

лимер интенсивность полос его собственного поглощения (полосы при 545, 700, 765, 1500, 1605 cm^{-1}) резко падает [6, 7].

Отсутствие в ИК-спектре полосы поглощения при 1100 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи С—О простых эфиров, свидетельствует о том, что в применяемых нами условиях хлорметилирования не происходит взаимодействия метанола, выделяющегося в реакции, с хлорметильной группой. Кроме того, в этих условиях не происходит окисление хлорметильной группы, наблюдаемое другими авторами на сополимерах стирола с техническим дивинилбензолом [8], о чем свидетельствует отсутствие полосы поглощения при 1700 cm^{-1} , характеризующей валентные колебания С=О карбоксильной группы. Таким образом, показано, что в процессе хлорметилирования первая хлорметильная группа направляется преимущественно в *пара*-положение, а затем образуется трехзамещенное ароматическое соединение.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реагентов
и особо чистых химических
веществ

Поступила в редакцию
21 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Подвязный, Авт. свид. 188665, 1963.
2. Е. В. Егоров, С. Б. Макарова, И. М. Билик, Т. А. Апрова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 558, 1968.
3. С. Б. Макарова, С. И. Безуевская, Е. Г. Тищенко, Е. В. Егоров, Труды ИРЕА, НИИТЭХИМ, 34, 60, 1972.
4. Г. Боэн, А. Гиббонс, Радиоактивный анализ, Атомиздат, 1968.
5. Дж. Торп, М. Уайтли, Практическое руководство по органическому синтезу, ОНТИ, 1937, стр. 59.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
8. Н. Hoffmann, R. Hauptmann, Z. Chem., 9, 232, 1969.

УДК 541.64:547(313.3 + 35):546.844

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ХЛОРИДЫ ТИТАНА И АЛЛИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. А. Захаров, А. В. Трубников, В. К. Дудченко,
Ю. И. Ермаков

Изучение влияния природы металлоорганических катализаторов на активность и стереоспецифичность катализаторов Циглера — Натта позволило сформулировать ряд гипотез [1] о составе активных центров и механизме полимеризации на данных катализитических системах. При этом во многих случаях существенная роль отводится металлоорганическим соединениям непереходных металлов групп I — III периодической системы. Аллильные комплексы переходных металлов как компоненты сложных катализитических систем описаны в работах Долгоплоска и сотр. [2], а также в патентной литературе [3, 4].

В данной работе изучено влияние природы некоторых аллильных соединений переходных металлов на активность и стереоспецифичность TiCl_3 в полимеризации пропилена и получен ряд кинетических данных.

Использовали фиолетовые образцы треххлористого титана, полученного взаимодействием $TiCl_4$ с диэтилалюминийхлоридом при низких температурах, затем прогретые при 250° и имеющие состав $TiCl_3 \cdot 0,2AlCl_3$, $Cr(C_3H_5)_3$, $Zr(C_3H_5)_4$, $Mo(C_3H_5)_4$, $Ni(C_2H_5)_2$, получали по методике [5].

Полимеризацию проводили в стальном автоклаве объемом 250 мл в гептане при интенсивном перемешивании и постоянной температуре и давлении. Порядок ввода реагентов и автоклав был следующим: раствор аллильного комплекса в гептане, гептан, пропилен, $TiCl_3$.

Полипропилен фракционировали в кипящем эфире, а затем в кипящем гептане. Характеристическую вязкость полимера определяли в декалине при 135° . Кристалличность полипропилена α определяли на дифрактометре ДРОН-1 по методике [6].

В таблице приведены данные об активности и свойствах ПП, полученных на комплексных катализаторах, включающих в свой состав $TiCl_3$, в сочетании с различными аллильными соединениями переходных металлов. Здесь же для сопоставления приведены данные, полученные в идентичных услови-

Влияние природы металлоорганического сокатализатора при полимеризации пропилена в присутствии $TiCl_3$
(Давление пропилена 5 atm)

Сокатализатор	T, °C	Me/Ti	Скорость полимеризации г C_3H_6 г $TiCl_3$ ·час	Фракция ПП			
				нерасторимая в кипящем η -гептане		η , дл/г	η , дл/г
				содержание, вес. %	α , %		
$Zr(C_3H_5)_4$	40	1,5	60	88	53	2,0	0,64
$Mo(C_3H_5)_4$	30	0,7	2	86	58	15,7	—
$Cr(C_3H_5)_3$	25	1,65	45	67	49	3,8	0,93
$Ni(C_3H_5)_2$	30	0,9	7	—	—	—	—
$Zr(C_7H_7)_4$	30	1,3	0	—	—	—	—
$Al(C_2H_5)_3$	50	2	160	75	50	—	—
$Al(C_2H_5)_2Cl$	50	2	60	97	63	11,0	0,92

ях на обычных катализаторах Циглера—Натта (с использованием в качестве сокатализаторов $AlEt_3$ и $AlEt_2Cl$). Видно, что в присутствии полиаллильных комплексов хрома, циркония и молибдена с достаточно высокой скоростью протекает процесс стереоспецифической полимеризации ПП. Полипропилен, полученный в присутствии этих сокатализаторов, содержит кристаллическую фракцию, нерасторимую в кипящем η -гептане, причем значение степени кристалличности близко к значению, определяемому для полипропилена, полученного на обычных циглеровских катализаторах в присутствии $AlEt_3$ и $AlEt_2Cl$. Активность катализаторов изменяется в ряду: $Mo(C_3H_5)_4 < Cr(C_3H_5)_3 \simeq Zr(C_3H_5)_4 < Al(Et)_3$. Стереоспецифичность катализаторов, оцениваемая по содержанию кристаллической фракции, нерасторимой в кипящем η -гептане, увеличивается в ряду $Cr(C_3H_5)_3 < AlEt_3 < Mo(C_3H_5)_4 \simeq Zr(C_3H_5)_4$. Таким образом, полученный в присутствии $Zr(C_3H_5)_4$ и $Mo(C_3H_5)_4$ полипропилен имеет более высокое содержание изотактической фракции, чем при использовании $AlEt_3$. Интересно отметить значительные изменения вязкости изотактической фракции при использовании различных металлоорганических сокатализаторов. Характеристическая вязкость ПП, полученного в присутствии $Cr(C_3H_5)_3$ и $Zr(C_3H_5)_4$, значительно ниже чем у ПП, полученного в присутствии $AlEt_3$. В присутствии бис-аллилникеля наблюдается образование жидких продуктов олигомеризации пропилена, твердые продукты не образуются. Тетрабензилцирконий в отличие от тетракисаллилциркония не активирует $TiCl_3$ в полимеризации ПП.

Полученные данные показывают, что для стереоспецифической полимеризации ПП в присутствии хлоридов титана не обязательно участие соединений металлов групп I — III. Активирующее влияние на хлориды титана оказывают самые разнообразные по строению и свойствам металлоорганические соединения, в том числе и переходных металлов. Деталь-

ное кинетическое изучение наиболее активных систем, включающих аллильные соединения циркония и хрома, осложнено их низкой термической стабильностью. Можно отметить следующие полученные нами для катализитической системы $TiCl_3 + Cr(C_3H_5)_3$ кинетические данные. Катализаторы обладают постоянной во времени активностью, которая существенно зависит от структуры $TiCl_3$ и повышается при использовании измененных образцов. Наблюдается первый порядок скорости полимеризации от концентрации мономера и $TiCl_3$. При введении диэтилалюминийхлорида в реакционную среду при полимеризации на катализаторе $TiCl_3 + Zr(C_3H_5)_4$ активность резко понижается.

Следует отметить, что аллильные комплексы переходных металлов могут быть использованы также для получения катализаторов полимеризации олефинов при взаимодействии с $TiCl_4$. Твердый продукт, полученный при взаимодействии $TiCl_4$ с $Cr(C_3H_5)_3$, был активен в полимеризации пропилена без добавления свободных металлоорганических соединений и приводил к образованию ПП с такой же степенью изотактичности, что и при использовании катализатора $TiCl_3 + Cr(C_3H_5)_3$. Использование твердого продукта, полученного при взаимодействии $TiCl_4$ с $Zr(C_3H_5)_4$, при полимеризации пропилена в сочетании с $AlEt_2Cl$ приводит к образованию низкомолекулярного аморфного продукта, практически полностью растворимого в кипящем гексане.

Авторы благодарны И. В. Эмировой и С. И. Махтаруллину за помощь в проведении эксперимента.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Boog, Ir., Macromolec. Rev., 2, 115, 1967.
2. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968.
3. Пат. США 3520826, 1971.
4. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, В. К. Дудченко, Авт. свид. 406398, 1974.
5. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, Angew. Chem. Intern. Edit., 5, 157, 1966.
6. G. Natta, Rend. Accad. Naz. Lincei, 22, 11, 1957.

УДК 541.64:542.943

МИГРАЦИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ХОДЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕРАВНОМЕРНО ИНГИБИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

Н. К. Тюленева, Ю. А. Шляпников

В изделиях, изготовленных из полимерного материала, могут существовать значительные градиенты концентраций антиоксидантов (АО) и других низкомолекулярных добавок и примесей. В работах [1, 2] было показано, что в тех случаях, когда небольшая часть окисляющегося образца лишена ингибитора, диффузия этого ингибитора из оставшейся части подавит начавшийся в ней самоускоряющийся процесс окисления; если же размер части, лишенной ингибитора, превышает некоторую предельную величину (x_1)_{пред}, в этой части создается устойчивая зона быстрой реакции. Выводы из этих работ были подтверждены экспериментально при изучении окисления атактического ПП в присутствии сильных АО — ингибиторов цепной реакции [2—4]. Более сложные системы, содержащие