

личества выделяющихся газовых компонентов и увеличение количества двуокиси углерода, что, очевидно, связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций при более высоких температурах [11].

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что галоид, содержащийся в качестве концевой группы в ПФС, оказывает некоторое стабилизирующее влияние на термическую устойчивость ПФС в инертной среде, в среде кислорода и на воздухе при температурах 300–450°, т. е. в условиях реальной эксплуатации изделий на основе ПФС.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, А. С. Коган, А. С. Ткаченко, В. И. Мисюров, Б. В. Якобсон, Б. С. Глебычев, Авт. свид. 583141, 1977; Бюлл. изобретений 1977, № 45.
2. S. R. Rafikov, V. V. Rode I. V. Zhuravleva, Europ. Polymer J., Suppl., 1969, 395.
3. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, И. В. Батенина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B17, 710, 1975.
4. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 533, 1976.
5. N. C. A. Christopher, J. L. Cotter, G. J. Knight, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 12, 863, 1968.
6. R. T. Hawkins, Macromolecules, 9, 189, 1976.
7. B. Horling, Makromolek. Chem., 178, 2185, 1977.
8. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, Высокомолек. соед., B19, 396, 1977.
9. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A12, 2813, 1975.
10. E. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 1, 3499, 1958.
11. G. F. Ehlers, K. R. Fish, W. R. Powell, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2955, 1969.

УДК 541.64:547.313.2:546.821

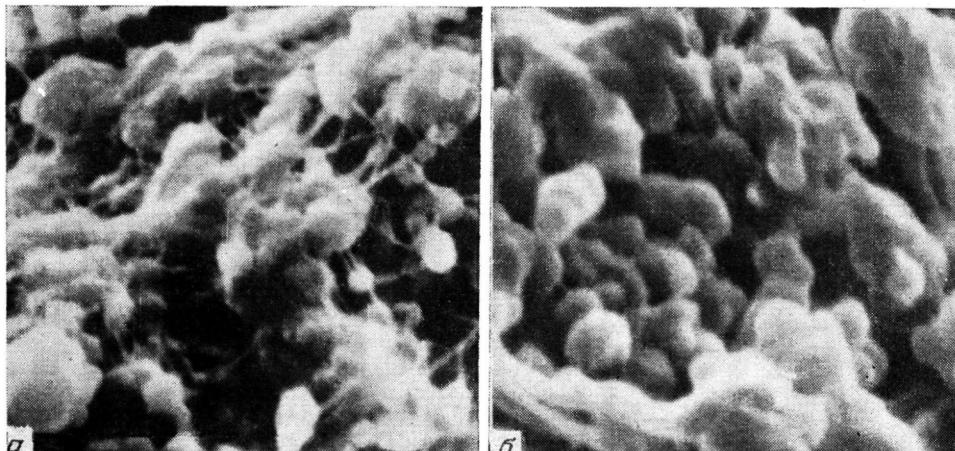
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ГАЛОГЕНИДЫ ТИТАНА — ДИСИЛАЦИКЛОБУТАН

Полетаев В. А., Сергеева М. Б., Зубов Ю. А.,
Селихова В. И., Вдовин В. М.

Известна и хорошо изучена полимеризация этилена под действием катализаторов типа Циглера — Натта [1–3]. Получаемый на этих катализаторах высокомолекулярный ПЭ характеризуется высокой плотностью ($\rho = 0,93\text{--}0,96 \text{ г/см}^3$) и температурой плавления 130–136° [4, 5]. Свойства образующегося полимера и характер протекания процесса полимеризации в значительной степени определяются природой активного центра в катализическом комплексе [1, 3].

Представлялось интересным выяснить влияние нового кремнийорганического сокатализатора (содержащего активированную связь Si—C) на свойства образующегося ПЭ. Катализитические системы, содержащие галогениды металлов IV и V групп и четырехчленные кремнийуглеродные гетероциклы, ранее успешно использовались нами для полимеризации высших α -олефинов [6].

В настоящей работе осуществлена полимеризация этилена в присутствии систем состава $\text{TiCl}_n - (\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ($n = 3, 4$) и изучены свойства полученных образцов ПЭ.



Микрофотографии порошков ПЭ, полученных на катализитических системах: *a* – $TiCl_3 - DСЦБ$; *b* – $TiCl_4 - (C_2H_5)_3Al$

Этилен с чистотой $\sim 99,8\%$ очищали с помощью колонок с молекулярными ситами. 1,1,3,3-Тетраметил-1,3-дисилилклоутан (ДСЦБ), полученный по методу [7] с содержанием основного продукта $\sim 99,7\%$, высушивали путем выдерживания его в вакууме $\sim 10^{-2}$ тор над металлическим натрием, а затем переконденсировали в реакционный сосуд. $TiCl_3$ (α -модификации) и $TiCl_4$ хранили под сухим аргоном. В качестве растворителя использовали сухой хроматографически чистый *n*-гексан. Загрузку компонентов катализитической системы и растворителя осуществляли в токе аргона или в вакууме $\sim 10^{-2}$ тор.

В стальной автоклав емкостью 80 см³ после его предварительного прогрева в вакууме $\sim 10^{-2}$ тор при 200° загружали 0,02 г (0,13·10⁻³ моля) $TiCl_3$, 0,42 г (0,3·10⁻² моля) ДСЦБ и 15 см³ *n*-гексана, после чего смесь выдерживали в течение 10 час. К приготовленной таким образом катализитической системе при встраивании автоклава подавали 4,5 г (0,16 моля) этилена (начальное давление 16 ат). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 час. По окончании опыта удаляли непроеагировавший этилен, а оставшуюся твердую массу после измельчения обрабатывали при нагревании метанолом, содержащим 1–3% соляной кислоты. Полученный полимер экстрагировали кипящим ацетоном, эфиром, гептаном и вакуумировали при 45°/10⁻² тор до постоянной массы. Выход ПЭ составлял более 60% на взятый этилен, $[\eta] = 18$ дл/г. Найдено, %: С 85,86; Н 14,25; зола – следы. Вычислено, % для звена $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: С 85,71; Н 14,29

Аналогичным образом к 0,32 г (0,22·10⁻² моля) ДСЦБ в 15 см³ *n*-гептана в токе сухого аргона добавляли 0,043 г (0,22·10⁻³ моля) $TiCl_4$, и смесь в вакууме $\sim 10^{-2}$ тор выдерживали при 25° в течение 24 час., затем под давлением 30 ат подавали 13,0 г (0,46 моля) этилена. Реакционную массу нагревали при 150° в течение 6 час. После аналогичной обработки получен ПЭ с выходом $\sim 30\%$ на взятый этилен, $[\eta] = 2,5$ дл/г.

Характеристическую вязкость определяли в растворе декалина при 135°. Температуру плавления, теплоту плавления и степень кристалличности (по теплоте плавления) определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 по методике, описанной в работе [8]. Плотность образцов измеряли в градиентных трубах толуол – хлорбензол при 25°. Электронно-микроскопические снимки с порошкообразного ПЭ получены на растровом микроскопе JSM-2.

Комплексные катализаторы на основе галогенидов титана и ДСЦБ активны в полимеризации этилена. Система на основе $TiCl_3$ позволяет проводить полимеризацию уже при комнатной температуре со значительной конверсией мономера. В то же время катализитическая система, содержащая $TiCl_4$, проявляет заметную активность лишь при температурах выше 100°. Следует отметить, что полимеризацию на системе $TiCl_3 - DСЦБ$ можно проводить не только в автоклаве, но и в стеклянном реакторе (избыточное давление 0,5 ат). При этом также получается высокомолекулярный продукт. Образующийся на системе $TiCl_3 - DСЦБ$ полимер имеет $[\eta] = -12 - 18$ дл/г, $\rho = 0,965$ г/см³, степень кристалличности 65% и т. пл. 139–140°, превышающую температуру плавления ПЭ, получаемого на типичных

системах Циглера — Натта [4, 5]. При полимеризации этилена на $TiCl_4$ с ДСЦБ полученный полимер характеризовался также довольно высокой т. пл. ($135-138^\circ$) в сравнении с ПЭ, приготовленным на $TiCl_4$ с $Al(C_2H_5)_3$ (у последнего т. пл. 132° , плотность $0,958 \text{ г/см}^3$ и степень кристалличности 62%). В то же время из сопоставления содержащих ДСЦБ систем на основе $TiCl_4$, или $TiCl_4$, видно, что первая приводит к полимеру с большей величиной характеристической вязкости и т. пл.

Высокую температуру плавления ПЭ, образующегося в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ — ДСЦБ, можно объяснить появлением связей между кристаллическими пластинами, повышающими температуру плавления полимера. Подтверждением этому служат микрофотографии порошков ПЭ (рисунок). Отличительной особенностью структуры образцов ПЭ, полученных на указанном катализаторе (рисунок, а), является наличие большого количества межламелярных тяжей по сравнению с образцом циглеровского ПЭ (рисунок, б). Интересно отметить, что на величину т. пл., а также характеристическую вязкость полученного нами ПЭ существенно не влияет изменение температуры реакции (от 25 до 80°), начальное давление от $0,5$ до 30 ат , соотношение Ti/Si (от $1 : 1$ до $1 : 9$) и время предварительного взаимодействия компонентов катализатора (от $0,1$ до 10 час).

Исходя из имеющихся в литературе данных, можно высказать предположение о типе активного центра для систем $TiCl_4$ — ДСЦБ. Так, известно, что $RTiCl_2$ (R — алкил) представляет собой активное начало гетерогенных катализаторов Циглера — Натта [1, 9]. Мы полагаем, что и в нашем случае, при взаимодействии поверхности $TiCl_4$ с эндоциклической связью Si—C дисилацилобутана образуется координационно-ненасыщенное соединение титана (вероятно, трехвалентное), содержащее связь Ti—C, например $Cl_2TiCH_2Si(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$. На возможность образования такого аддукта указывают результаты нашей работы [10], в которой было показано образование весьма устойчивого продукта присоединения $TiCl_4$ к ДСЦБ формулы $Cl_2TiCH_2Si(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_2Cl^*$.

Отмеченная выше меньшая активность системы на основе $TiCl_4$ сравнительно с трихлортитановой, по-видимому, объясняется высокой стабильностью образующихся в этом случае титанкремнийорганических соединений. Так, $Cl_2TiCH_2Si(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ распадается на катализически активные соединения титана низшей валентности при 100° довольно медленно. Возможно, это и является одной из причин очень низкой скорости полимеризации этилена на однокомпонентной системе — предварительно приготовленном $Cl_2TiCH_2Si(CH_3)_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$. При 115° за 6 час. выход ПЭ здесь составил $\sim 2\%$. При 150° на том же катализаторе и в тех же условиях выход ПЭ $\sim 25\%$.

Авторы выражают благодарность С. Г. Прутченко за микрофотографии с порошкообразного ПЭ и И. М. Толчинскому за предоставление образца ПЭ, полученного на системе $TiCl_4$ — $(C_2H_5)_3Al$.

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

Поступила в редакцию
1 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Мазурек, Полимеризация под действием соединений переходных металлов, «Наука», 1974.
2. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах, «Химия», 1976.
3. З. В. Арзипова, В. М. Заплетняк, А. А. Баулин, С. Я. Хайкин, О. К. Харитонов, В. Л. Максимов, Пласт. массы, 1977, № 9, 38.
4. Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974.
5. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.

* За 20 час. при 100° это соединение распадается лишь на 50%.

6. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. А. Полетаев, М. Б. Сергеева, Высокомолек. соед., *B16*, 329, 1974.
 7. П. Л. Гринберг, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева, 1966.
 8. В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев, Г. В. Белов, Высокомолек. соед., *A19*, 759, 1977.
 9. K. Kühlein, K. Clauss, Makromolek. Chem., *155*, 145, 1972.
 10. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. А. Полетаев, В. И. Свергун, М. Б. Сергеева, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 2861.
-

УДК 541.64:547.316:546(27+74)

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА НА СИСТЕМЕ $\text{NiCl}_2 - \text{NaBH}_4$ В СПИРТАХ

Горькова Н. С., Дьячковский Ф. С., Матковский П. Е.

В процессе полимеризации ацетилена, фенилацетилена, высших алкинов и некоторых гетероатомсодержащих ацетиленов в среде полярных растворителей (вода, спирты, тетрагидрофуран, нитрилы) на катализаторах, состоящих из соединений переходных металлов и натрийборгидрида, образуются частично гидрированные полимеры [1, 2]. С целью получения информации о механизме протекающих при этом реакций нами изучены свойства образующихся при этом продуктов и кинетика выделения водорода в ходе взаимодействия NiCl_2 с NaBH_4 в модельных условиях и в процессе полимеризации.

Выход полимеров при полимеризации фенилацетилена на
системах I и II
(Фенилацетилен — 5,0 мл, растворитель — 10 мл; NiCl_2 — 1,2 ммоль,
 $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$ — 2,0; $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ — 0,24 ммоль, NaBH_4/Ti — 5,0)

Система	T, °C	Растворитель	Время реакции, мин.	Выход полимера, г
I	26	Алиловый спирт	60	0,176
II	26	То же	155	0,15
I	40	Бутандиол	120	0,18
I	60	»	120	0,4654
I	30	Пропиловый спирт	120	0,26
II	30	То же	120	0,1
I	30	»	120	0,2
II	60	Дибутиламин	132	0,2
II	60	»	125	0,23
II	60	»	104	0,1043
II	80	»	120	0,25

В присутствии систем $\text{NiCl}_2 - \text{NaBH}_4$ (I) и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{NaBH}_4$ (II) в среде *n*-пропанола, алилового спирта и бутандиола-1,4 при температурах 20–60° фенилацетилен и ацетилен полимеризуются с невысоким выходом (таблица) в окрашенные или почти бесцветные растворимые в бензole полимеры. Характеристическая вязкость продукта полимеризации фенилацетилена, измеренная в бензole при 25°, достигает 2,0 дл/г.

Полимеры, полученные в присутствии систем I и II в среде спиртов, не проявляют парамагнетизма, что свидетельствует об отсутствии в макромолекулах непрерывной цепи конъюгированных двойных связей. Это существенно отличает их от полимеров фенилацетилена и ацетилена, полученных