

АЙЛИ КОГЕРМАН, Х. МАРТИНСОН

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

### 3. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТИТАНОКСИХЛОРИДА С АЛЮМИНИЙАЛКИЛАМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Растворимые в углеводородах комплексы циклопентадиенилтитаноксихлорида с алюминийалкилами являются слабыми катализаторами полимеризации этилена [1]. Родственные системы, содержащие  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ , являются катализаторами полимеризации виниловых мономеров с эфирными или сложноэфирными группировками. Под действием указанных комплексов образуются кристаллические полимеры.

Известно, что комплексы, содержащие соединения со связями  $Ti-O-$ , являются катализаторами стереоспецифической полимеризации виниловых эфиров, стирола и метилметакрилата.

Сведений об использовании комплексов  $C_5H_5TiOCl$  с алюминийалкилами в качестве катализаторов полимеризации виниловых мономеров в литературе нет.

Целью данной работы было выявить возможности использования указанных комплексов при стереоспецифической полимеризации различных виниловых мономеров с функциональными группами.

### Экспериментальная часть

$C_5H_5TiOCl$  был синтезирован и очищен по методике, описанной в [1]. Подготовка мономеров, растворителей, компонентов катализатора, а также методика проведения полимеризации и идентификации продуктов описаны в [2].

Опыты проводились при температурах от  $-78$  до  $+20^\circ C$ . В качестве растворителей использовались толуол, дихлорэтан и тетрагидрофуран. Молярное соотношение компонентов катализатора  $Ti$  и  $Al$  1 : 12,5.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты опытов полимеризации *n*-бутилвинилового эфира, метилметакрилата, бутилакрилата, винилацетата, акрилонитрила и метакролеина обобщены в табл. 1. Опыты были проведены с комплексами  $C_5H_5TiOCl + (C_2H_5)_3Al$  и  $C_5H_5TiOCl + (iC_4H_9)_2AlCl$  при  $-78$  и  $+20^\circ$  в толуоле. Продолжительность опытов — двое суток.

Предварительные опыты преследовали цель установить факт полимеризации перечисленных мономеров на используемых катализаторах и приблизительные условия, в которых полимеризация протекает с наилучшим выходом и с образованием кристаллических продуктов. Кристаллическость полимера была определена по рентгеновским спектрам.

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



Таблица 1

Полимеризация различных виниловых мономеров на комплексах, содержащих  $C_5H_5TiOCl$ 

Мономер	Алюминиевый компонент катализатора	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Протекала ли полимеризация	Структура полимера
<i>n</i> -Бутилвиниловый эфир	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	-78	Нет	
			-10	..	
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	..	-78	Да	Кристаллический
			-10	..	Аморфный
Метилметакрилат	$(C_2H_5)_3Al$	..	-78	Следы	Кристаллический
			+20	Да	
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	..	-78	Следы	
			+28	Да	
Бутилакрилат	$(C_2H_5)_3Al$	..	-78	Следы	.. ..
			+20	Да	
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	..	-78	..	
			+20	..	
Винилацетат	$(C_2H_5)_3Al$	..	-78	Нет	.. ..
			-30	..	
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Дихлорэтан	+20	..	
Метакролеин	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	-78	..	.. ..
			+20	..	
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	..	-78	..	
			+20	..	
Акрилонитрил	$(C_2H_5)_3Al$	Тетрагидрофуран	-78	Следы	.. ..
			+20	Да	
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	..	-78	..	
			+20	..	

Из результатов опытов видно, что комплексы цикlopentadiенилтитаноксихлорида с алюминийалкилами, так же как комплексы, содержащие цикlopentadiенилтитандихлорид, являются катализаторами стереоспецифической полимеризации виниловых мономеров, содержащих эфирные и сложноэфирные связи. Акрилонитрил заполимеризовался только в тетрагидрофуране (комплексобразователь). Винилацетат и метакролеин не удалось заполимеризовать. Следовательно, результаты, полученные на исследуемой системе, очень близки к результатам, полученным при исследовании реакции полимеризации на комплексах *бис*-циклопентадиенилтитандихлорида с алюминийалкилами.

Полимеризация *n*-бутилвинилового эфира

Результаты опытов по полимеризации *n*-бутилвинилового эфира приведены в табл. 2.

Опыты были проведены при низких температурах, поскольку из предыдущей работы [2], а также из литературных данных известно, что при полимеризации виниловых эфиров образуются кристаллические продукты преимущественно при температуре  $-78^\circ$ .

Полученные полимеры подвергали фракционированию кипящим ацетоном. Твердые поливинилбутиловые эфиры содержали растворимую в кипящем ацетоне аморфную фракцию в количестве до 20%. Жидкие и маслообразные полимеры, полученные при температурах  $-30^\circ$  и выше полностью растворялись в кипящем ацетоне.

Комплексы  $(C_2H_5)_3Al$  с  $C_5H_5TiOCl$ , а также оба компонента комплекса, взятые в отдельности, ни при каких условиях не инициируют полимеризацию *n*-бутилвинилового эфира.



Таблица 2

**Полимеризация *n*-бутилвинилового эфира на комплексах  
C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiOCl с аллюминийалкилами**

Катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Продолжительность реак-ции, ч	Выход поли-мера, % от моно-мера	Удельная вязкость	Структура полимера	Примечания
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiOCl	Толуол	-78	24	Нет	—		
То же	Дихлорэтан	-20	24	"	—		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiOCl + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	Толуол	-78	24	"	—		
То же	Дихлорэтан	-20	24	"	—		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> AlCl	Толуол	-78	24	56	0,324	Кристаллический	
То же	Дихлорэтан	-20	8	62	0,17	Аморфный	Жидкое масло
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiOCl + (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )AlCl	Толуол	-78	8	80	0,356	Кристаллический	
То же	"	-10	8	80	0,10	Аморфный	Жидкое масло
" "	"	-20	8	79	0,103	"	То же
" "	Дихлорэтан	-30	8	45	0,112	"	" "

Комплексы C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiOCl с (iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlCl — очень активные катализаторы полимеризации. (iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlCl также является катализатором полимеризации *n*-бутилвинилового эфира, однако выход полимера на нем почти в два раза меньше, чем на комплексном катализаторе.

Полученные полимеры подвергали фракционированию, определяли молекулярные веса, точки плавления, снимали рентгенограммы.

### Полимеризация акрилатов

Данные о полимеризации метилметакрилата и бутилакрилата на растворимых в углеводородах комплексах C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiOCl с аллюминийалкилами приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

**Полимеризация метилметакрилата на комплексах  
C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiOCl с аллюминийалкилами**

Катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход поли-мера, % от моно-мера	Удельная вязкость	Структура полимера	Примечания
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiOCl —	Толуол	-78	48	Нет	—		
— (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	"	+20	48	10	0,256		
— (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	"	+20	48	5	0,465	Кристаллический	Т. пл. 238°
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiOCl(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	"	-78	48	Следы	—		
То же	"	+20	48	24	0,325	То же	
" "	"	+50	48	6	—		
" "	"	+20	24	22	0,375	" "	Т. пл. 240°
" "	"	+20	72	36	0,281	" "	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiOCl + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	Дихлорэтан	-20	48	4	—		
То же	"	+20	48	22	0,255	" "	Т. пл. 235°
" "	"	+50	48	Нет	—		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiOCl + (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	Толуол	-78	48	Следы	—		
То же	"	+20	48	12	0,400	" "	Т. пл. 237°
" "	Дихлорэтан	+20	48	5	0,156		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiOCl + (iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	Тетрагидрофуран	-40	24	7	—		
То же	"	+20	24	14	—		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiOCl + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	То же	-40	24	3	—		
То же	" "	+20	24	8	—		



Таблица 4

**Полимеризация бутилакрилата на комплексах  
 $C_5H_5TiOCl$  с алюминийалкилами**

Катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход полимера, % от веса мономера	Удельная вязкость	Структура полимера
$C_5H_5TiOCl$ —	Толуол	—78	48	Нет	—	
— $(C_2H_5)_3Al$	..	—20	48	..	—	
— $(C_2H_5)_3Al$	..	—78	48	Следы	—	
— $(C_2H_5)_3Al$	Дихлорэтан	—20	48	..	—	
— $(iC_4H_9)_2AlCl$	Толуол	—78	48	..	—	
— $(iC_4H_9)_2AlCl$	Дихлорэтан	—20	48	..	—	
$C_5H_5TiOCl + (C_2H_5)_3Al$	Толуол	—78	48	2	—	
То же	..	+20	48	28	0.302	Кристаллический
.. ..	..	+50	48	Следы	—	
.. ..	Дихлорэтан	—20	48	..	—	
.. ..	..	+20	48	30	0.295	То же
$C_5H_5TiOCl + (iC_4H_9)_2AlCl$	Толуол	—78	48	1	—	
То же	..	+20	48	15	0.315	.. ..
.. ..	Дихлорэтан	—20	48	Следы	—	
.. ..	..	+20	48	..	—	
$C_5H_5TiOCl + (C_2H_5)_3Al$	Тетрагидрофуран	+20	24	3	—	
$C_5H_5TiOCl + (iC_4H_9)_2AlCl$	..	+20	24	6	—	

Опыты полимеризации были проведены при температурах от  $-78$  до  $+50^\circ$ . Как и следовало ожидать, полимеризация проходила с наибольшей глубиной при  $+20^\circ$ . Природа растворителя (были использованы толуол, дихлорэтан, тетрагидрофуран) не оказывала заметного влияния на активность катализатора. Выходы полимеров были наивысшими в толуоле.

Как на  $(C_2H_5)_3Al$ , так и на  $(iC_4H_9)_2AlCl$ , являющихся катализаторами полимеризации акрилатов, образуются кристаллические полимеры. Выходы полимеров, однако, не превышают 5—10% (см. табл. 3, 4), в то время как на комплексах выходы кристаллических продуктов достигают 40—50% от веса мономера.

### Выводы

1. Изучались возможности использования каталитических комплексов  $C_5H_5TiOCl$  с алюминийалкилами при полимеризации различных виниловых мономеров с функциональными группами.

2. Показано, что исследуемые комплексы являются катализаторами стереоспецифической полимеризации мономеров, содержащих эфирные и сложноэфирные связи (виниловых эфиров, акрилатов).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мартинсон Х., Кольк А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, № 3, 228 (1967).
2. Когерман А., Мартинсон Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, № 1, 50 (1969).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
15/IV 1961



AILI KOGERMAN, H. MARTINSON

### 3. TSÜKLOPENTADIENUÜLTITAANOKSIKLORIIDI JA ALUMIINIUMALKÜÜLIDE KOMPLEKSIDE KASUTAMISE VOIMALUSTEST VINÜÜLMONOMEERIDE POLÜMERISATSIOONIL

Uuriti  $C_5H_5TiOCl$  ja alumiiniumalküülide komplekside katalüütilist toimet akrüülnitriili, akrülaatide, *n*-butüülvinüüleetri, metakroleiini ja vinüülatsetaadi polümerisatsioonil. Näidati, et need kompleksid on akrülaatide ja *n*-butüülvinüüleetri polümerisatsioonil katalüsaatoriteks. Enamikul juhtudel saadakse kristallilised polümeerid.

AILI KOGERMAN, H. MARTINSON

### 3. POLYMERIZATION OF DIFFERENT VINYL MONOMERS ON COMPLEXES OF CYCLOPENTADIENYL TITAN OXYCHLORIDE AND ALUMINIUM ALKYL

The possibility of using the complexes of cyclopentadienyl titan oxychloride with aluminium alkyls as catalysts in the polymerization of acrylonitrile, acrylates, *n*-butyl-vinyl 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.