ЛИТЕРАТУРА

1. V. Migrdichian, The chemistry of organic cyanogen compounds, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1947, стр. 349.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
3. Н. А. Словохотова, И. В. Астафьев, Высокомолек. соед., 3, 1607, 1961.
4. Ю. Ш. Мошковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед. 3, 1669, 1961.
5. Е. Н. Зильберман, А. К. Куликова, Н. К. Тайкова, А. Н. Смирнов, Докл. АН СССР, 174, 1094, 1967.

УДК 66.095.26

ИНИЦИИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ СИСТЕМАМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ — КИСЛОТЫ

Ю. В. Коршак, Т. И. Бевза, Б. А. Долгоплоск

В ряде работ [1—6] были приведены данные, описывающие полимеризацию винильных и диеновых мономеров с использованием в качестве инициаторов ацетилацетонатов различных металлов. Обращалось внимание на активирующее действие CCl_4 и других галогеналкилов и существенный стереорегулирующий эффект при полимеризации бутадиена на ацетилацетонатах Mn (III) и Co (III). Однако в дальнейшем было установлено, что галоидные добавки не оказывают влияния на процесс полимеризации [3, 6]. Не подтвердились также и данные о стереорегулирующем действии этих систем [4, 6]. В работах [1—3] было показано, что инициирование радикальной полимеризации под влиянием ацетилацетонатов переходных металлов связано с термической диссоциацией по связи Ме—О и с переходом металла в низшее валентное состояние. Процесс распада облегчается при замене ацетилацетонатного лиганда его фторзамещенными [4].

Таблица 1

Константы скорости (k) и энергии активации (E) распада $Mn(ацац)_3$ под влиянием кислот в среде бензола

Система	Температура распада, °C	$k \cdot 10^4$, *сек*$^{-1}$
$Mn(ацац)_3$	100	1,13
$Mn(ацац)_3 + CH_3COOH$	50	0,61
	60	1,70
	70	5,53
	$E = 21,2$ *ккал/моль*	
$Mn(ацац)_3 + CCl_3COOH$	40	0,73
	50	1,79
	60	2,73
	$E = 12,8$ *ккал/моль*	

Таблица 2

Полимеризация метилметакрилата на системах $Mn(ацац)_3$ — кислота

Инициирующая система	Температура полимеризации, °C	Скорость полимеризации, *моль/л·мин*
$Mn(ацац)_3 — CH_3COOH$	50	0,10
	60	0,26
	70	0,48
	$E = 17,0$ *ккал/моль*	
$Mn(ацац)_3 — CCl_3COOH$	40	0,29
	50	0,52
	60	1,0
	$E = 12,0$ *ккал/моль*	

Настоящая работа посвящена изучению влияния кислот на кинетику распада ацетилацетоната Mn (III) и использованию этого процесса для инициирования полимеризации.

Нами было установлено, что распад ацетилацетоната Mn (III) в среде бензола значительно ускоряется в присутствии кислот. Данные о влиянии уксусной и трихлоруксусной кислот при 40—70° для мольного соотноше-

ния кислота : Mn(ацац)$_3$, равного 10 : 1, приведены на рис. 1. Ацетилацетонаты указанных металлов в отсутствие кислоты начинают распадаться с заметной скоростью только при 100°.

Большой избыток кислоты давал возможность проводить реакцию в условиях псевдомономолекулярности и использовать для расчета констант и энергии активации распада уравнение для необратимой реакции первого порядка. Содержание Mn (III) определяли иодометрическим методом.

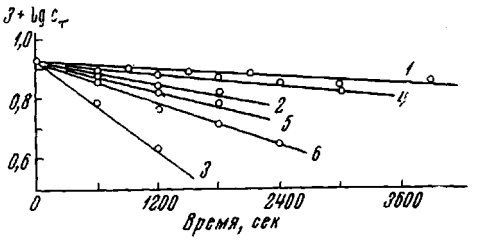


Рис. 1. Кинетика распада Mn(ацац)$_3$ в присутствии кислот в бензоле:

1—3 — CH_3COOH; 4—6 — CCl_3COOH при 50 (1, 5), 60 (2, 6), 70 (3) и 40° (4). c_τ — концентрация Mn(ацац)$_3$

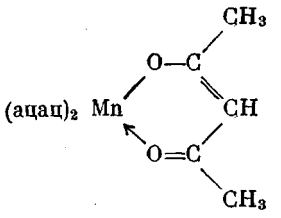
В табл. 1 приведены полученные значения констант и энергии активации. Для сравнения в таблице приведено значение константы распада Mn (ацац)$_3$ в бензоле без добавки кислот. Особенно быстро процесс распада ацетилацетоната Mn (III) протекал при добавлении хлористого водорода. В этом случае при 20° реакция проходит за 5 мин. на 70—80%. Ускоряющее действие кислот на распад Mn(ацац)$_3$, по-видимому, связано либо с возникновением редокс-системы, либо с реакцией обмена, приводящей к образованию менее стабильного комплекса, спонтанно распадающегося в случае уксусной кислоты с образованием ацетатных или ацетилацетонатных радикалов:

$$(\text{ацац})_3\,\text{Mn} + n\,CH_3COOH \rightarrow Mn^{2+} + CH_3COO^{\cdot} \rightarrow \dot{C}H_3 + CO_2 \qquad (1)$$

$$(\text{ацац})_3\,\text{Mn} + n\,CH_3COOH \rightarrow Mn^{2+} + CH_3CO\dot{C}HCOCH_3 \qquad (2)$$

Соотношение между радикалами типов 1 и 2 может определяться скоростью реакции обмена, зависящей от природы кислоты и ее избытка.

Образование метана и углекислого газа было подтверждено при хроматографическом анализе газа, выделяющегося при реакции Mn(ацац)$_3$ с уксусной кислотой при 100° в условиях значительного избытка последней. Однако выход углекислого газа примерно в 20 раз превышал выход метана. Низкий выход метана (сравнительно с выходом CO_2) может быть обусловлен наличием в ацетилацетонатных лигандах реакционной связи, способной улавливать образующиеся метильные радикалы:



Способность Mn(ацац)$_3$ вступать в реакцию с метильным радикалом была экспериментально подтверждена изучением состава газообразных продуктов, термического распада метилфенилтриазена в изопропилбензоле при 110°. Соотношение азота и метана в газе, равное 1 : 0,68, уменьшалось в присутствии 1,4 мол.% ацетилацетоната Mn(III) до 1 : 0,4.

Необходимо также отметить возможность развития реакций окислительного обрыва, приводящего к гибели образующихся первичных свободных радикалов, как это было установлено для систем Ce^{4+} — спирт и др. [7—9].

Радикальная природа промежуточных продуктов реакции подтверждается тем, что системы $Mn(ацац)_3 - CH_3COOH$, $Mn(ацац)_3 - CCl_3COOH$ и $Co(ацац)_3 - CH_3COOH$ могут быть использованы для инициирования полимеризации при сравнительно низких температурах.

На рис. 2 приведены кинетические кривые, полученные при полимеризации метилметакрилата на этих системах при различных температурах. Полимеризацию проводили в дилатометрах в среде толуола при концентрации мономера 4,45 *моль/л* для системы $Mn(ацац)_3 - CH_3COOH$ и 4,50 *моль/л* для $Mn(ацац)_3 - CCl_3COOH$.

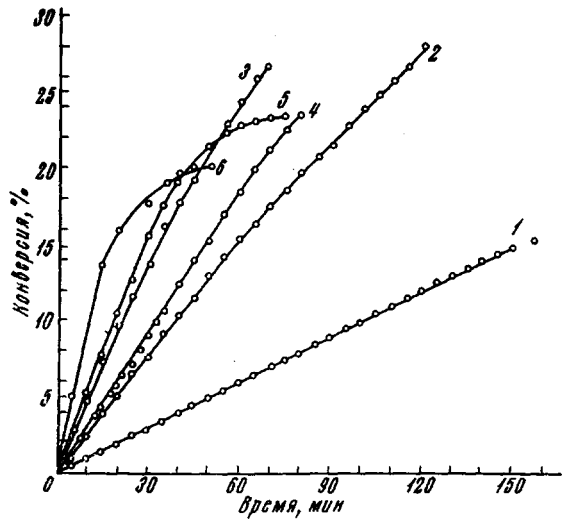


Рис. 2. Кинетика полимеризации метилметакрилата под влиянием $Mn(ацац)_3$ и кислоты в толуоле:

1—3 — CH_3COOH; *4—6* — CCl_3COOH при 50 (*1*, *5*), 60 (*2*, *6*), 70 (*3*) и 40° (*4*)

Мольное соотношение $Mn(ацац)_3$: кислота составляло для обоих случаев 1 : 10. В табл. 2 приведены рассчитанные значения скоростей и энергий активации полимеризации. Реакция восстановления Mn[III] под влиянием кислот может быть использована для прививки мономеров к карбоксилсодержащим полимерам. Так, при 60° система из $Mn(ацац)_3$ и полиметакриловой кислоты инициирует полимеризацию стирола с образованием привитого сополимера.

Выводы

1. Установлено сильное ускоряющее действие кислот (уксусной, трихлоруксусной) на процесс распада $Mn(ацац)_3$.

2. Предложена схема распада ацетилацетонатов Mn(III) и Co(III) в присутствии кислот, приводящего к образованию кислотных радикалов.

3. Показана высокая инициирующая способность систем на основе $Mn(ацац)_3$ и $Co(ацац)_3$ в сочетании с уксусной и трихлоруксусной кислотами.

4. Реакция восстановления Mn(III) в Mn(II) была использована для прививки стирола к полиметакриловой кислоте.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
16 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Arnett, M. A. Mendelson, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3824, 1962.
2. E. G. Kastning, H. Naarman, H. Reis, C. Berding, Angew. Chem. Internat., Ed., 4, 322, 1965.
3. C. H. Bamford, D. J. Lind, J. Chem. Ind., 1965, 1627.
4. C. H. Bamford, D. J. Lind, J. Chem. Soc., 1966, 792.

5. K. M. Riches, Makromolek. Chem., 103, 175, 1967.
6. Т. И. Бевза, С. И. Бейлин, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б10, 865, 1968.
7. G. Mino, S. Keizerman, E. Rasmussen, J. Polymer Sci., 38, 393, 1959.
8. K. Jije, M. Santappa, V. Manadevan, J. Polymer Sci., 4, A-1, 377, 1966.
9. H. F. Lanner, D. M. Lost, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2571, 1934.

УДК 66.095.264:678.742

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ $(C_5H_5)_2Ti \cdot ТГФ + CH_3I + AlCH_3Cl_2$ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Э. Я. Невельский, Ф. С. Дьячковский

Исследования механизма действия комплексных катализаторов полимеризации Циглера — Натта [1, 2] показали, что взаимодействие компонентов приводит к образованию связи переходный металл — углерод (М — С), по которой в дальнейшем происходит многократное внедрение олефина. В процессе полимеризации соединения переходного металла восстанавливаются, при этом катализатор дезактивируется. Введение в каталитическую систему кислорода или галоидных алкилов приводит в некоторых случаях к регенерации активных центров катализатора [3—6]. Это явление связано с окислением неактивных соединений переходного металла низкой валентности, а взаимодействие продуктов с алюминийалкилами приводит к появлению новых активных центров.

Мы обнаружили образование М—С-связи непосредственно при окислении $(C_5H_5)_2Ti$ иодистым метилом и исследовали каталитическую активность продуктов реакции окисления с $AlCH_3Cl_2$ и $AlCl_3$ при полимеризации этилена.

Препараты и методика экспериментов

$(C_5H_5)_2Ti \cdot ТГФ$ (ТГФ — тетрагидрофуран) получали восстановлением $(C_5H_5)_2TiCl_2$ сплавов калия с натрием или амальгамой калия [7] в сухом ТГФ в атмосфере аргона. Фильтрат коричневого цвета освобождали от растворителя вакуумированием. Для анализа на хлор продукт разлагали азотной кислотой; потенциометрическое титрование показало отсутствие хлора. Продукт поглощает 2 моля HCl на моль титана с выделением водорода.

$AlCH_3Cl_2$ получали сплавлением стехиометрических количеств $Al(CH_3)_3$ и $AlCl_3$ и очищали возгонкой.

CH_3I освобождали от I_2 встряхиванием с насыщенным водным раствором серноватистокислого натрия до обесцвечивания, сушили $CaCl_2$, а затем гидридом кальция. $(C_5H_5)_2TiCH_3Cl$ получали по методике [8]. *н*-Гептан, использовавшийся в качестве растворителя, после очистки по обычной методике [9] встряхивали в инертной атмосфере со сплавом калия с натрием и перемораживали в вакууме.

Радиоактивность $C^{14}H_3I$ и полимера определяли, поглощая CO_2, образующуюся при сжигании этих веществ, насыщенным раствором гидроокиси бария. Активность сухого $BaCO_3$ определяли торцевым счетчиком, используя прибор ПП-8.

Реакцию $(C_5H_5)_2Ti \cdot ТГФ$ с CH_3I проводили в вакууме в избытке CH_3I. Последний удаляли вакуумированием, продукт использовали при полимеризации или разлагали разбавленной H_2SO_4 для анализа. Образующийся метан собирали в ловушку, охлаждаемую твердым азотом с температурой —210°. Количество метана рассчитывали по его давлению в калиброванном объеме, соединенном с ловушкой.

Полимеризацию этилена проводили в *н*-гептане при комнатной температуре в стеклянной вакуумной установке с магнитной мешалкой. Ампулу с раствором $AlCH_3Cl_2$ в *н*-гептане разбивали в момент впуска этилена.