

АЙЛИ КОГЕРМАН, Х. МАРТИНСОН

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА С АЛЮМИНИЙАЛКИЛАМИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ \*

### 2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА КОМПЛЕКСАХ БИС-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТИТАНДИХЛОРИДА С АЛЮМИНИЙАЛКИЛАМИ

Растворимые в углеводородах комплексы бис-циклопентадиенилтитандихлорида с алюминийалкилами являются относительно малоактивными катализаторами стереоспецифической полимеризации этилена [1, 2]. Известно, что катализаторы стереоспецифической полимеризации  $\alpha$ -олефинов должны быть сильными комплексообразователями. Для полимеризации мономеров, содержащих функциональные группы, это не является необходимым условием, так как благодаря наличию заместителей плотность электронов у двойной связи увеличена и склонность самого мономера к образованию комплексов больше. В этом случае наличие твердой поверхности не является необходимой предпосылкой образования полимеров с регулярной структурой.

При полимеризации виниловых мономеров с функциональными группами на циглеровских комплексах, с одной стороны, возможно взаимодействие функциональных групп мономеров с металлоорганическими катализаторами, с другой стороны, полярные мономеры образуют с катализатором слишком сильные переходные комплексы и катализатор быстро «отравляется». Можно предполагать, что для данной группы мономеров понижение активности катализатора уменьшает возможность взаимодействия и способствует образованию полимеров преимущественно с регулярной структурой.

Для снижения активности циглеровских катализаторов используется несколько приемов: замена соединения переходного металла на менее реакционноспособные соединения (напр.,  $TiCl_4$  на  $Ti(OR)_4$  или  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ), снижение восстановительной способности металлалкилов, снижение температуры полимеризации и т. д.

Исходя из этого можно было предположить, что электронодефицитные комплексы  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с алюминийалкилами или алкилгалогенидами могут оказаться подходящими катализаторами полимеризации виниловых мономеров с функциональными группами.

Возможности использования указанных катализаторов при полимеризации виниловых мономеров, содержащих различные функциональные группы, исследованы очень мало. Натта и др. [3] показали, что растворимые в углеводородах титан- и алюминий соединения, а также комплексы  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  и  $(C_5H_5)_2VCl_2$  с различными алюминийалкилами при низких температурах являются катализаторами стереоспецифической полимеризации винилизобутилового и винилизопропилового эфиров. В некоторых случаях в их присутствии образуются кристаллические продукты с выходом до 97%.

Результаты исследований полимеризации стирола [4, 5] на комплексах  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с алюминийалкилами противоречивы, а полимеризация акрилатов, диенов и акрилонитрила на растворимых комплексных катализаторах нигде не рассматривается.

Целью данной работы было установить и определить условия полимеризации различных виниловых мономеров на комплексах  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с  $R_3Al$  и  $R_2AlCl$ .

\* Работа проводилась под руководством чл.-корр. АН ЭССР О. Киррета.

### Экспериментальная часть

Подготовку растворителей и компонентов катализатора проводили по методике, описанной в [6].

Все мономеры подвергали тщательной очистке и высушивали. Непосредственно перед использованием их перегоняли в колонках в токе аргона с металлическим натрием (изопрен, *n*-бутилвиниловый эфир) или с CaH<sub>2</sub> (стирол, винилацетат, акрилонитрил, метакролеин, *n*-бутил-акрилат, метилметакрилат). Чистоту мономеров проверяли газохроматографически, по рефракции и удельному весу.

Полимеризацию проводили в ампулах, заполненных сухим аргоном. В ампулу загружали 0,02 ммоль (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (т. пл. 287—289°C), 20 мл растворителя, 0,08—0,25 ммоль алюминийалкила и 2 мл мономера. Ампулу запаивали и термостатировали.

Катализатор разлагали добавлением в полимеризационную смесь метилового спирта. Полимер промывали и высушивали в вакуумном шкафу.

Молярное соотношение Ti:Al варьировали в пределах от 1:4 до 1:12,5, температуру полимеризации — от —78 до +50°.

Для полимеров определяли температуру плавления, удельную вязкость, элементарный состав и снимали рентгенограммы.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первой серии опытов была изучена возможность полимеризации десяти мономеров: *n*-бутилвинилового эфира, метилметакрилата, бутил-акрилата, винилацетата, акрилонитрила, метакролеина, хлористого винила, стирола, изопрена и циклопентадиена на комплексах (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> + R<sub>3</sub>Al или R<sub>2</sub>AlCl.

Так как конечной целью данной работы является синтез новых сополимеров на базе перечисленных мономеров, то мы проводили опыты по гомополимеризации при более или менее сравнимых условиях и не пытались при этом установить оптимальные условия полимеризации для каждого мономера в отдельности.

Результаты предварительных опытов приведены в табл. 1.

Как показывают данные этой таблицы, полимеризация виниловых мономеров, содержащих эфирные и сложноэфирные связи, проходит хорошо, с образованием кристаллических мономеров.

Полярные мономеры (акрилонитрил, хлористый винил, метакролеин) не полимеризуются на комплексах (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> + R<sub>3</sub>Al или R<sub>2</sub>AlCl. Под действием этих мономеров каталитический комплекс разлагается. По-видимому, мономеры, взаимодействуя с катализаторами, образуют комплекс с алюминиевым компонентом. Некоторым доказательством этого явления служит то обстоятельство, что в растворе тетрагидрофурана (комплексообразователь) проходит полимеризация акрилонитрила, хотя и с низким выходом.

Результаты опытов с диенами и стиролом являются весьма приближенными и чисто качественными. Поскольку скорость полимеризации диенов, их структура и молекулярный вес образующихся полимеров очень сильно зависят как от соотношения компонентов катализатора, так и от других факторов (температура, характер растворителя, наличие микропримесей), то реакции их полимеризации требуют дальнейшего, более подробного изучения.

Таблица 1

Полимеризация различных виниловых мономеров на комплексах, содержащих  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (поисковые опыты)

Мономер	Al-компонент катализатора	Растворитель	Температура, °C	Протекало ли полимеризация	Структура полимеров	Выход полимера, %
n-Бутилвиниловый эфир	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	-78	Нет		—
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Дихлорэтан	-30	..		—
	То же	Толуол	-78	Да	Кристаллический	85
Метилметакрилат	$(C_2H_5)_3Al$	Дихлорэтан	-30	..	Аморфный	65
		Толуол	+20	Да	Кристаллический	21
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Дихлорэтан	+20	..	Кристаллический	30
Бутилакрилат	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	+20	..	То же	—
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Тetraгидрофуран	+78	..		—
Винилацетат	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	-78	Нет		—
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Дихлорэтан	+20	Да	Кристаллический	5
Метакролеин	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	-78	Нет		—
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Дихлорэтан	+20	..		—
Хлористый винил	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	+20	..		—
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Дихлорэтан	+20	.. (разложение)		—
Акрилонитрил	$(C_2H_5)_3Al$	Без растворителя	+20	.. (разложение)		—
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Толуол	+20	Нет		—
	То же	Tetraгидрофуран	-78	Да	Не определялась	2-4
Стирол	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	+20	..	Аморфный	10-20
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	..	-78	..	..	—
Изопрен	$(C_2H_5)_3Al$	..	+20	..	Каучук	30-60
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Дихлорэтан	+20	..		—
Циклопентадиен	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	+20	Нет	Нерастворимый	—
	То же	Дихлорэтан	+20	Да		
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Толуол	+20	..	Каучукоподобная масса	90-100

### Полимеризация n-бутилвинилового эфира

Опыты по полимеризации n-бутилвинилового эфира были проведены на комплексах  $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (C_2H_5)_3Al$  и  $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (iC_4H_9)_2AlCl$  в дихлорэтане и толуоле в широком диапазоне температур (от -78 до +20°) и при различных молярных соотношениях Ti и Al (1:1; 1:6 и 1:12,5).  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  и  $(C_2H_5)_3Al$ , взятые в отдельности, как и в работе Натта, с винилизобутиловым и изопропиловым эфирами ни при каких условиях не вызывали полимеризации.

$(iC_4H_9)_2AlCl$  инициирует полимеризацию n-бутилвинилового эфира, причем в дихлорэтане при температуре -30° и выше образуются аморфные полимеры, в толуоле при температуре -78° получается кристаллический полимер с выходом до 55% от веса полимера.

На комплексе  $(C_2H_5)_3Al$  с  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  полимеризация при выбранных нами условиях, не шла.

Комплексы  $(iC_4H_9)_2AlCl$  с  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  в толуоле при низких температурах являются хорошими катализаторами полимеризации n-бутилвинилового эфира. При -78° были получены кристаллические полимеры

Таблица 2

**Полимеризация *n*-бутилвинилового эфира на комплексах  $(C_5H_5)_2TiCl_2$   
с алюминийалкилами**

Катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход полимера, % от веса мономера	Удельная вязкость	Структура полимера	Примечания
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	Толуол	-78	24	Нет	—		
$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	-78	24	..	—		
То же	Дихлорэтан	-30	24	..	—		
$(iC_4H_9)_2AlCl$	Толуол	-78	8	55	0,24	Кристаллический	
То же	Дихлорэтан	-30	8	60	0,15	Аморфный	Жидкое масло
$(C_2H_5)_3Al + (C_5H_5)_2TiCl_2$	Толуол	-78	24	Нет	—		
То же	Дихлорэтан	-30	24	..	—		
$(iC_4H_9)_2AlCl + (C_5H_5)_2TiCl_2$	Толуол	-78	8	90	0,35	Кристаллический	
То же	..	-78	0,5	70	0,30		
.. ..	..	-10	8	60	0,10	Аморфный	Жидкий
.. ..	..	+20	8	60	—	..	..
.. ..	Дихлорэтан	-30	8	65	0,12	..	..

(определялись по рентгенограммам) с выходом 85—90%, удельной вязкостью (в толуоле при 20°) в пределах 0,30 ÷ 0,35. Полимеры не растворяются в кипящем ацетоне.

Результаты опытов обобщены в табл. 2.

### Полимеризация акрилатов

Полимеризацию метилметакрилата изучали на катализаторах  $(C_2H_5)_3Al + (C_5H_5)_2TiCl_2$  и  $(iC_4H_9)_2AlCl + (C_5H_5)_2TiCl_2$  в толуоле, дихлорэтане и тетрагидрофуране при соотношении Ti и Al 1 : 12,5 и при температурах от -78 до +50°.  $(C_2H_5)_3Al$  и  $(iC_4H_9)_2AlCl$ , взятые в отдельности, вызывали полимеризацию акрилатов, однако выходы полимеров были относительно низкие и поэтому полученные полимеры не исследовались.

На комплексах  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с алюминийалкилами скорость полимеризации была очень мала при низких температурах, с повышением температуры она достигала максимума при +20°, а при более высоких температурах (до +50°) активность полимеризации резко падала.

Полученные полимеры являются высококристаллическими (по рентгенограммам) и дают хорошие пленки. Выходы кристаллических полимеров относительно высокие и достигают 20—30% от веса мономера.

Результаты опытов полимеризации метилметакрилата обобщены в табл. 3.

Бутилакрилат ведет себя в опытах полимеризации аналогично метилметакрилату. Данные, полученные при полимеризации бутилакрилата, приведены в табл. 4.

При полимеризации винилацетата на комплексах  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с  $(C_2H_5)_3Al$  образовалось лишь незначительное количество полимера (до 1%). Полученный полимер подробно не исследовался.

На комплексе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (iC_4H_9)_2AlCl$  образовался кристаллический поливинилацетат с выходом до 15%, из которого были получены хорошие пленки.

Таблица 3

Полимеризация метилметакрилата на комплексах  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с алюминийалкилами  
(продолжительность реакции 48 часов)

Катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Выход полимера, % от веса мономера	Удельная вязкость	Структура полимера	Примечания
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	Толуол	+20	Нет	—		
$(C_2H_5)_3Al$	..	-78	Следы	—		
То же	Дихлорэтан	+10	6	—		
$(iC_4H_9)_2AlCl$	Толуол	-78	Следы	—		
То же	..	-20	5	—		
$(C_2H_5)_3Al + (C_5H_5)_2TiCl_2$	..	-78	3	—		
То же	..	+20	21	0,38	Кристаллический	Т. пл. 235°
.. ..	..	+50	Нет	—		
.. ..	Дихлорэтан	-20	3	—		
.. ..	..	+20	32	0,41	То же	Т. пл. 240°
.. ..	..	+50	Нет	—		
.. ..	Тетрагидрофуран	-40	1	—		
.. ..	..	+20	23	0,301	.. ..	Т. пл. 242°
$(iC_4H_9)_2AlCl + (C_5H_5)_2TiCl_2$	Толуол	-78	3	—		
То же	..	+20	15	0,35	.. ..	Т. пл. 238°
$(iC_4H_9)_2AlCl + (C_5H_5)_2TiCl_2$	Дихлорэтан	-20	4	—		
То же	..	+20	11	0,38	.. ..	Т. пл. 243°
.. ..	Тетрагидрофуран	-40	1	—		
.. ..	..	+20	5	—		

Таблица 4

Полимеризация бутилакрилата на комплексах  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с алюминийалкилами  
(продолжительность реакции 48 часов)

Катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Выход полимера, % от веса мономера	Удельная вязкость	Структура полимера
$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	-78	2,5	—	
$(iC_4H_9)_2AlCl$	..	-78	3,0	—	
$(C_2H_5)_3Al + (C_5H_5)_2TiCl_2$	..	-78	8,0	0,412	Кристаллический
То же	..	+20	23,0	0,317	То же
.. ..	..	+50	—	—	.. ..
.. ..	Дихлорэтан	-20	3,0	—	.. ..
.. ..	..	+20	18,0	0,35	.. ..
$(iC_4H_9)_2AlCl + (C_5H_5)_2TiCl_2$	Толуол	-78	2,5	—	
То же	..	+20	2,5	—	
.. ..	Дихлорэтан	-20	3,5	—	
.. ..	..	+20	5,9	—	

### Выводы

1. Изучены возможности стереорегулярной полимеризации на комплексах  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с алюминийалкилами ряда виниловых мономеров, содержащих различные функциональные группы.

2. Установлено, что комплексы  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с алюминийалкилами являются катализаторами стереоспецифической полимеризации мономеров, содержащих эфирные или сложноэфирные группировки (виниловые эфиры, акрилаты, винилацетат).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G., Giannini U., Mazzanti G., Pino P., *Angew. Chem.*, **69**, 686 (1957).
2. Breslow D. S., Newburg N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957).
3. Natta G., Dall' Asta G., Mazzanti G., Giannini U., Cesca S., *Angew. Chem.*, **71**, 205 (1959).
4. Overberger C. G., Diachkovsky F. S., *J. Polym. Sci., A* **2**, 4113 (1964).
5. Allen P. E. M., Jarovitzky P. A., Obaid R. M. S., *Makromol. Chem.*, **80**, 54 (1964).
6. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., *Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук*, **12**, № 3, 295 (1963).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
15/IV 1968

AILI KOGERMAN, H. MARTINSON

## 2. DITSÜKLOPENTADIENUÜLTITAANDIKLORHIDI JA ALUMIINIUMALKÜÜLIDE KOMPLEKSIDE KASUTAMISE VÕIMALUSTEST VINÜÜLMONOMEERIDE POLÜMERISATSIOONIL

Uuriti  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  ja alumiiniumalküülide komplekside katalüütilist toimet akrüül-nitriili, akrülaatide, *n*-butüülvinüüleetri, metakroleini ja vinüülatsetaadi polümerisatsioonil. Näidati, et need kompleksid on akrülaatide ja *n*-butüülvinüüleetri polümerisatsioonil katalüsaatoriteks. Enamikul juhtudel saadakse kristallilised polümeerid.

AILI KOGERMAN, H. MARTINSON

## 2. POLYMERIZATION OF DIFFERENT VINYL MONOMERS ON COMPLEXES OF BIS-CYCLOPENTADIENYL TITAN DICHLORIDE AND ALUMINIUM ALKYL

The possibility of using the complexes of bis-cyclopentadienyl titan dichloride with aluminium alkyls as catalysts in the polymerization of acrylonitrile, acrylates, *n*-butylvinyl ether, methacrolein, vinyl acetate was examined. It has been shown that these complexes are polymerization catalysts for acrylates and *n*-butylvinyl ether. Crystalline polymers are formed in most cases.