
LÜHIUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. КОНГАС, АЙЛИ КОГЕРМАН, ХЭЛЛЕ МАРТИНСОН

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

5. О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА

A. KONGAS, AILI KOGERMAN, HELLE MARTINSON. ETÜLEENI KOPOLÜMEERIDE
SÜNTEESI VOIMALUSTEST

A. KONGAS, AILI KOGERMAN, HELLE MARTINSON. THE COPOLYMERISATION OF
ETHYLENE WITH VINYL MONOMERS ON SOLUBLE CATALYST COMPLEXES

Одним из наиболее эффективных методов модификации свойств полиэтилена является реакция сополимеризации. Изучению реакции сополимеризации этилена с виниловыми мономерами (акрилатами, стиролом, виниловыми эфирами) посвящено относительно мало работ. Нами было показано, что комплексы *бис*-циклопентадиенилтитандихлорида и циклопентадиенилтитаноксихлорида с алкилами алюминия являются катализаторами гомополимеризации этилена [1, 2], акрилатов и *n*-бутилвинилового эфира [3, 4], а также сополимеризации стирола с *n*-бутилвиниловым эфиром [5]. Соплимеризацию этилена с виниловыми мономерами на вышеуказанных катализаторах до сих пор не изучали.

В данной работе рассматривается возможность синтеза сополимеров этилена с метилметакрилатом, стиролом и *n*-бутилвиниловым эфиром. Синтез, очистка и осушка катализаторов, инертного газа, мономеров и растворителей описаны ранее [2-4]. Полимеризацию проводили в термостатированном реакторе, в проточной системе. Условия опытов приведены в таблице. Определяли элементарный состав, растворимость, температуру плавления и удельную вязкость полученных полимеров. Снимали ИК-спектры полимеров на спектрометре UR-10. Наиболее характерные результаты опытов с различными парами мономеров приведены в таблице.

Этилен—метилметакрилат. Под действием комплексов $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с алюминийалкилами были получены лишь гомополимеры метилметакрилата с низкими выходами. Под действием комплексов $C_5H_5TiOCl - (C_2H_5)_3Al$ и $C_5H_5TiOCl - (i-C_4H_9)_2AlCl$ были получены обогащенные метилметакрилатом сополимеры. Удельная вязкость сополимеров $\sim 0,2$, температура плавления $\sim 170^\circ C$ и представляют они собой белые порошки, растворимые в дихлорэтане и толуоле, из которых можно получить пленки.

Этилен—стирол. Под действием комплексов $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_3Al$ и $C_5H_5TiOCl - (C_2H_5)_3Al$ образовалось незначительное количество полимеров, которые не исследовались. Под действием комплексов

**Сополимеризация этилена с метилметакрилатом, стиролом
и *n*-бутилвиниловым эфиром**

(время реакции 1 ч, температура 20°, концентрация титанового компонента
2 ммоль/л, соотношение Al : Ti = 12, растворитель — дихлорэтан, 95 мл)

Количество второго моно- мера, г	Катализатор	Выход сополи- меров, г	Температу- ра плавления, °C	Состав сополиме- ров, мол. %		При- мечание
				этилен	второй мономер	

Сополимеризация этилена и метилметакрилата

4,725	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ — (i C ₄ H ₉) ₂ AlCl	0,07	—	165	—	100	Пленко- образный полимер
4,725	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ — (C ₂ H ₅) ₃ Al	следы	—	—	—	—	
4,725	C ₅ H ₅ TiOCl — (i C ₄ H ₉) ₂ AlCl	1,06	0,205	172	20	80	
4,725	C ₅ H ₅ TiOCl — (C ₂ H ₅) ₃ Al	0,08	—	169	31	69	

Сополимеризация этилена и стирола

4,525	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ — (C ₂ H ₅) ₃ Al	0,05	—	—	—	—	Хрупкий полимер
4,525	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ — (i C ₄ H ₉) ₂ AlCl	2,60	0,041	104	36	64	
4,525	C ₅ H ₅ TiOCl — (C ₂ H ₅) ₃ Al	0,04	—	—	—	—	Хрупкий полимер
4,525	C ₅ H ₅ TiOCl — (i C ₄ H ₉) ₂ AlCl	3,20	0,074	104	26	74	

Сополимеризация этилена и *n*-бутилвинилового эфира

3,9	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ — (C ₂ H ₅) ₃ Al	—	—	—	—	—	100
3,9	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ — (i C ₄ H ₉) ₂ AlCl	0,52	0,07	—	—	—	
3,9	C ₅ H ₅ TiOCl — (C ₂ H ₅) ₃ Al	—	—	—	—	—	
3,9	C ₅ H ₅ TiOCl — (i C ₄ H ₉) ₂ AlCl	0,60	0,10	—	—	—	

(C₅H₅)₂TiCl₂ — (i C₄H₉)₂AlCl и C₅H₅TiOCl — (i C₄H₉)₂AlCl были получены обогащенные стиролом сополимеры с температурой плавления ~ 104° и очень низким молекулярным весом (~ 0,07) в виде белых порошков, из которых невозможно получить пленки.

n-Бутилвиниловый эфир — этилен. Под действием комплексов (C₅H₅)₂TiCl₂ — (C₂H₅)₃Al и C₅H₅TiOCl — (C₂H₅)₃Al реакция полимеризации не происходила. Под действием комплексов (C₅H₅)₂TiCl₂ — (i C₄H₉)₂AlCl и C₅H₅TiOCl — (i C₄H₉)₂AlCl образовались жидкие маслообразные гомополимеры *n*-бутилвинилового эфира.

Данная работа является лишь первым этапом изучения реакции сополимеризации этилена с различными виниловыми мономерами, целью которого было качественное установление факта сополимеризации.

Выводы

1. Комплексы цикlopentadiенилтитаноксихлорида с алкилами алюминия являются катализаторами сополимеризации этилена с метилметакрилатом.

2. Под действием комплексов бис-циклопентадиенилтитандихлорида и цикlopentadiенилтитаноксихлорида с диалкилалюминий хлоридом образуются сополимеры этилена и стирола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, 414 (1963).
2. Мартинсон Х., Коляк А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, 224 (1965).
3. Когерман А., Мартинсон Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 49 (1969).
4. Когерман А., Мартинсон Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 56 (1969).
5. Когерман А., Мартинсон Х., Евсеев Т., Конгас А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 232 (1969).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/III 1969

EESTI NSV TEADÜSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KOIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1970, Nr. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1970, № 1

А. ЛООГ, Э. КИВИМЯГИ

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ОБОЛОВЫХ ФОСФОРИТОВ ЭСТОНИИ

A. LOOG, E. KIVIMÄGI. EESTI OOBOLUSFOSFORIITIDE LEVIKUST

A. LOOG, E. KIVIMÄGI. ON THE DISTRIBUTION OF ESTONIAN OBOLID PHOSPHORITES

В «Известиях Академии наук Эстонской ССР» № 4, 1968 г. опубликована статья С. Йыги и Х. Стумбура, в которой, по нашему мнению, несколько упрощенно изложено развитие Балтийского бассейна в пакерортское время. Авторы пришли к выводу, что в раннепакерортское время (первый этап развития бассейна, по С. Йыги и Х. Стумбур) одновременно в разрозненных его частях отлагались: в мелководных условиях — среднезернистые пески (отложения суурйэской пачки), в более глубоководных участках — алевроиты (отложения юльгазеской пачки), а в переходных между ними зонах — мелкозернистые пески (отложения суурйэской и маардуской пачек). Эта схема распространения фаций (фациальных зон) в бассейне не представляется убедительной, так как песчано-алевритовая толща пакерортского горизонта не распространяется на всей территории Эстонии (см. Лоог, Кивимяги, 1968, рис. 3) и всюду в вертикальном разрезе этой толщи встречаются породы разного гранулометрического состава (крупно-, средне- и мелкозернистые песчаники, крупные алевролиты). Неубедительным кажется нам и утверждение, что оболочковые фосфориты связаны с фацией переходной зоны.

Нам представляется, что в развитии Балтийского бассейна в пакерортское время можно выделить несколько стадий (этапов). Распределение фаций в каждой из этих стадий было различное. Этим объясняется очень сложное вертикальное и горизонтальное строение и песчано-алевритовой толщи рассматриваемого горизонта.

Во время первой стадии отлагались осадки, которые мы рассматриваем как юльгазескую пачку. Она сложена в основном алевролитами, в которых встречаются только единичные фосфатные створки без замковых брахиопод. Эти осадки накопились в мелководном бассейне. Впоследствии эти отложения были почти повсеместно подвергнуты размыву, в результате чего они и имеют ограниченное распространение (северо-запад Эстонии; см. Лоог, Кивимяги, 1968, рис. 2).