

растворителя гексаметанола. Интенсивное фиолетово-черное окрашивание раствора, характерное для анионной полимеризации, свидетельствует о протекании процесса с образованием «живых» полимерных цепей. При концентрации $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 0,11 моль/л и мольном соотношении мономер : катализатор-24 был получен полифенилацетилен (ПФА) с молекулярным весом 2500 (определен криоскопически); конверсия мономера достигала 100 %. Полимер представляет собой порошок оранжевого цвета, растворимый в C_6H_6 , CCl_4 , ацетоне и других органических растворителях и характеризующийся сигналом ЭПР ($1,8 \cdot 10^{17} \text{ ПМЧ/г}$). ИК-спектр ПФА (рисунок) свидетельствует о наличии сопряженных связей (полоса 1600 см^{-1}) и монозамещенных бензольного кольца. Таким образом, нами впервые осуществлена полимеризация ФА по свободно-анионному механизму.

Поступило в редакцию
14 VII 1969

*М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов,
Н. Ф. Зализная, Г. А. Орешкина*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, А. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, О. Н. Пирогов, Высокомолек. соед., А9, 1835, 1967.
3. S. Kawahara, H. Noguchi, Makromolek. Chem., 73, 244, 1964.
4. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
5. Р. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
6. K. Higashihara, K. Tanimoto, N. Namachi, M. Oiwa, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 374, 1963.
7. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Го Минь-гао, Высокомолек. соед., 5, 368, 1963.

УДК 66.095.26:678.(742+76)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДВУХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Глубокоуважаемый редактор!

К настоящему времени в литературе имеется мало данных о полимеризации различных мономеров в присутствии одного TiCl_2 , хотя известно, что кристаллический TiCl_2 в определенных, довольно жестких условиях является активным катализатором полимеризации α -олефинов [1—3]. Сведений о полимеризации стирола и диенов на TiCl_2 , кроме некоторых патентных данных в литературе не имеется.

Нам удалось получить полимеры α -олефинов (этилена, стирола) и диенов (бутадиена, изопрена) на одном TiCl_2 в относительно мягких условиях при комнатной температуре (25°) и давлении мономеров ниже атмосферного.

В работе использовали TiCl_2 , полученный восстановлением TiCl_4 металлическим титаном [4], с удельной поверхностью после измельчения в вибромельнице и промывки сухим гептаном, равной $17,3 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод БЭТ). Полимеризацию этилена проводили газофазным методом в отсутствие растворителя, стирола — в толуолином растворе. Диеновые мономеры полимеризовали обоими указанными способами. Результаты газофазной полимеризации приведены в табл. 1, а полимеризации в растворе — в табл. 2.

Все мономеры в присутствии TiCl_2 полимеризуются с меньшей скоростью и образуют более низкомолекулярные продукты, чем на обычных катализаторах Циглера — Натта. При полимеризации бутадиена и изопрена образуются полимеры с преимущественным содержанием 1,4-звеньев.

ев. Структура полученных полидиенов примерно одинакова как при полимеризации в газовой фазе, так и при полимеризации в растворе. Интересно, что после обработки $TiCl_2$ парами $Al(CH_3)_3$ на полученном «сухом» катализаторе бутадиен образует полимер практически такой же структуры, как и при полимеризации на одном $TiCl_2$.

Таблица 1

Газофазная полимеризация под действием $TiCl_2$ в отсутствие растворителя

Мономер	Давление мономера, мм рт. ст.	Количество $TiCl_2$, г	Структура полимера, %			
			1,4-цис	1,4-транс	1,2	3,4
Этилен	70	0,1246	—	—	—	—
Бутадиен	690	0,1484	27,2	70,2	2,6	—
	660	0,0774 *	22,6	73,6	3,7	—
Изопрен	480	0,0937	51,0	41,0	—	8,0

* $TiCl_2$ предварительно обрабатывали при комнатной температуре парами $Al(CH_3)_3$, с последующей откачкой газообразных продуктов реакции.

Таблица 2

Полимеризация под действием $TiCl_2$ в растворе в толуоле

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Концентрация $TiCl_2 \cdot 10^2$, моль/л	Структура полимера, %			
			1,4-цис	1,4-транс	1,2	3,4
Бутадиен	2,5	4,42	30,4	68,0	2,7	—
	1,9	4,04 *	—	94,5	5,5	—
Изопрен	2,2	5,64	58,0	38,0	—	4,0
Стирол	2,0	2,80	атактический			

* Полимеризацию проводили при 50° с добавкой $Al(C_2H_5)_3$; $Al/Ti = 1,6$.

Однако при полимеризации бутадиена в толуольном растворе при 50° и избытке $Al(C_2H_5)_3$ наблюдается изменение микроструктуры полибутадиена, что, видимо, связано с более жесткими условиями алкилирования $TiCl_2$ (табл. 2).

В последние годы появился ряд сообщений о полимеризации диенов и стирола на термоактивированных галогенидах переходных металлов и, в частности, на термоактивированных α - и β - $TiCl_3$ [5]. Не вдаваясь в механизм этих процессов, можно полагать, что активность указанных систем в полимеризации в известной степени связана с образованием при термоактивации $TiCl_3$ некоторого количества $TiCl_2$.

Поступило в редакцию
14 VII 1969

B. A. Ходжемиров, E. B. Заболотская,
A. P. Гантмахер, C. C. Медведев

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 129.
- A. S. Matlack, D. S. Breslow, J. Polymer Sci., A3, 2853, 1965.
- F. X. Werber, C. J. Benning, W. R. Wszolek, G. E. Ashby, J. Polymer Sci., 6, A-1, 743, 1968; C. J. Benning, W. R. Wszolek, F. X. Werber, ibid., 6, A-1, 755, 1968.
- В. Г. Гопиенко, Ж. прикл. химии, 33, 2600, 1960.
- И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1632.