

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	Кристаллический Аморфный
	$(iC_4H_9)_2AlCl$..	-10 -78 -10	.. Да ..	
Метилметакрилат	$(C_2H_5)_3Al$..	-78	Следы	Кристаллический
	$(iC_4H_9)_2AlCl$..	+20 -78 +28	Да Следы Да	
Бутилакрилат	$(C_2H_5)_3Al$..	-78	Следы
	$(iC_4H_9)_2AlCl$..	+20 -78 +20	Да	
Винилацетат	$(C_2H_5)_3Al$..	-78	Нет
	$(iC_4H_9)_2AlCl$	Дихлорэтан	-30 +20	
Метакролеин	$(C_2H_5)_3Al$	Толуол	-78
	$(iC_4H_9)_2AlCl$..	+20 -78 +20	
Акрилонитрил	$(C_2H_5)_3Al$	Тетрагидрофуран	-78	Следы
	$(iC_4H_9)_2AlCl$..	+20 -78 +20	Да	

Из результатов опытов видно, что комплексы циклопентадиенилтитаноксихлорида с алюминийалкилами, так же как комплексы, содержащие циклопентадиенилтитандихлорид, 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° .

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° 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_5H_5TiOCl с аллюминийалкилами

Катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Продолжительность реакци, ч	Выход полимера, % от мономера	Удельная вязкость	Структура полимера	Примечания
C_5H_5TiOCl	Толуол	-78	24	Нет	—		
То же	Дихлорэтан	-20	24	..	—		
$C_5H_5TiOCl + (C_2H_5)_3Al$	Толуол	-78	24	..	—		
То же	Дихлорэтан	-20	24	..	—		
$(C_2H_5)_3AlCl$	Толуол	-78	24	56	0,324	Кристаллический	
То же	Дихлорэтан	-20	8	62	0,17	Аморфный	Жидкое масло
$C_5H_5TiOCl + (iC_4H_9)_2AlCl$	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_5H_5TiOCl с $(iC_4H_9)_2AlCl$ — очень активные катализаторы полимеризации. $(iC_4H_9)_2AlCl$ 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_5H_5TiOCl с аллюминийалкилами приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Полимеризация метилметакрилата на комплексах C_5H_5TiOCl с аллюминийалкилами

Катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход полимера, % от мономера	Удельная вязкость	Структура полимера	Примечания
C_5H_5TiOCl —	Толуол	-78	48	Нет	—		
— $(C_2H_5)_3Al$..	+20	48	10	0,256		
— $(iC_4H_9)_2AlCl$..	+20	48	5	0,465	Кристаллический	Т. пл. 238°
$C_5H_5TiOCl(C_2H_5)_3Al$..	-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	
$C_5H_5TiOCl + (C_2H_5)_3Al$	Дихлорэтан	-20	48	4	—		
То же	..	+20	48	22	0,255	Т. пл. 235°
..	+50	48	Нет	—		
$C_5H_5TiOCl + (iC_4H_9)_2AlCl$	Толуол	-78	48	Следы	—		
То же	..	+20	48	12	0,400	Т. пл. 237°
.. ..	Дихлорэтан	+20	48	5	0,156		
$C_5H_5TiOCl + (iC_4H_9)_2AlCl$	Тетрагидрофуран	-40	24	7	—		
То же	..	+20	24	14	—		
$C_5H_5TiOCl + (C_2H_5)_3Al$	То же	-40	24	3	—		
То же	+20	24	8	—		

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	..	—	
— $(C_2H_5)_2Al$..	-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	..	—	
$C_5H_5TiOCl + (C_2H_5)_3Al$	Тetraгидрофуран	+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. TSÜKLOPENTADIENUÜLTITAANOKSIKLOORIIDI JA ALUMIINIUMALKÜÜLIDE
KOMPLEKSIDE KASUTAMISE VOIMALUSTEST VINÜÜLMONOMEERIDE
POLÜMERISATSIOONIL**

Uuriti C_5H_5TiOCl ja alumiiniumalküülide komplekside katalüütilist toimet akrülnitriili, 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

**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.