

тонно возрастает по мере увеличения концентрации изобутилена в реакционной системе.

2. На основе этих данных сделаны заключения о механизме радикальной сополимеризации этилена с изобутиленом. Установлено, что значительная часть изобутилена входит по реакции сополимеризации и менее 20% — по реакции передачи цепи.

Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности
Научно-исследовательский институт полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию 8 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Boghetich, L. A. Mortimer, G. W. Danes, J. Polymer Sci., 61, 3, 1962.
2. G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., B3, 343, 1965.
3. R. Steiner, W. Heilmann, K. Schoenemann, Kunststoffe, 54, 498, 1964.
4. R. Steiner, G. Sobotta, K. Schoenemann, Kunststoffe, 56, 167, 1966.
5. P. Colombo, M. Steinberg, D. Macchia, J. Polymer Sci., B1, 483, 1963.
6. А. П. Голосов, Р. А. Тертерян, М. В. Ларина, В. Н. Монастырский, Пласт. массы, 1970, № 1, 5.
7. N. Sheppard, D. M. Simpson, Quart. Rev., 7, 49, 1953.
8. N. Sheppard, D. M. Simpson, Quart. Rev., 6, 1, 1952.
9. J. C. Woodbrey, P. Ehrlich, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1580, 1963.
10. G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., 4, A-1, 881, 1966.

УДК 541.64:678.7

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$

В. И. Клейнер, Б. А. Кренцель, Л. Л. Стоцкая

Полимеризация винилциклогексана (ВЦГ) в присутствии гетерогенных комплексных металлоорганических катализаторов [1] сопровождается протеканием ряда конкурирующих реакций, одной из которых является изомеризация мономера, обусловленная миграцией двойной связи. Образующиеся при этом малореакционноспособные изомеры ВЦГ с внутренней двойной связью могут адсорбироваться на поверхности катализатора, что приводит к снижению коэффициента использования катализатора и является, по нашему мнению, одной из причин неполной конверсии мономера в полимер.

В этой связи представляло интерес изучить полимеризацию ВЦГ в присутствии гомогенных катализитических систем. Из известных систем такого типа нами была выбрана система $\text{TiCl}_4 +$ бис-(гексаметилдисилазо) этилалюминий $\text{C}_2\text{H}_5\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ (ГМДСЭА) [2], впервые примененная для полимеризации этилена [3]. Можно было надеяться, что отсутствие гетерогенной поверхности при применении данного катализатора исключит адсорбцию изомеров ВЦГ с внутренней двойной связью и тем самым приведет к уменьшению их экранирующего действия, следствием чего будет увеличение конверсии мономера в полимер.

В таблице приведены экспериментальные данные, из которых видно, что полимеризация ВЦГ не идет при мольных отношениях $\text{Al}/\text{Ti} > 1$, а при избытке TiCl_4 ВЦГ полимеризуется с образованием олигомерных

продуктов, представляющих собой вязкие жидкости. Выход олигомеров мало зависит от времени, температуры и концентрации катализатора и определяется величиной отношения Al/Ti . Оптимальными являются отношения Al/Ti от 1/3 до 1/5, при этом выход олигомера составляет 70—80 вес.% от мономера. Такие же олигомерные продукты были получены при полимеризации ВЦГ на гетерогенной системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$, при мольном отношении $Al/Ti = 1/5$.

Таким образом, как и при полимеризации этилена [3], активный комплекс образовывался только при мольном отношении $Al/Ti < 1$. Однако

Полимеризация ВЦГ на $TiCl_4 + ГМДСЭА$
(ВЦГ хроматографически чистый, растворитель — тулол, полимеризацию проводили в атмосфере аргона)

Условия полимеризации					Выход олигомера, вес. %	Мол. вес *	Бромное число **
концентрация ВЦГ, моль/л	концентрация $TiCl_4$, моль/л	Al/Ti , моли	Температура, °C	Время, часы			
2,72	0,0853	3/1	50	6	0	—	—
2,77	0,3020	1/2	70	3	17	550	21,7
2,78	0,3560	1/3	70	3	67	510	13,7
2,78	0,3560	1/3	50	6	79	440	15,5
2,78	0,3560	1/3	30	3	74	300	75,7
2,82	0,4580	1/5	70	4	73	—	—

* Криоскопически в бензоле. ** В CCl_4 .

активность катализатора при полимеризации ВЦГ изменялась с изменением величины отношения Al/Ti , достигая максимума при значениях от 1/3 до 1/5, в то время как она сохранялась постоянной в случае полимеризации этилена при соотношениях от 1/2 до 1/5. Кроме того, ВЦГ, в отличие от этилена, образовывал в присутствии применяемой системы лишь олигомерные продукты.

Отсутствие каталитической активности данной системы при отношении $Al/Ti > 1$ объясняется в работе [3] полным аминированием титана избытком алюминийорганического соединения и невозможностью образования в этих условиях активной в полимеризации связи $Ti-C$.

Попытаемся объяснить особенности полимеризации ВЦГ на системе $TiCl_4 + ГМДСЭА$. При мольном отношении $Al/Ti = 1/2$ имеет место следующая реакция:



Образующийся $C_2H_5AlCl_2$ обладает, как известно, слабой восстановливающей способностью, недостаточной для формирования каталитического комплекса, содержащего Ti^{+3} . Однако алкилирующая способность $C_2H_5AlCl_2$ достаточна для образования каталитических центров $Ti^{+4} - R$, активных при полимеризации этилена. В случае ВЦГ, являющегося менее реакционноспособным мономером, чем этилен (\sim в 10^4 раз), скорость полимеризации на этих центрах гораздо ниже и наблюдается относительно небольшой выход олигомерных продуктов (17%).

При трехкратном избытке $TiCl_4$, помимо аминирования двух молекул $TiCl_4$, происходит алкилирование третьей молекулы $TiCl_4$, сопровождающееся образованием $C_2H_5TiCl_3$.

$C_2H_5Al[N(Si(CH_3)_3)_2]_2 + 3TiCl_4 \rightarrow 2Cl_3TiN[Si(CH_3)_3]^2 + C_2H_5TiCl_3 - AlCl_3$

$C_2H_5TiCl_3$ способен при своем разложении продуцировать ионы Ti^{+3} и образовывать активные центры, инициирующие полимеризацию ВЦГ по обычному ионно-координационному механизму. Это обуславливает высокий выход олигомерных продуктов (до 80%).

Невозможность получения высокомолекулярного поливинилциклогексана связана, вероятно, с соизмеримостью скоростей роста полимерной цепи и ее обрыва на избытке $TiCl_4$. Аналогичное явление наблюдается и при полимеризации ВЦГ на обычных катализаторах Циглера — Натта при мольных отношениях $Al / Ti < 1$.

Выход олигомеров ВЦГ на применяемой катализитической системе, как упоминалось выше, составляет 70—80 вес. % от мономера, в отличие от 50—55 %-ной конверсии мономера в высокомолекулярный поливинилциклогексан, имеющей место при полимеризации в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих $TiCl_4$. Это согласуется с высказанным предположением об уменьшении экранирующего действия изомеров с внутренней двойной связью из-за отсутствия катализитической поверхности, на которой могла бы происходить адсорбция этих малореакционноспособных соединений.

Химическая структура полученных олигомерных продуктов изучена по их ИК-спектрам. Олигомеры образуются при полимеризации ВЦГ по двойной связи путем 1,2-присоединения мономерных звеньев, о чем свидетельствует сохранение полос поглощения 850 , 890 см^{-1} и др., характеризующих деформационные колебания циклогексильного кольца, и отсутствие полос, обусловленных колебаниями четвертичного атома углерода, который мог бы появиться в результате 1,3-присоединения. ИК-спектр олигомера в целом аналогичен спектру высокомолекулярного поливинилциклогексана, особенностью его является лишь большая интенсивность полос поглощения, связанных с ненасыщенностью (919 , 1640 и 3040 см^{-1}). Наличие в ИК-спектрах олигомеров полосы 820 см^{-1} , обусловленной колебаниями внутренней двойной связи, объясняется, по-видимому, возможностью миграции концевой двойной связи в олигомерах. Кроме того, в спектре присутствует полоса 730 см^{-1} , характеризующая последовательность метиленовых групп, равную трем [4], т. е. в данном случае, очевидно, имеет место образование статистического сополимера ВЦГ с этиленом, выделяющимся при взаимодействии ВЦГ с ГМДСЭА или при формировании катализитического комплекса. В спектре олигомера отсутствуют полосы, связанные с микротактичностью поливинилциклогексана (830 , 960 см^{-1} и др., см. подробнее [5]).

Выводы

1. Установлено, что система $TiCl_4 + бис-(гексаметилдисилазо)этаплюминий C_2H_5Al[N(Si(CH_3)_3)_2]_2$ является катализатором олигомеризации винилциклогексана при мольном отношении $Al / Ti < 1$. Невозможность образования высокомолекулярного поливинилциклогексана в изученных условиях обусловлена, вероятно, соизмеримостью скоростей роста полимерной цепи и ее обрыва на избытке $TiCl_4$.

2. Увеличение выхода олигомерных продуктов ВЦГ по сравнению с выходом высокомолекулярного полимера при полимеризации на гетерогенных комплексных металлоорганических катализаторах может свидетельствовать об уменьшении экранирующего действия изомеров с внутренней двойной связью из-за отсутствия катализитической поверхности, на которой могла бы происходить адсорбция этих малореакционноспособных соединений.

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

Поступила в редакцию
9 XII 1969

- ЛИТЕРАТУРА
1. В. И. Клейнер, Б. А. Кренцель, Л. Л. Стоцкая, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, v. 2, 281, Budapest, 1969.
 2. В. И. Клейнер, Б. А. Кренцель, Л. Л. Стоцкая, Г. К. Корнеева, Д. Я. Жинкин, Авт. свид. № 198650, 1966; Бюлл. изобретений, 1967, № 14, 98.

3. Г. А. Баранова, Н. Н. Корнеев, Б. А. Крендель, Л. Л. Стоцкая. Высокомолек. соед., А9, 1263, 1967.
 4. G. Bussi, T. Schimonazzi. J. Polymer Sci., C7, 203, 1964.
 5. В. И. Клейнер, Диссертация, 1969.

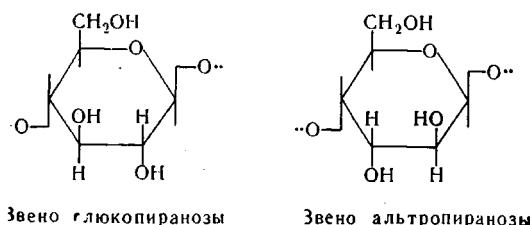
УДК 678.54:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЯ ГЛЮКО- И АЛЬТРОПИРАНОЗЫ

И. Т. Л. Войтенко, Л. С. Галъбрейх, З. А. Роговин

Ранее было сообщено [1] о синтезе ангидроизоизводных целлюлозы, содержащих в отдельных звеньях макромолекулы 2,3-ангидроциклы. Раскрытие α -окисных циклов в полисахаридах этого типа позволяет, как показано в [2, 3], получить смешанные полисахариды, содержащие кроме глюкоциранозы звенья с иной конфигурацией атомов C-2 и C-3, а именно, звенья альтроциранозы.

Взаимное расположение вторичных ОН-групп в глюко- и альтропиранозных звеньях показано ниже



До настоящего времени не проводилось исследований влияния различного пространственного расположения ОН-групп в элементарном звене полисахарида на реакционную способность этих групп при синтезе различных производных.

В данной статье приведены основные результаты, полученные при сравнительном изучении процесса ацетилирования целлюлозы и смешанного полисахарида, содержащего от 10 до 30 мол.% звеньев альтропиранозы. Для устранения различий в структуре исследуемого полисахарида и целлюлозы ацетилированию подвергали так называемую «микрокристаллическую целлюлозу» в виде порошка, полученного частичным гидролизом свежесформованного вискозного штапельного волокна [4].

Ацетилирование проводили как в среде бензола, так и метиленхлорида [5]. Полученные данные приведены на рисунке. Как видно из этих данных, смешанный полисахарид, содержащий наряду с глюкопиранозными звеньями звенья альтропиранозы, ацетилируется медленнее, чем целлюлоза. С увеличением количества альтрозных звеньев время, требуемое для завершения реакции, увеличивается. Более низкая скорость ацетилирования звеньев альтропиранозы обусловлена, по-видимому, возможностью аксиального расположения OH-групп в звеньях альтропиранозы у C-2 и C-3 атомов в конформации C1 или у C-6 в конформации 1C, которые у моносахаридов этирифицируются медленнее [6], чем экваториальные OH-группы глюкопиранозного звена.

Различное пространственное расположение гидроксильных групп в элементарном звене молекулы полисахаридов изменяет растворимость полуляемых ацетатов. Если триацетат целлюлозы полностью растворим в ме-