

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ С АЦЕТИЛЕНАМИ

П. Е. Матковский

В результате сополимеризации этилена и пропилена с ацетиленом [1—3] в присутствии комплексных катализаторов образуются окрашенные полимеры, интенсивность окраски которых зависит от мольного соотношения мономеров в зоне реакции.

Изучение растворимости, ЭПР и ИК-спектров, термомеханических и химических свойств этих полимеров показало, что они являются блок-сополимерами ацетилена и олефинов. При сополимеризации этилена с фенилацетиленом (т. кип. 138,9°, d_4^{20} 1,5488) в присутствии каталитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ в *n*-гептане при 0° также образуются окрашенные полимеры. Интенсивность окраски синтезированных в сравнимых условиях сополимеров этилена с фенилацетиленом, обусловленная наличием блоков из сопряженных двойных связей, ниже, чем у сополимеров этилена с ацетиленом. Это можно объяснить либо уменьшением длины участков цепи, построенных из сопряженных двойных связей, либо влиянием фенильных радикалов на свойства хромофорных групп в макромолекулах сополимеров. Блок-сополимеры этилена с фенилацетиленом не дают сигнала ЭПР и полностью растворимы в тетралине при 130°.

Из рассмотрения общей кинетической схемы каталитической сополимеризации двух мономеров [4] с учетом адсорбционных коэффициентов мономеров следует, что блок-сополимеры могут образоваться только, если $k_{12} \rightarrow 0$ и $k_{21} \rightarrow 0$, где k_{12} и k_{21} — константы скорости присоединения соответствующих мономеров к активным центрам с концевыми звеньями другого типа. Для этого частного случая общее дифференциальное уравнение состава сополимера упрощается и имеет следующий вид [4]:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{k_{11}}{k_{22}} \cdot \frac{M_1^2}{M_2^2},$$

где M_1 , M_2 — концентрации мономеров в зоне реакции; m_1 , m_2 — содержание мономеров в сополимере; K_1 , K_2 — коэффициенты адсорбции мономеров активными центрами. Из уравнения видно, что состав блок-сополимеров будет определяться адсорбционными коэффициентами мономеров, константами скоростей мономеров и их концентрацией в зоне реакции. При изучении каталитической полимеризации вопросам комплексообразования мономеров с катализаторами уделяется, к сожалению, недостаточно внимания. Вместе с тем, понимание механизма адсорбции мономеров активными центрами, знание кинетики этого процесса, устойчивости и пространственной структуры комплексов, является, по-видимому, ключом к выяснению механизма стереонаправленного роста цепи. Этилен ни с трихлорокисью ванадия, ни с триизобутилалюминием при 0° в *n*-гептане устойчивых комплексов не образует. Фенилацетилен в этих же условиях образует с трихлорокисью ванадия оранжево-красный комплекс. Аналогичные комплексы трихлорокиси ванадия с бензолом, толуолом и *n*-ксилолом (1 : 1) имеют константу нестойкости, равную $2,5 \cdot 10^{-2}$ [5].

Весьма вероятно, что возможность образования блок-сополимеров при сополимеризации этилена с ацетиленом и фенилацетиленом определяется преимущественной адсорбцией ацетиленов на активных центрах. При наличии молекул ацетиленов в зоне реакции даже в очень небольшом количестве происходит адсорбция их активными центрами и вытеснение этилена. Это приводит к тому, что вначале образуются ацетиленовые блоки, а затем после израсходования ацетиленов образуются этиленовые блоки (либо наоборот). Проверить экспериментально это предположение нелег-

ко, так как сразу же после адсорбции на активном центре мономерная молекула перемещается в растущую полимерную цепь. Однако в тех случаях, когда переходные металлы не являются катализаторами полимеризации, реакции конкурентной адсорбции можно изучить в чистом виде. Так, известно, что третичный бутилацетилен (ТБА) может вытеснить этилен из комплекса $[\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PtCl}_2]_2$ с образованием комплексов $[(\text{ТБА}) \cdot \text{PtCl}_2]_2$. Этилен замещается также в комплексе $[(\text{C}_2\text{H}_4) \text{RhCl}]_2$ пентином-1 и пентином-2 [6], а в комплексе $[\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PdCl}_2]_2$ — стиролом; в результате образуются более устойчивые комплексы $[\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_8]_2$ и $[\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ [7]. Чэрт с сотр. [8] показали, что все олефиновые комплексы платины менее устойчивы, чем ацетиленовые.

Интересно, что даже в ряду ацетиленов найден ряд замещения: ацетилен в комплексах замещается алкилацетиленами, которые в свою очередь замещаются арилацетиленами и нитроарилацетиленами. У олефинов наблюдается аналогичный ряд замещения.

Предполагают [9], что связь олефина с металлом очень сходна по типу со связью металла с окисью углерода в карбонилах металла. Указанное предположение подтверждается реакциями замещения СО этиленом и джиена в карбонилах переходных металлов. Этим методом получены комплексы $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2 \cdot (\text{диен})$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCO} \cdot (\text{диен})$ [10], $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2 \cdot (\text{HC} \equiv \text{CR})$ [11], $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ и $(\text{мезитилен}) \cdot \text{Cr}, (\text{CO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ [10, 12]. Диолефины, как правило, дают более стабильные комплексы, чем моноолефины [6]; энергетический барьер для этилена в молекуле $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh} \cdot (\text{C}_2\text{H}_4)_2$ составляет 6 ккал/моль, а для молекул диолефина эта величина на 3—4 ккал/моль выше.

Вполне возможно, что между адсорбцией мономеров индивидуальными соединениями металлов переменной валентности и адсорбцией биметаллическими смешанными комплексами имеется много общего. В этом свете ингибирующее действие стирола и бутадиена при полимеризации этилена с системой $\text{TiCl}_3 - \text{AlR}_3$ легко объяснить, если принять, что процессу полимеризации этилена препятствует адсорбция активными центрами указанных мономеров, которые из-за малой реакционной способности к этому катализатору (или в связи с прочной адсорбцией) не полимеризуются [13]. Это явление можно уподобить избирательной сольватации активных центров одним из мономеров. Если мономеры при этом сами способны к гомополимеризации и сильно выражена склонность к сольватации активных центров одним из мономеров, то образуется блок-сополимер. Образование блок-сополимеров по рассматриваемому механизму наблюдалось при сополимеризации этилена с ацетиленом [2], этилена с фенилацетиленом, пропилена с ацетиленом [3] и, возможно, стирола с метилметакрилатом [4]. Образование длинных ацетиленовых блоков (~10—20 звеньев), определяющих окраску сополимеров при мольном соотношении этилена к ацетилену в зоне реакции выше 100—150, свидетельствует о значительном различии в адсорбционных коэффициентах и константах скоростей реакций гомополимеризации этилена и ацетилена. На адсорбцию мономеров, по-видимому, оказывает влияние связанная с активным центром растущая цепь сопряжения. Константа скорости гомополимеризации ацетилена ($k_{aa} = k_{22}$) при образовании ацетиленовых блоков по мере удлинения цепи, по-видимому, уменьшается [14, 15], так как образующаяся система сопряженных связей влияет на прочность связи между активным центром и растущей цепью. В связи с этим в общем случае $k_2 \cdot k_{22} \neq \text{const}$ при образовании блоков в макромолекулах и определение констант сополимеризации для таких пар мономеров, видимо, не имеет смысла.

Выводы

При сополимеризации этилена с ацетиленом, этилена с фенилацетиленом и пропилена с ацетиленом в присутствии комплексных катализаторов образуются блок-сополимеры. Условием образования блок-сополимеров при наличии в реакционной зоне смеси мономеров является соотношение $k_{12} \rightarrow 0$ и $k_{21} \rightarrow 0$. Возможность образования блок-сополимеров олефинов с ацетиленами даже при низкой концентрации ацетиленов обусловлена в первую очередь преимущественной адсорбцией ацетиленов активными центрами и различием в константах скоростей гомополимеризации мономеров.

Гурьевский институт химии,
нефти и природных солей
АН КазССР

Поступила в редакцию
14 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворохин, Н. М. Чирков, Ю. В. Киссин, И. Д. Леонов, Высокомолек. соед., 8, 1712, 1966.
2. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворохин, Н. М. Чирков, Изв. АН КазССР, серия химич., 1966, 30.
3. J. Ambroz, O. Hamrik, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 28, 2560, 1963.
4. K. F. O'Driscoll, J. Polymer Sci., 57, 724, 1962; G. Graham, J. Amer. Chem. Soc., 82, 100, 1962.
5. H. L. Krauss, U. Deffner, Z. Naturforsch., 19, 1, 1964; H. L. Krauss, G. Gnatz, Chem. Ber., 95, 4023, 1962.
6. G. C. Bond, Disc. Faraday Soc., 1966, 200.
7. W. M. Macnevin, S. G. Giddings, Chem. Ind., 1960, 1191.
8. J. Chatt, B. L. Shaw, A. A. Williams, J. Chem. Soc., 1962, 3269.
9. H. A. Bennet, Chem. Rev., 62, 611, 1962; Успехи химии, 35, 303, 1966.
10. E. O. Fischer, H. P. Kögler, P. Kuzel, Chem. Ber., 93, 3006, 1960.
11. Tsumuga Ryuichiro, Nagihara Nobue, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1901, 1963.
12. E. O. Fischer, H. P. Kögler, Z. Naturforsch., 15, 676, 1960.
13. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1955, 1960.
14. Н. Д. Заворохин, П. Е. Матковский, Изв. АН КазССР, серия химич., 1965, 78; Ф. М. Насиров, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1009.
15. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кислица, О. Н. Пирогов, Высокомолек. соед., А9, 1835, 1967.

УДК 541.64:678.84

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕТЕРОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА С ФЕНИЛЕНОВЫМИ КОЛЬЦАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн,
М. С. Яценко, Н. В. Ушаков*

Известно, что четырехчленные кремнийуглеродные циклы типа $\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{R}$, где $\text{R} = \text{SiR}'_2$; CH_2 способны претерпевать полимеризационное расщепление по внутрциклической Si—C-связи с образованием гетероцепных высокомолекулярных продуктов [1, 2]. Известно также, что удобными мономерами для получения полимеров, содержащих в основной цепи атомы кремния и фениленовые кольца, разделенные метиленовыми мостиками, являются соединения ряда бензосилациклоалкенов общей формулы

