

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. К. Борисенков, Б. В. Ярлыков, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 179, 1366, 1968.
  2. М. Сигэрү, А. Хидзимэ, Кобунси кагаку, 26, 31, 1969.
  3. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 329, 1969.
  4. J. Nesty, Text. Res. J., 29, 763, 1959.
  5. F. Rubnikar, J. Burda, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 324, 1961.
  6. A. Reichle, A. Prietschek, Angew. Chemie, 74, 562, 1962.
- 

УДК 541.64:542.952/954:546.822:547.315.2

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДВУХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

*B. A. Ходжениров, E. B. Заболотская, A. P. Гантмажер,  
C. C. Медведев*

Ранее [1] сообщалось о возможности полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов под действием  $TiCl_2$  в относительно мягких условиях. Настоящая работа является дальнейшим развитием исследований полимеризации диеновых углеводородов в присутствии двуххлористого титана.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом в растворе толуола. В работе использовали  $TiCl_2$ , полученный по методу [2]. После измельчения в вибромельнице и промывки сухим гептаном удельная поверхность  $TiCl_2$  составляла  $17,3 \text{ м}^2/\text{г}$  (метод БЭТ). Очистку и дозировку исходных веществ (бутадиен, изопрен, стирол, толуол, компоненты катализатора) проводили по методике, описанной ранее [3]. Заполнение дилатометра осуществляли в цельнопаянной установке в вакуме ( $p_{\text{ост}} = 10^{-5} \text{ мм}$ ).

Таблица 1

Полимеризация бутадиена под действием катализаторов на основе  $TiCl_2$

Температура, °C	Концентрации, моль/л				Al/Ti	$v \cdot 10^2, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{мин}$ [ $TiCl_2$ ]	[n]	Структура, %		
	бутадиен	$TiCl_2 \cdot 10^2$	$Al(C_2H_5)_3 \cdot 10^2$	$Al(C_2H_5)_2Cl \cdot 10^2$				числ.	транс.	1,2
25	2,50	4,42	—	—	—	0,105	7,4	30,4	68,0	2,7
50	2,90	3,55	—	—	—	0,242	6,7	28,4	67,5	4,0
75	3,40	2,34	—	—	—	3,950	5,3	26,8	66,0	7,2
50	2,10	2,98	—	4,45	1,49	5,300	—	32,0	64,0	4,0
50	1,92	4,04	6,56	—	1,63	1,480	—	—	94,5	5,5

Основные результаты полимеризации бутадиена приведены в табл. 1, изопрена — в табл. 2. Интересной особенностью полимеризации диенов в присутствии  $TiCl_2$  является резкое изменение температурного коэффициента с изменением температуры. При переходе от 25 к 50° скорость полимеризации бутадиена  $v$  возрастает примерно в два раза (табл. 1). При повышении температуры от 50 до 75° скорость увеличивается в 10—15

раз. При этом она не сразу достигает максимального значения, а постепенно увеличивается в течение довольно длительного времени ( $\sim 10$  час). Наблюдаемая температурная зависимость является обратимой: при переходе от 75 к  $50^\circ$  скорость полимеризации имеет то же значение, что и до повышения температуры. При повторном подъеме температуры до  $75^\circ$  скорость полимеризации сразу же принимает прежнее максимальное значение.

Таблица 2

Полимеризация изопрена под действием катализаторов на основе  $TiCl_2$

Температура, $^{\circ}C$	Концентрация, моль/л				Al/Ti	$v \cdot 10^2$ , моль/л·мин	Структура, %			
	изопрен	$TiCl_2 \cdot 10^2$	$Al(C_2H_5)_3 \cdot 10^2$	$Al(C_2H_5)_2Cl \cdot 10^2$			чис.	транс-	1,2	3,4
25	2,2	5,64	—	—	—	0,193	71,0	26,3	—	2,7
50	2,6	1,80	—	—	—	0,794	71,0	25,0	—	4,0
75	2,0	2,40	—	—	—	5,93	66,0	30,6	—	3,7
50	1,8	2,00	—	3,26	1,62	2,02	65,0	32,5	—	2,5
75	2,2	3,00	6,65	—	2,21	0,312	—	88,0	—	12,0

Аналогичное скачкообразное увеличение скорости процесса при переходе от  $50$  к  $75^\circ$  наблюдается при полимеризации изопрена на  $TiCl_2$  (табл. 2). Здесь, однако, нет столь длительного времени разгона, как в случае бутадиена. Обычно оно не превышает  $0,5$ — $1,0$  часа.

При  $75^\circ$  происходит, кроме того, механическое измельчение  $TiCl_2$ , видимо, под действием адсорбированных полимерных молекул. Стремясь перейти в раствор и оторваться от поверхности  $TiCl_2$ , они как бы раздирают частицы катализатора, генерируя свежую поверхность  $TiCl_2$ . Это особенно резко выражено в случае полимеризации изопрена, когда катализатор сначала слипается в комок, а затем спустя 15—30 мин. начинает интенсивно диспергироваться, и реакционная смесь быстро превращается в сплошную черную массу. При полимеризации бутадиена такое явление не имеет места и катализатор постоянно находится в виде плотного черного комка. Диспергирование катализатора молекулами полизопрена происходит при всех температурах, причем чем выше температура, тем быстрее заканчивается диспергирование. Этим можно объяснить более высокие значения скоростей при полимеризации изопрена по сравнению с бутадиеном.

Молекулярный вес полибутадиена снижается с ростом температуры, причем в интервале  $50$ — $75^\circ$  это снижение более заметно (табл. 1).

Изменение температуры практически не влияет на микроструктуру полидиенов. Введение в систему слабого алкилирующего агента типа  $Al(C_2H_5)_2Cl$  приводит к значительному увеличению скорости полимеризации диенов без изменения их структуры (табл. 1 и 2).

В работе [1] указывалось, что сильный алкилирующий агент в мягких условиях (пары  $Al(CH_3)_3$  при комнатной температуре) также не влияет на микроструктуру полибутадиена по сравнению с полимером, полученным на одном  $TiCl_2$ . Сильный алкилирующий агент в жестких условиях (избыток  $Al(C_2H_5)_3$  в растворе при  $50$ — $75^\circ$ ) резко меняет структуру полученных полимеров (табл. 1 и 2). В последнем случае она весьма сходна со структурой полидиенов, полученных на системе  $\alpha$ - $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ .

Сополимеры диенов со стиролом, полученные как на одном  $TiCl_2$ , так и на системе  $TiCl_2 + Al(C_2H_5)_3$ , аналогично результатам по сополи-

меризации этих мономеров под действием  $\alpha$ - $TiCl_3 + AlR_3$  [4], в значительной мере обогащены диеном (табл. 3). Как показано в работе [1], в присутствии  $TiCl_2$  стирол образует атактический полимер. Его средневязкостный молекулярный вес равен 50 000. При определении молекулярно-весового распределения этого полимера методом гель-проникающей хроматографии оказалось, что полученный полистирол является в значительной мере полидисперсным. При введении в систему добавок  $Al(C_2H_5)_3$  был получен с довольно низкой скоростью и малым выходом изотактический полистирол (табл. 3).

Таблица 3  
Гомополимеризация стирола и сополимеризация диенов со стиролом под действием катализаторов на основе  $TiCl_2$

Темпера- тура, С	Концентрации реагентов, моль/л					$Al/Ti$	Состав сополимера, мол. %		
	бутадиен	изопрен	стирол	$TiCl_2 \cdot 10^2$	$Al(C_2H_5)_3 \cdot 10^2$		бутадиен	изопрен	стирол
75	—	0,24	2,34	2,57	—	—	—	20,0	80,0
25	—	1,54	1,33	1,61	—	—	—	85,0	15,0
75	—	0,19	2,54	2,26	3,7	1,63	—	21,0	79,0
75	0,19	—	2,62	2,64	—	—	17,6	—	82,4
75	—	—	2,10	2,26	10,5	4,65	Изотактический Атактический		
25	—	—	2,00	2,80	—	—	Атактический		

Механизм инициирования полимеризации диенов и стирола на  $TiCl_2$  пока не ясен, но возможно, что в этих условиях протекает реакция алкилирования  $TiCl_2$  молекулами диенов и стирола. Можно полагать, что в данной системе отсутствует стабилизация связи  $Ti-C$  с помощью электронодефицитных комплексов с металлалкилами.

Идентичность структур полидиенов, полученных в присутствии  $TiCl_2$ ,  $TiCl_2 + Al(CH_3)_3$  (в парах) и  $TiCl_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$  указывает на близкие стереорегулирующие способности каталитических центров в этих системах. В присутствии  $TiCl_2$  и довольно сильного алкилирующего агента ( $Al(C_2H_5)_3$  в более жестких условиях, полимеризации в растворе,  $Al/Ti > 1$ ) наблюдается резкое изменение структур полидиенов по сравнению с вышеуказанными системами. Также резко меняется структура полистирола при переходе от  $TiCl_2$  (аморфный полимер) к системе  $TiCl_2 + Al(C_2H_5)_3$  (изотактический полимер).

Наблюдаемое изменение структуры полидиенов в присутствии раствора  $Al(C_2H_5)_3$ , вероятно, обусловлено протеканием более глубоких процессов алкилирования и восстановления  $TiCl_2$  в этих условиях.

Авторы глубоко признательны Г. Р. Поляковой за определение молекулярно-весового распределения полистирола и Н. В. Козловой за определение составов и микроструктур полимеров.

### Выводы

1. Каталитические системы на основе  $TiCl_2$ ,  $TiCl_2 + Al(CH_3)_3$  (в парах) и  $TiCl_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$  обладают близкой стереорегулирующей способностью к полимеризации диенов. Присутствие избытка сильных алкилирующих агентов коренным образом изменяет природу активного центра полимеризации.

2. Сополимеры диенов со стиролом в значительной мере обогащены диеновой компонентой.

3. На основании данных по полимеризации диенов и стирола на  $TiCl_3$  можно заключить, что активные центры в таких системах представляют собой алкилированные соединения титана, не стабилизированные комплексами с металлаликами.

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

Поступила в редакцию  
2 III 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ходжемиров, Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б11, 871, 1969.
2. В. Г. Гопиенко, Ж. прикл. химии, 33, 2600, 1960.
3. В. А. Ходжемиров, Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А9, 538, 1967.
4. Е. В. Заболотская, В. А. Ходжемиров, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 81, 1964.

УДК 541.64:53

### О СООТНОШЕНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ГАЗОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

*Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев, М. Реньо, Н. А. Платэ*

Изучение надмолекулярной структуры полимеров, имеющих гребнеобразное строение, таких как полиалкилакрилаты и сложные поливинилалкиловые эфиры с гексагональной упаковкой молекул в кристаллической решетке, показало [1], что они способны к образованию сложных морфологических форм, характерных для линейных полимеров регулярного строения. Однако в литературе полностью отсутствуют данные о взаимосвязи между характером надмолекулярных структур и химическим строением таких полимеров (например о влиянии гибкости макромолекул на способность к образованию различных надмолекулярных форм) и об условиях образования высокоорганизованных структур.

Задача данной работы — установить, как различия в молекулярном строении полимеров и сополимеров с длинными боковыми ответвлениями (химическая природа и гибкость основной цепи, способ упаковки боковых ответвлений) проявляются на надмолекулярном уровне.

#### Экспериментальная часть

Для изучения использовали электронно-микроскопический и рентгенографический методы исследования.

В качестве объектов исследования были взяты полиоктадецилметакрилат (ПМА-18\*) и простой полицетиленовый эфир (ПВЭ-16) атактического строения, кристаллизующиеся в гексагональной ячейке и имеющие одинаковую температуру плавления ( $40^\circ$ ); сополимеры гексадецилметакрилата (МА-16) и метакриловой кислоты (МАК), содержащие 11 и 27 мол. % МАК, полигексилиден, сложные эфиры полиметакрилилоксисибензойной кислоты (ПМОБ) с  $\alpha$ -алифатическими спиртами, содержащими 3, 9 и 16 атомов углерода \*\*.

\* Цифра указывает число атомов углерода в алкильной группе полимера или мономера.

\*\* Образец ПВЭ-16 был получен в лаборатории проф. Д. Харди (Институт пластмассовой промышленности, г. Будапешт), образец полигексилидена был любезно предоставлен нам С. С. Скороходовым и М. Г. Краковяком, а образцы эфиров ПМОБ И. И. Константиновым, за что авторы приносят им глубокую благодарность.