Так, при облучении эфиров в течение 70 час. количество растворимой в ацетоне фракции составляет у АСЦ 33,2%, а у ТАЦ — 69,5%. В то же время общая кислотность АСЦ также повышается, но заметно меньше, чем у ТАЦ. Изменение характеристической вязкости стабилизированных образцов, облученных в течение различного времени, также указывает на большую их светостойкость.

Выводы

1. Ацетосорбаты целлюлозы с небольшой степенью этерификации по сорбиновой кислоте повышают устойчивость ацетилцеллюлозы к УФ-облучению.

2. Химически связанный стабилизатор (сорбиновая кислота) сохраняет свои активные свойства длительное время.

Научно-исследовательский институт химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию 19 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Е. К. Подгородецкий, М. С. Чельцова, Химич. наука и пром-сть, 3, 3, 1958.
2. H. Mark, Industr. and Engng Chem., 34, 1343, 1942.
3. П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Труды научно-исследовательского кинофотоинститута, 4, 30, 1958.
4. А. П. Паулаускас, Р. Д. Лепарските, Химич. волокна, 1969, № 3, 37.
5. Г. П. Веверис, В. В. Пашкевичюс, А. К. Добилене, Текстильная пром-сть 1967, № 7, 20.
6. К. Махкамов, В. А. Смирнова, А. Н. Ушакова, А. Д. Вирник, В. А. Соколова, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1966, № 2, 62.
7. Е. И. Беренштейн, Б. И. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Г. Ш. Талипов и др., Авт. свид. № 188949, 1965. Бюлл. изобретений, 1966, № 23, 14.
8. Англ. пат. 948627, 1964.
9. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, т. 1, изд-во «Химия», 1969, стр. 285.

УДК 541.64:678.76

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ α-$TiCl_3 + Zn(C_2H_5)_2$

В. А. Ходжемиров, Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев

В ряде работ [1—3] были найдены интересные особенности полимеризации α-олефинов в присутствии комбинированного катализатора α-$TiCl_3 + Zn(C_2H_5)_2$. Было показано, что $Zn(C_2H_5)_2$ является хорошим регулятором молекулярных весов полимеров и обусловливает своеобразную кинетику процесса. Полимеризация диенов и стирола в присутствии этой каталитической системы практически не исследована.

В настоящей работе изучали кинетику полимеризации бутадиена, изопрена и стирола в присутствии комбинированного катализатора α-$TiCl_3$ + + $Zn(C_2H_5)_2$, а также молекулярные веса и структуру образующихся полимеров. Полученные результаты сопоставляли с данными по полимеризации этих мономеров на системе α-$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$. Кроме того, исследовали процессы полимеризации в присутствии комбинированного катализатора α-$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2$.

Методика эксперимента

α-$TiCl_3$ получали восстановлением $TiCl_4$ металлическим титаном. Содержание основного вещества составляло не менее 96%. Перед использованием его многократно промывали сухим гептаном для удаления примесей $TiCl_4$.

Диэтилцинк синтезировали из магнийэтилбромида и хлористого цинка в эфире при комнатной температуре. Температура кипения готового продукта 118° (760 *мм*). Триэтилалюминий представлял собой практически чистый продукт, не содержащий растворителя, и дальнейшей очистке не подвергался *. Очистку мономеров и растворителей проводили по методике, описанной ранее [4].

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически в толуоле при 30° и на эбуллиометре «Hitachi — Perkin — Elmer», модель 15, микроструктуру полимеров и состав сополимеров изопрена со стиролом оценивали с помощью ИК-спектров. Ненасыщенность определяли путем титрования растворов полимеров в CCl_4 раствором иодистого брома [5].

Результаты опытов и их обсуждение

Как следует из полученных данных, скорость полимеризации бутадиена и изопрена на системе α-$TiCl_3$ + $Zn(C_2H_5)_2$ в толуоле несколько выше, чем в случае катализатора α-$TiCl_3$ + $Al(C_2H_5)_3$ в сходных условиях (таблица).

Стирол в присутствии системы α-$TiCl_3$ + $Zn(C_2H_5)_2$ также полимеризуется с несколько более высокой скоростью, чем на α-$TiCl_3$ + $Al(C_2H_5)_3$ (таблица). При этом образуется аморфный низкомолекулярный продукт. На системе α-$TiCl_3$ + $Al(C_2H_5)_3$, как и в более ранних работах [6], был получен изотактический полимер, содержащий 70—80% кристаллической фракции. Скорость процесса в обоих случаях достигает постоянного значения лишь через несколько часов, причем в случае $Al(C_2H_5)_3$ нестационарный период короче.

Это явление связано, по-видимому, с процессом формирования каталитических центров в ходе полимеризации.

Характерной особенностью полидиенов и полистирола, получаемых на системе α-$TiCl_3$ + $Zn(C_2H_5)_2$, является низкий молекулярный вес образующихся полимеров. В случае диенов они представляют собой вязкие маслянистые жидкости и характеризуются низкой ненасыщенностью. Так, в случае полиизопрена она составляет примерно 44—49% от теоретич. (таблица).

Очевидно, что в данных системах двойные связи полимерных звеньев, как и при катионной полимеризации [7], активно участвуют в актах роста цепи, чему способствует высокое содержание боковых винильных групп в синтезированных полидиенах **. Например, в полибутадиене содержание 1,2-звеньев достигает 60—65%; в полиизопрене количество боковых винильных групп ниже.

Под действием системы β-$TiCl_3$ + $Zn(C_2H_5)_2$ при 25° бутадиен с высокой скоростью также образует низкомолекулярный полимер, содержащий около 60% 1,2-звеньев.

Учитывая некоторую аналогию в свойствах полученных полимеров с полимерами, синтезированными методами катионной полимеризации (низкий молекулярный вес, пониженная ненасыщенность полидиенов

---

* Авторы глубоко признательны И. Е. Палеевой, Н. И. Шевердиной и Г. Б. Сахаровской за предоставленные образцы $Zn(C_2H_5)_2$ и $Al(C_2H_5)_3$.

** В связи с пониженной ненасыщенностью определяемая микроструктура полидиенов не характеризует вероятности образования различного типа звеньев при проведении полимеризации в указанных условиях.

Полимеризация диенов и стирола в толуоле под действием каталитических систем α-$TiCl_3 + Zn(C_2H_5)_2$ и α-$TiCl_3 + Zn(C_2H_5)_2 + Al(C_2H_5)_3$

Опыт, №	Температура, °C	Концентрация, *моль/л*				Zn/Ti	Al/Ti	$v \cdot 10^2$, *моль/л* [$TiCl_3$] *мин*	Структура полимера, %				Примечание
		мономер	α-$TiCl_3 \cdot 10^2$	$Zn(C_2H_5)_2 \cdot 10^2$	$Al(C_2H_5)_3 \cdot 10^2$				*цис*-	*транс*-	1,2-	3,4-	
						Бутадиен							
1	40	0,98	1,9	1,88	—	0,99	—	1,92	5,4	27,7	66,9	—	Вязкое масло; $\overline{M}_n \simeq 2000$
2	40	0,97	2,69	—	3,14	—	1,17	—	Преимущественно *транс*-1,4				Высокомолекулярный нерастворимый полимер
3	50	1,96	2,37	3,40	1,96	1,43	0,83	1,14	—	91,0	9,0	—	То же
4	40	1,15	1,16	1,39	—	1,20	—	2,76	—	39,5	60,5	—	До введения $Al(C_2H_5)_3$; масло
	40	1,05	1,16	1,39	0,94	1,20	0,81	1,10	Преимущественно *транс*-1,4				После введения $Al(C_2H_5)_3$; высокомолекулярный полимер
						Изопрен							
5	60	1,00	2,01	1,73	—	0,86	—	1,28	59	29	2,1	9,9	Вязкое масло; $M_n = 1200$
	75	0,90	2,01	1,73	—	0,86	—	4,64	59	29	2,1	9,9	То же
6	75	0,97	3,83	—	3,62	—	0,95	1,63	6	90	—	4,0	$[\eta] = 2,15$
7	75	1,03	2,1	1,63	1,18	0,78	0,56	1,23	*цис* + *транс* = = 96,4			3,6	$[\eta] = 3,75$
8	60	1,00	1,35	11,0	—	8,15	—	1,19	54	3,8	5,6	36,6	Масло; ненасыщенность 44 — 49%
	75	0,90	2,01	1,73	—	8,15	—	5,83	54	3,8	5,6	36,6	То же
9	75	1,05+1,2 (стирол)	1,71	2,60	—	1,52	—	—	1,4 = 77,3		4,0	18,7	$[\eta] = 0,028$; в сополимере 85% изопреновых звеньев
						Стирол							
10	75	1,68	1,59	2,24	—	1,41	—	2,0	Атактический				$[\eta] = 0,076$
11	75	1,96	1,65	—	2,10	—	1,27	1,8	Изотактический				70 — 80% кристалличности
12	75	1,48	2,64	3,34	1,68	1,26	0,63	1,3	Изотактический				

[7]), существенно было выяснить, имеют ли место в присутствии системы α-$TiCl_3$ + $Zn(C_2H_5)_2$ катионные процессы.

Катионные процессы, по-видимому, не играют в данной системе существенной роли. Об этом свидетельствуют следующие факты.

1. Отсутствие полимеризации изопрена при 75° под действием $ZnCl_2$ и ZnC_2H_5Cl, которые образуются при взаимодействии компонентов катализатора и могли бы служить потенциальными инициаторами катионной полимеризации.

2. При сополимеризации изопрена со стиролом (исходное мольное отношение мономеров $\sim 1:1$) полученный сополимер, как и в случае системы α-$TiCl_3$ + $Al(C_2H_5)_3$ [8], был значительно обогащен диеном. Его состав существенно отличался от состава сополимера, образующегося при катионной полимеризации [9]. Структура изопреновой части сополимера, синтезированного в присутствии α-$TiCl_3$ + $Zn(C_2H_5)_2$, была сходна со структурой гомополимера, полученного на этой системе.

3. Из сопоставления данных, полученных по кинетике гомополимеризации, следует, что скорость процесса возрастает при переходе от стирола и изопрена к бутадиену (таблица, опыты 4, 5, 12), в то время как в катионных процессах наблюдается обратная последовательность [10].

Таким образом, можно заключить, что процесс полимеризации диенов и стирола на системе α-$TiCl_3$ + $Zn(C_2H_5)_2$, как и в присутствии других комбинированных катализаторов, протекает по анионно-координационному механизму.

По-видимому, одной из причин наблюдаемого изменения микроструктуры полидиенов при замене $Al(C_2H_5)_3$ на $Zn(C_2H_5)_2$ в комбинированном катализаторе на основе $TiCl_3$ является образование соединений титана в более низких степенях валентности вследствие более высоких алкилирующих свойств $Zn(C_2H_5)_2$ [11].

Своеобразные результаты были получены при полимеризации диенов и стирола на смешанной каталитической системе α-$TiCl_3$ + Zn $(C_2H_5)_2$ + + $Al(C_2H_5)_3$. Введение уже небольших добавок $Al(C_2H_5)_3$ коренным образом меняло весь ход процесса. Заметно понижалась скорость, изменялась структура и молекулярный вес полимеров. Во всех случаях при добавлении $Al(C_2H_5)_3$ ход полимеризации определялся алюминиевой компонентой катализатора (таблица). При полимеризации диенов, например, были получены с низкой скоростью высокомолекулярные продукты с подавляющим содержанием *транс*-1,4-звеньев. В случае стирола образовывался изотактический, высокомолекулярный полимер.

Введение добавок $Al(C_2H_5)_3$ в ходе полимеризации бутадиена на α-$TiCl_3$ + $Zn(C_2H_5)_2$ также привело к заметному понижению скорости процесса и выделению из раствора высокомолекулярного *транс*-полибутадиена. Полимер, находящийся в растворе, имел структуру, типичную для полибутадиена, полученного на комбинации α-$TiCl_3$ + $Zn(C_2H_5)_2$.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые заключения о природе активных центров в ряде комбинированных катализаторов на основе α-$TiCl_3$. В настоящее время общепринято, что при стереоспецифической полимеризации α-олефинов и диенов акты роста цепи осуществляются путем внедрения мономеров по связи переходный металл — углерод. Спорным остается лишь вопрос о том, является ли данная связь обычной ковалентной связью переходный металл — углерод или она представляет собой одну из мостичных связей, соединяющих атомы Ti и Al в биметаллическом комплексе. Отмечалось, что биметаллическая структура активного центра должна приводить к стабилизации связи Ti — C, тогда титан находится в низших валентных состояниях, и способствовать образованию высокомолекулярных полимеров [12].

Цинкдиалкилы, в противоположность AlR_3, образующим прочные ассоциаты, не ассоциированы в углеводородных растворителях и не образуют электронодефицитных комплексов [13].

Из сказанного выше следует, что в случае биметаллических активных центров алюминийалкилы должны образовывать относительно прочные мостичные связи $Me\overset{R}{\cdots}Me$. Цинкалкилы же если и образуют подобные комплексы, то они должны быть весьма непрочными и, следовательно, более реакционноспособными.

Данные по полимеризации диенов в присутствии смешанной каталитической системы α-$TiCl_3 + Zn(C_2H_5)_2 + Al(C_2H_5)_3$ говорят в пользу комплексной природы активных центров. Предположение о том, что роль металлоорганического соединения сводится лишь к алкилированию переходного металла, в случае $Al(C_2H_5)_3$ противоречит тому факту, что даже в присутствии значительного избытка $Zn(C_2H_5)_2$ (мольное отношение $Zn/Al = 2$) определяющее влияние на процесс оказывают алюминийалкилы (таблица). Даже в случае образования перекрестных ассоциатов $Al(C_2H_5)_3$ с $Zn(C_2H_5)_2$ при наличии в системе избытка $Zn(C_2H_5)_2$ должна была проявиться активная алкилирующая роль $Zn(C_2H_5)_2$ и влияние этого избытка на структуру полимера.

Полученные результаты согласуются с предположением о том, что алюминийалкилы образуют относительно прочные комплексы с титановой компонентой катализатора и защищают поверхностные атомы титана от более глубоких процессов алкилирования, характерных для $Zn(C_2H_5)_2$.

Выводы

1. При полимеризации диенов на системе α-$TiCl_3 + Zn(C_2H_5)_2$ образуются низкомолекулярные продукты со значительным содержанием 1,2- или 3,4-звеньев.

2. Показано, что характер процесса при полимеризации на смешанной системе α-$TiCl_3 + Zn(C_2H_5)_2 + Al(C_2H_5)_3$ определяется алюминийорганическими соединениями.

3. Полученные данные говорят в пользу представлений о биметаллической, комплексной структуре активных центров в ряде комбинированных катализаторов на основе α-$TiCl_3$.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Фирсов, А. Д. Тер-Газарян, Н. М. Чирков. Высокомолек. соед., 6, 357, 1964; А. П. Фирсов, Б. Н. Кашпоров, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 6, 352, 1964.
2. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
3. Л. М. Лановская, Н. В. Маклецова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 747, 1965.
4. В. А. Ходжемиров, Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А9, 538, 1967.
5. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 929, 1947.
6. Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1213, 1960.
7. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 26, 173, 1952.
8. Е. В. Заболотская, В. А. Ходжемиров, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 76, 1964.
9. Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 30, 1752, 1956.
10. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 100, 275, 1955.
11. В. А. Ходжемиров, В. Е. Островский, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А13, № 7, 1971.
12. С. С. Медведев, А. Р. Гантмахер, J. Polymer Sci., C4, 173, 1964.
13. G. E. Coates, Organometallic chemistry, Methuen, London, 1960, p. 65.