

Академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС, Е. И. ТИНЯКОВА, Н. Н. СТЕФАНОВСКАЯ,
И. Ф. ГАВРИЛЕНКО, В. Л. СОКОЛОВА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ РОСТА ЦЕПИ В ЦИС- И ТРАНС-РЕГУЛИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

В проведенных ранее исследованиях при рассмотрении вопроса о механизме стереорегулирования при полимеризации диенов отмечалась возможная роль анти-син-(цис-транс)-изомеризации активного центра растущей полимерной цепи (¹, ²).

Согласно этим представлениям, сопряженный диен в стадии координации с переходным металлом выступает как бидентатный лиганд, и первичное присоединение его по связи углерод — металл в активном центре всегда приводит к анти-конфигурации звена. Соотношение между цис- и транс-звеньями в цепи полимера определяется отношением скоростей роста цепи и анти-син-изомеризации активного центра. На примере каталитических систем $R_3Al-TiJ_2Cl_2$, $R_2AlCl-CoCl_2$ и $\pi-RNiCl-Ni(OCOCCl_3)_2$ было подтверждено, что снижение концентрации мономера, сопровождающееся соответствующим уменьшением скорости роста цепи, приводит к значительному увеличению содержания транс-звеньев (², ³).

Проведенные ранее исследования показали также, что на одном и том же переходном металле, в зависимости от природы окружающих его лигандов, могут быть реализованы все возможные микроструктуры с высокой избирательностью действия. Исходя из предложенной схемы стереорегулирования, можно было ожидать, что на одном и том же металле цис-стереорегулирующие системы, как правило, должны характеризоваться значительно более высокой скоростью роста цепи, чем транс-стереорегулирующие.

В настоящей статье сопоставлены относительные скорости роста цепи в цис- и транс-регулирующих системах на основе металлоорганических соединений хрома, титана и никеля.

Известно, что полимеризация диенов под влиянием металлоорганического активного центра $R_2Cr-O-Si\angle$, возникающего при взаимодействии $\pi-R_3Cr$ с гидроксильными группами прокаленного алюмосиликата или силикагеля, протекает по механизму «живых» цепей и приводит к образованию транс-полимеров бутадиена и изопрена (⁴). В процессе полимеризации на каждом атоме хрома растут две полимерные цепи. Молекулярный вес полимеров (M_v) в данной системе определяется уравнением

$$M_v = m/2n, \quad (1)$$

где m — количество запolyмеризовавшегося мономера, г/л, а n — концентрация исходного хроморганического соединения, мол/л. Металлоорганический активный центр, возникающий при взаимодействии $\pi-R_3Cr$ с прокаленной окисью алюминия, является катализатором для формирования цис-звеньев при полимеризации изопрена и бутадиена. Характерной особенностью этой системы является участие в полимеризации малого количества активных центров и образование очень высокомолекулярных продуктов при малой глубине превращения мономера, обусловленное высокой скоростью роста цепи (табл. 1).

Сопоставление молекулярных весов при малой глубине конверсии отражает отношение скоростей роста цепи в указанных хромовых системах.

Таблица 1

Молекулярный вес и микроструктура полиизопрена $[C_5H_8]=2,5$ мол/л;
растворитель — гексан; $[Cr]=0,06$ мол. % к $[C_5H_8]$ для носителя Al_2O_3
и 0,03 мол. % в случае силикагеля; температура полимеризации 25°

Каталитическая система	Выход полим., %	Содержание звеньев, %				$[\eta]$	Молекулярный вес
		1,4-цис	1,4-транс	1,2	3,4		
$\pi-RCr \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Al_2O_3$	0,45	92,0	0	0	8,0	3,7	590 000
	0,35	90,0	0	0	10,0	3,8	620 000
$\begin{array}{c} R \\ R \end{array} Cr-O \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Si$	5,0	0	95,0	0	5,0	—	5000
	1,0	0	95,0	0	5,0	—	1000 *

* Рассчитано по уравнению (1).

Таблица 2

Сопоставление скоростей роста цепи в цис- и транс-стереорегулирующих системах

Каталитическая система	Мономер	Содержание звеньев, %				v_a/v_b
		1,4-цис	1,4-транс	1,2	3,4	
1а. $R-Cr \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Al_2O_3$	Изопрен	95,0	0	0	5,0	$\sim 10^3$
1б. $\begin{array}{c} R \\ R \end{array} Cr-O \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Si$	»	0	95,0	0	5,0	
2а. $\pi-RNiCl(CCl_3COO)_2Ni$	Бутадиен	97,0	0	3,0	—	$7,8 \cdot 10^2$ ($\alpha=0,01$) $7,8 \cdot 10$ ($\alpha=0,1$)
2б. $(RNiJ)_2$ $v=k[Ni]^{2,0,5}$	»	0	95,0	5,0	—	
3а. $(C_6H_5CH_2)_3TiJ$ $v=k[Ti]^{0,5}$	Бутадиен	95,0	2,0	3,0	—	$7,4 \cdot 10^3$ ($\alpha=0,01$) $7,4 \cdot 10^2$ ($\alpha=0,1$)
3б. $(C_6H_5CH_2)_4Ti$	»	20,0	20,0	60,0	—	

В табл. 2 приводятся отношения скоростей роста цепи в цис- и транс-регулирующих системах (v_a/v_b) на основе металлоорганических соединений хрома, никеля и титана.

Для расчета значений v_a/v_b в случае Ni и Ti были использованы кинетические данные, опубликованные в работах (5-7). Скорость полимеризации в случае систем 2б и 3а пропорциональна концентрации переходного металла в степени 0,5. Для указанных систем приводятся соотношения v_a/v_b , исходя из возможного содержания мономерных активных центров 1% ($\alpha=0,01$) и 10% ($\alpha=0,1$) от общего количества катализатора. Для системы 2а было установлено, что в ней реализуется около 10% активных центров от исходного никеля, так как в ходе комплексообразования с акцептором разрушается около 90% металлоорганического соединения (6).

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что обращение стереоспецифичности действия системы из цис- и транс-совпадает с резким сниже-

нием скорости роста цепи. Любые факторы, приводящие к «застреванию» концевого звена растущей цепи в активном центре, сопровождаются увеличением доли реакции анти-син-изомеризации и соответственно содержания транс-звеньев. Подобным образом действуют электронодонорные соединения (эфиры, сульфиды, амины), координирующиеся с переходным металлом и увеличивающие продолжительность «жизни» концевого звена. Естественно, что скорость изомеризации концевого звена может в значительной мере зависеть от природы лигандов. В частности, алюмосиликат и силикагель могут играть роль компонентов, существенно повышающих скорость изомеризации.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968. ² Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, т. 205, 387 (1972). ³ К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, ДАН, т. 215, 1380 (1974). ⁴ В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская и др., Высокомолек. соед., т. Б12, 566 (1970); ДАН, т. 211, 862 (1973). ⁵ И. Ш. Гузман, О. К. Шараев и др., Высокомолек. соед., т. А17, 1932 (1974). ⁶ Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, ДАН, т. 183, 591 (1968). ⁷ А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич и др., ДАН, т. 175, 859 (1967).