывались низкомолекулярные жидкоквазкие продукты с коэффициентом полимеризации до 10 и выходами, не превышающими 7%. Наиболее активным оказался $TiCl_3$. При полимеризации пропилена в тех же условиях эксперимента вязкожидкие продукты реакции были обнаружены лишь с $TiCl_3$.

Только при полимеризации стирола в присутствии $TiCl_3$ были получены твердые продукты с молекулярным весом 7000—12000 со сравнительно удовлетворительным выходом. Поэтому мы попытались более подробно изучить эту систему.

Полимеризация стирола в присутствии α -формы $TiCl_3$ в качестве катализатора
(Стирол 20 г, растворитель: стирол = 1 : 1 (молярное), время реакции 20 мин.)

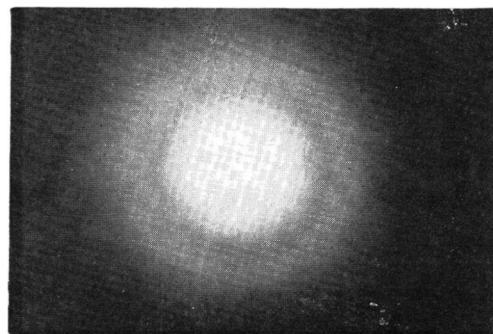
Количество $TiCl_3$, г	Растворитель	Добавка		Выход твердого продукта, г	Температура реакции, °C
		наименование	г		
0,04	Без растворителя	—	—	17,9	20
0,04	То же	—	—	20,4	20
0,10	» »	—	—	18,7	20
0,10	Триэтиламин	—	—	Следы	20
0,15	Без растворителя	—	—	13,9	20
1,50	То же	—	—	3,14	20
1,50	» »	—	—	2,43	20
7,00	» »	—	—	0,37	20
0,10	» »	—	—	102	60
0,10	» »	—	—	88	60
0,10	» »	Гидрохинон	0,01	85	60
0,10	» »	Триэтиламин	0,10	23	60
0,10	» »	То же	0,40	12	60
0,10	Триэтиламин	—	—	Следы	60
0,10	Без растворителя	Пиридин	0,10	»	60
0,10	Дизтиловый эфир	—	—	10	60
0,10	Ацетон	—	—	—	60
0,07	Без растворителя	CO_2	1,2	143	60
0,10	<i>n</i> -Гептан	—	—	83	60
0,10	Бензол	—	—	186	60
0,10	То же	—	—	169	60
0,10	» »	—	—	198	60
0,10	Дихлорэтан	—	—	4	60

Результаты опытов по полимеризации стирола в присутствии α -формы $TiCl_3$ и влияние некоторых факторов на полимеризационный процесс приведены в таблице. Во всех контрольных опытах, проведенных в отсутствие катализатора, полимер обнаружен не был.

В тех же условиях эксперимента в присутствии $CrCl_3$ (0,1—0,42 г) получали не более 1,5 г полистирола на 1 г катализатора, а в присутствии VCl_3 (0,1—0,5 г) получали вязкие маслообразные продукты. Следует отметить, что все твердые продукты полимеризации стирола имели атактическую последовательность конфигураций мономерных звеньев в макромолекуле. Приведенная на рисунке электронограмма ненапряженного образца полистирола, прошедшего предварительную кристаллизацию, характерна для полностью аморфного продукта. Это находится в согласии с результатами, опубликованными Каргиным с сотрудниками [5—7] о полимеризации стирола в присутствии сильно диспергированных хлоридов металлов, в частности $TiCl_3$.

Из изложенного выше следует, что $TiCl_3$, так же как и некоторые другие сходные хлориды металлов переменной валентности в низшей степени окисления, катализирует полимеризацию олефиновых углеводородов с образованием низкомолекулярных продуктов. Благоприятное действие на реакцию оказывает бензол, взятый в качестве реакционной среды. В присутствии бензола образующийся полимер растворяется, регенерируя активные центры. В этом случае выход продукта был в 2 и более раз выше по сравнению с выходом полимера, получаемого в отсутствие растворителя. Интересно, что добавки гидрохинона, так же как и проведение процесса

К статье К. С. Минскера, Г. Т. Федосеевой, Г. А. Разуваева



Электронограмма ненапряженного образца полистирола, прошедшего предварительную кристаллизацию

К статье К. Х. Разикова, Ю. А. Зубова, Г. С. Марковой, В. А. Каргина

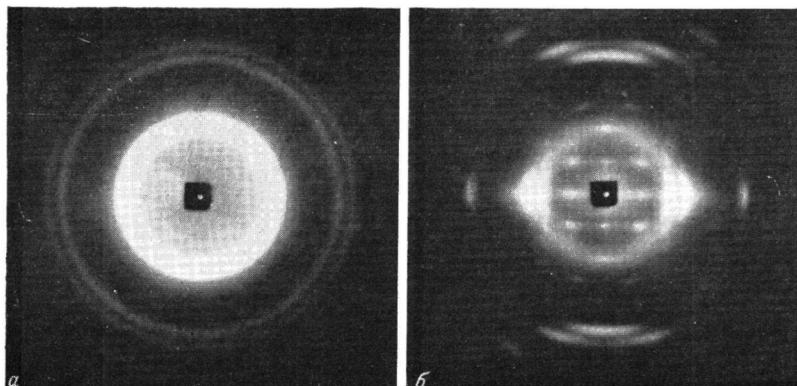


Рис. 7. Рентгенограмма невытянутого (а) и вытянутого (~в 5 раз) (б) термически обработанного моноволокна поликарбоамида

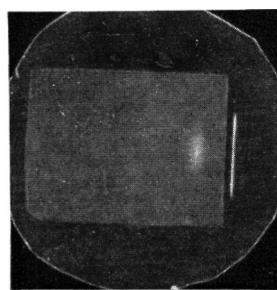


Рис. 10. Рентгенограмма под малыми углами для вытянутого отожженного моноволокна поликарбоамида

в атмосфере CO_2 , не оказывали значительного влияния на выход полимерных продуктов, тогда как в растворителях, молекулы которых имеют гетероатом, обладающий неподеленной парой электронов или в присутствии добавок некоторых аминов в соотношении к катализатору 1 : 1 и выше, выход продукта значительно снижался. Это объясняется отравлением активных центров полимеризации, которыми являются, по всей вероятности, стехиометрические дефекты кристаллической решетки в виде ионов титана, появляющихся наружу по краям базисных поверхностей пластинок слоистых кристаллов или в местах выхода винтовых дислокаций. Отравление активных центров, очевидно, происходит путем образования более стойких, по сравнению с олефинами, комплексов соединений нуклеофильного типа, содержащих неподеленную пару электронов, с катализатором в результате взаимодействия пары электронов с незанятой d -оболочкой хлоридов металлов переменной валентности в низшей степени окисления.

Таким образом, следует полагать, что активными центрами полимеризации являются стехиометрические микродефекты кристаллической решетки, которые вследствие своей ненасыщенности всегда являются преимущественными центрами адсорбции, причем адсорбционная емкость катализатора зависит от количества стехиометрических дефектов. При хемисорбции мономера на ионе металла в стехиометрическом дефекте кристаллической решетки катализатора образуется π -комплекс. Подобный комплекс в системе Pt — олефин описан в работах [8—10].

При образовании π -комpleкса хемисорбированная молекула может стать более реакционноспособной и реагировать с меньшей энергией активации за счет возникновения многоцентровых связей между адсорбентом и адсорбатом. Этот вопрос недавно достаточно подробно рассмотрен Сыркиным [11]. Им указано, что в результате образования многоцентровых связей между молекулой мономера и стехиометрическим дефектом возникают энергетические уровни, отвечающие обобществлению электронов как мономера, так и дефекта. Это означает, применительно к рассматриваемому случаю, образование донорно-акцепторной связи за счет пустой орбиты атома титана и пары π -электронов мономера на связывающей орбите $\psi_1 + \psi_1$ и второй дативной связи, за счет разрыхляющей пустой орбиты $\psi_1 + \psi_2$ мономера и орбиты атома титана, занятой π -электронами. При этом наличие большого числа d -электронов титана обеспечивает и связи в металле и связь с хемисорбированной молекулой мономера. Необходимое ослабление π -связи в мономере имеет место именно благодаря включению в общее связывание разрыхляющей молекулярной орбиты. Уникальное положение титана можно объяснить наличием соответствующих d -орбит подходящего размера и симметрии.

Именно с этих же позиций рассматривалась активация двойной связи молекулы мономера в отношении реакции полимеризации при обсуждении механизма гетерогенной каталитической полимеризации [12, 13]. В этом смысле следует усматривать аналогию в механизме активации π -связи мономера при гетерогенной полимеризации как в отсутствие, так и в присутствии карбанионной компоненты комплексного катализатора Циглера — Натта (металлалкил).

Выводы

1. Рассмотрена гетерогенная полимеризация этилена, пропилена и стирола в присутствии некоторых хлоридов металлов переменной валентности в низшей степени окисления. Показано, что гетерогенная компонента комплексного катализатора стереоспецифической полимеризации олефинов в отсутствие металлалкилов вызывает нестереоспецифическую полимеризацию, сопровождающуюся образованием низкомолекулярных продуктов реакции.

2. Активация π -связи мономера в отношении реакции присоединения имеет место благодаря включению в общее связывание разрыхляющей молекулярной орбиты при одновременном участии подходящих орбит стехиометрических микродефектов кристаллической решетки катализатора.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском
государственном университете

Поступила в редакцию
6 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chemie, 67, 426, 541, 1955.
2. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Gainnini, E. Mantica, M. Peraldo, J. Polymer Sci., 27, 120, 1957.
3. B. Hargitay, L. Rodriguez, M. Miotto, J. Polymer Sci., 25, 559, 1959.
4. B. С. Этлис, К. С. Минскер, А. И. Кириллов, М. М. Кучеренко, Ж. прикл. химии, 32, 418, 1959.
5. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.
6. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. А. Каагин, Высокомолек. соед., 1, 1422, 1959.
7. В. А. Каагин, Н. А. Платэ, И. А. Литвинов, В. П. Шибаев, Е. Г. Лурье, Высокомолек. соед., 3, 1091, 1961.
8. M. J. S. Dewar, Bull. Soc. chim. France, 1951, 79.
9. J. Chhatt, L. A. Duncanson, J. Chem. Soc., 1953, 2939.
10. P. R. H. Adleman, P. G. Owston, J. M. Pow, Acta crystallogr., 13, 149, 1960.
11. Я. К. Сыркин, Ж. структ. химии, 1, 189, 1960.
12. В. К. Быховский, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., 2, 529, 1960.
13. К. С. Минскер, В. К. Быховский, Высокомолек. соед., 2, 535, 1960.

THE ROLE OF THE HETERO-COMPONENT IN STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION ON ZIEGLER-NATTA CATALYSTS

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

Summary

The heterogeneous component of a complex Ziegler-Natta catalyst (certain variable valency metals in the lower oxidation state) causes non-stereospecific polymerization of ethylene, propylene and styrene, accompanied by formation of low molecular reaction products. Activation of the double bond occurs on chemisorption of the monomer by the active heterogeneous catalyst centers due to inclusion of the anti-bonding orbitals in the over-all bonding, with simultaneous participation of the suitable orbitals of the active catalyst centers. A similarity exists in the mechanism of the π -bond activation of the monomer in the heterogeneous polymerization reaction, both in the absence and presence of the carbanion component of the complex Ziegler-Natta (metallalkyl) catalyst.