

Рис. 2. Построение Хирста, выполненные с использованием данных по D_0 (а) [6] и по $[\eta]$ (б) [7] для изученных фракций ПФБС

боковых групп, по-видимому, сказывается на жесткости макромолекулярной цепи не непосредственно, а путем создания условий, при которых синтез лестничной силоксановой цепи осуществляется с более или менее заметными нарушениями двухтяжевой структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 944.
2. Битовская М. Г., Астапенко Э. П., Бушин С. В., Сказка В. С., Ямщикова В. М., Макарова Н. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2549.
3. Бушин С. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1977. 20 с.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1973. 719 с.
5. Сказка В. С., Ямщикова В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 213.
6. Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
7. Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 8, p. 1506.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию
9.XI.1984

УДК 541.64:546.821:547.538.141

АЛКИЛАЛЮМИНИЙМАГНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

*Антипова А. М., Гапоник Л. В., Свиридов С. В.,
Мардыкин В. Н.*

В настоящее время интенсивно изучают влияние соединений магния на эффективность комплексных металлоорганических катализаторов полимеризации α -олефинов [1]. Особый интерес в этом плане представляют системы, содержащие в качестве металлоорганической компоненты растворимые алкилалюминиймагниевые соединения, образующие высокостереоспецифические катализитические системы [2]. Как правило, опублико-

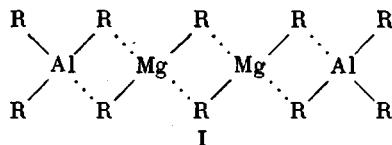
ванные работы посвящены изучению влияния соединений магния на полимеризацию и практически отсутствуют сведения о характере взаимодействия компонентов в дополимеризационный период, в ходе которого образуется активное в стереоспецифической полимеризации соединение трехвалентного титана.

Цель данной работы — изучение влияния длины алкильного радикала и содержания диалкилмагния в металлоорганической компоненте на восстановление $TiCl_4$ (в модельных условиях), а также на катализитическую активность указанных систем в стереоспецифической полимеризации стирола. В отличие от известных работ в настоящем исследовании использованы растворимые в углеводородах алкилалюминиймагниевые соединения регулируемого состава, синтезированные авторами [3]. В первую очередь изучена зависимость степени восстановления $TiCl_4$ от длины алкильного радикала алкилалюминиймагниевого соединения при определенном содержании MgR_2 . С увеличением длины алкильного радикала в AlR_3 наблюдается закономерное падение степени восстановления Ti^{4+} [4] (рис. 1, прямая 1). Такой эффект, очевидно, связан со стерическими затруднениями в процессе алкилирования соли переходного металла, предшествующем акту восстановления. Замена части AlR_3 (10 и 40%) магнийорганическим соединением значительно повышает степень восстановления $TiCl_4$ и как бы нивелирует различия, связанные с длиной алкильного радикала (рис. 1, прямая 2).

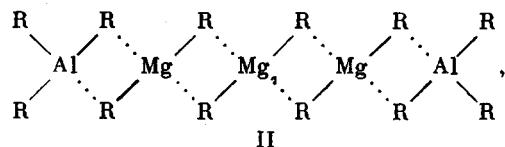
Для амильных, гексильных, гептильных и октильных производных состава $AlR_3 \cdot \frac{1}{n} MgR_2$ ($n=0,1-20$) получена зависимость степени вос-

становления Ti^{4+} от содержания диалкилмагния в металлоорганической компоненте. Для всех указанных металлоорганических соединений наблюдается практически идентичная зависимость (рис. 2). Кривая имеет два максимума в области, соответствующей 15–25 и 55–65 мол. % диалкилмагния. Эффект, по-видимому, связан с комплексообразованием в системе и с различной алкилирующей способностью образующихся алкилалюминиймагниевых комплексов. Первый максимум может быть обусловлен наличием растворимого в углеводородах комплексного металлоорганического соединения ($n=4-6$), существующего в сложном ассоциированном состоянии, в котором достаточно легко реализуется обмен радикалами [5]. Алкилирующая способность данного комплекса выше, чем эквивалентного количества AlR_3 , за счет участия в этом процессе двух радикалов от MgR_2 , тогда как в случае AlR_3 , в принятых условиях участвует только один алкильный радикал [6].

С учетом большей способности к ассоциации MgR_2 по сравнению с AlR_3 металлоорганическую компоненту при эквимольном составе можно представить в виде комплекса



Результат по восстановлению $TiCl_4$ данным комплексом (55%) близок к теоретическому (60%). При отношении $Mg : Al = 3 : 2$ возможно существование комплекса



ответственного за второй максимум на кривой. Уменьшение степени восстановления Ti^{4+} при дальнейшем увеличении содержания MgR_2 обусловлено не только комплексообразованием, сколько причинами диффузионного характера, так как растворы алкилалюминиймагниевых соединений в углеводородах при высоком содержании MgR_2 метастабильны и обладают повышенной вязкостью [5]. Таким образом, присутствие MgR_2 в металлоорганической компоненте приводит к значительному повышению ее восстановительной активности, однако последняя имеет сложную зависимость от состава комплекса.

Представляло интерес сопоставить катализическую активность систем на основе $TiCl_4$ и алкилалюминиймагниевых соединений в зависимости от

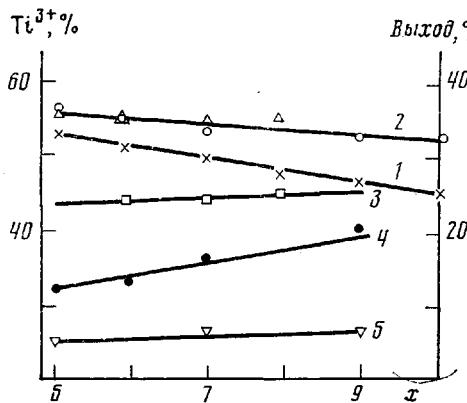


Рис. 1

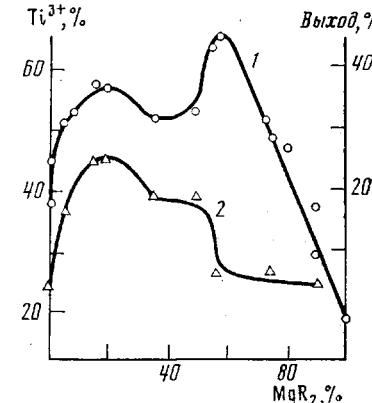


Рис. 2

Рис. 1. Влияние длины алкильного радикала в металлоорганической компоненте на степень восстановления $TiCl_4$ (1, 2) и выход изотактического ПС (3–5). Количество $MgR_2, \%$: 1 – 0, 2 – 10 и 40, 3 – 20, 4 – 10, 5 – 60. x – количество атомов С в алкильном радикале

Рис. 2. Влияние содержания MgR_2 в металлоорганической компоненте на степень восстановления $TiCl_4$ (1) и выход изотактического ПС (2)

длины алкильного радикала и содержания MgR_2 . Природа алкильного радикала, как и в случае восстановления Ti^{4+} , мало сказывается на выходе стереорегулярного ПС (рис. 1, прямые 3–5). В области содержания диалкилмагния от 0–50 мол. % наблюдается корреляция между полимеризационной и восстановительной активностью алкилалюминиймагниевых соединений в зависимости от содержания MgR_2 (рис. 2), что связано, с одной стороны, с увеличением числа потенциально активных центров стереоспецифической полимеризации за счет внедрения образующегося дихлорида магния в кристаллическую решетку треххлористого титана ($\beta\text{-}TiCl_3$).

С другой стороны, диалкилмагний, входя в состав активных комплексов и влияя на электронные характеристики титан-углеродной связи [1], по которой происходит внедрение мономера, также может приводить к увеличению реакционной способности центров полимеризации и снижению скорости дезактивации системы [7]. Последнее подтверждается образованием изотактического ПС с ММ порядка нескольких миллионов. При увеличении содержания магниевой компоненты выше оптимального выход изотактического ПС понижается и в дальнейшем не зависит от состава (рис. 2, кривая 2). Отсутствие корреляции между восстановительной и катализической активностями при избытке MgR_2 обусловлено дефицитом алюминийорганического соединения, необходимого для образования стереоспецифических центров полимеризации. Однако образующиеся в этих условиях активные центры тем не менее являются высокостереоспецифическими и долгоживущими. Полученный результат подтверждает

концепцию биметаллического активного центра и не согласуется с представлениями о монометаллическом активном центре стереоспецифической полимеризации.

Таким образом, использование высших алкилалюминиймагниевых соединений в качестве металлоорганической компоненты циглеровского катализатора приводит к значительному повышению выхода стереорегулярного ПС по сравнению с безмагниевыми системами. Указанный эффект не зависит от длины алкильного радикала и проявляется вплоть до содержания MgR_2 в металлоорганической компоненте до 50%; при большем содержании диалкилмагния система, оставаясь высокостереоспецифической, теряет активность.

Синтез алкилалюминиймагниевых соединений регулируемого состава описан в работе [3]. Восстановление $TiCl_4$ металлоорганическим соединением проводили в течение 20 мин при 290 К, при мольном отношении металлоорганическая компонента : $TiCl_4=0,44$, $[TiCl_4]=0,1$ моль/л и порядке введения компонентов $TiCl_4$ – *n*-гептан – металлоорганическая компонента; количество трехвалентного титана определяли обратным титрованием железоаммонийными квасцами с роданидом аммония. Каталитический комплекс для полимеризации стирола получали смешением $TiCl_4$ и металлоорганической компоненты (металлоорганическая компонента : $TiCl_4=3$, [стирол] = 1,7 моль/л, $[TiCl_4]=0,02$ моль/л) при комнатной температуре; полимеризацию проводили в течение $14,4 \cdot 10^3$ с при 340 К с перемешиванием магнитной мешалкой. Фракционирование полимера описано в работе [2], очистка и характеристики $TiCl_4$ и *n*-гептана – в работе [4]. Стирол очищали обычными методами с последующей осушкой CaH_2 и перегонкой в вакууме (т. кип. 312 К/2 кПа; n_D^{293} 1,5466).

ЛИТЕРАТУРА

1. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1654.
2. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 52.
3. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Гапоник П. Н. А. с. 691455 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1979, № 38, с. 78.
4. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В., Листратова Г. В. Вестник БГУ. Сер. II, 1978, № 2, с. 14.
5. Malpass D., Fannin L. J. Organometal. Chem., 1975, v. 93, № 1, p. 1.
6. Чирков Н. М., Матковский Л. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 79.
7. Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Г. Я., Максимов В. Л., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 181.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем Белорусского
государственного университета им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
14.XI.1981

УДК 541.64:547.759.32

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ 9-АЛКЕНИЛКАРБАЗОЛОВ В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Филимонов В. Д., Шведов С. П., Максютин Ю. К.,
Иллова Н. Я.

Хорошо известно, что 9-винилкарбазол (ВК) – один из самых активных мономеров в катионной полимеризации [1]. Наличие одной β -метильной группы при связи C=C ВК приводит к резкому снижению реакционности *транс*- и *цис*-9-пропенилкарбазолов (ПК) в катионной сополимеризации с винилбутиловым эфиrom [2, 3]. Кроме того, *транс*-ПК в катионной гомополимеризации образует преимущественно димерный продукт