

АЙЛИ КОГЕРМАН, ХЭЛЛЕ МАРТИНСОН, Т. ЕВСЕЕВ, А. КОНГАС

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *

4. Сополимеризация *n*-бутилвинилового эфира и стирола

Известно, что растворимые в углеводородах комплексы циклопентадиенильных соединений титана с алкилами алюминия являются катализаторами полимеризации ряда виниловых мономеров, в том числе стирола [1] и виниловых эфиров [2, 3]. Можно предположить, что указанные катализаторы инициируют также реакцию совместной полимеризации стирола и виниловых эфиров.

Реакция радикальной сополимеризации различных виниловых мономеров подробно исследована, а реакция сополимеризации на комплексных катализаторах изучена лишь для нескольких пар мономеров. Изучение реакции сополимеризации на гетерогенных циглеровских катализаторах затруднено из-за наличия твердой фазы. Растворимые в углеводородах комплексы, вероятно, являются более подходящими катализаторами при изучении механизма реакции сополимеризации, так как эта реакция протекает в растворе, активные центры катализатора распределены более или менее равномерно, активность катализатора сохраняется сравнительно долго и, очевидно, образуются сополимеры с регулярной структурой.

Данные о совместной полимеризации стирола и *n*-бутилвинилового эфира в литературе отсутствуют. Есть несколько патентов [4, 5] на методы радикальной сополимеризации для этой пары мономеров. Относительные реакционные способности мономеров не определены.

Целью данной работы является исследование реакции сополимеризации стирола с *n*-бутилвиниловым эфиром на комплексах бисциклопентадиенилтитандихлорида (Cr_2TiCl_2) или циклопентадиенилтитаноксихлорида (CrTiOCl) с алкилами алюминия.

Экспериментальная часть

Технический *n*-бутилвиниловый эфир промывали холодной водой ($\text{pH} = 8$), высушивали в течение суток над твердым КОН, перегоняли с КОН и затем с металлическим натрием (т. кип. $93,9^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4011$, $d_4^{20} = 0,7800$). Чистота, определенная методом газовой хроматографии, 99,9%.

Технический стирол промывали четыре раза в делительной воронке 5%-ным раствором NaOH, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Высушивали над CaCl_2 и перед перегонкой в вакууме — над металлическим натрием ($n_D^{20} = 1,5470$, $d_4^{20} = 0,9060$). Чистота стирола, определенная методом газовой хроматографии, 99,8%.

Синтез, очистка и высушивание катализаторов, растворителей, инертного газа (аргон) описаны ранее [6].

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

Реакцию сополимеризации проводили в запаянных ампулах, в атмосфере аргона. В ампулу загружали 0,04 ммоль титанового компонента катализатора, прибавляли 15 мл растворителя (дихлорэтан или толуол), добавляли 0,4 ммоль алюминиевого компонента катализатора и смесь мономеров. Реакцию обрывали высаживанием полимеров в спирт (этиловый или метиловый). Полимеры промывали 1%-ным раствором HCl, водой и спиртом, переосаждали и высушивали в вакууме при 40°. Определяли удельную вязкость, растворимость в различных углеводородах, элементарный состав и температуру плавления полимеров.

Обсуждение результатов

Нами было изучено каталитическое действие следующих растворимых в углеводородах комплексов: $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{R}_3\text{Al}$, $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{R}_2\text{AlCl}$, $\text{CrTiOCl} + \text{R}_3\text{Al}$ и $\text{CrTiOCl} + \text{R}_2\text{AlCl}$. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2.

Реакция сополимеризации протекает лишь под действием комплексов $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{R}_2\text{AlCl}$ и $\text{CrTiOCl} + \text{R}_2\text{AlCl}$, т. е. на катализаторах, содержащих диалкилалюминийхлорид. Каталитические системы, содержащие R_3Al , не инициируют сополимеризацию стирола и *n*-бутилвинилового эфира, а также реакцию гомополимеризации отдельных мономеров. Под действием одного R_2AlCl при любом составе смеси мономеров образуется лишь гомополимер *n*-бутилвинилового эфира.

При низких температурах (—78°) образуются белые, эластичные, немного липкие сополимеры с удельной вязкостью в пределах 0,4. С повышением температуры реакции молекулярный вес сополимеров сни-

Таблица 1

Сополимеризация *n*-бутилвинилового эфира и стирола на каталитических комплексах бисциклопентадиенилтитандихлорида с алкилами алюминия

Состав исходной смеси, мол. %		Алюминиевый компонент катализатора	Растворитель	Температура реакции, °C	Выход, %	$\eta_{\text{уд}}$	Состав сополимера, мол. %	
стирол	<i>n</i> -бутилвиниловый эфир						стирол	<i>n</i> -бутилвиниловый эфир
52,8	47,2	(<i>i</i> Bu) ₃ AlCl	Толуол	—78	—	—	—	—
77,0	23,0	То же	"	—78	—	—	—	—
52,8	47,2	(<i>i</i> Bu) ₂ AlCl	"	—78	3,7	0,354	5,0	95,0
64,8	35,2	То же	"	—78	28,0	0,225	5,2	94,8
77,0	23,0	" "	"	—78	12,5	0,379	6,0	94,0
52,7	47,3	" "	"	+20	21,4	0,117	4,5	95,5
64,9	35,1	" "	"	+20	28,4	0,157	5,7	94,3
80,3	19,7	" "	"	+20	17,5	0,089	6,7	93,3
27,1	72,9	" "	Дихлорэтан	—30	63,5	0,0788	0,5	99,5
52,8	47,2	" "	"	—30	35,2	0,090	7,0	93,0
77,0	23,0	" "	"	—30	32,0	0,134	24,5	75,5
52,7	47,3	" *"	Толуол	—78	33,6	0,145	—	100
88,7	11,3	" *"	"	—78	2,21	—	—	100
80,3	19,7	" *"	"	+20	17,7	0,089	—	100
88,7	11,3	" *"	"	+20	5,5	—	—	100

Примечание. Время сополимеризации 24 ч. Звездочка означает проведение реакции без титанового компонента.

Таблица 2

Сополимеризация *n*-бутилвинилового эфира и стирола на каталитических комплексах циклопентаденилтитаноксихлорида с алкилами алюминия

Состав исходной смеси, мол. %		Алюминиевый компонент катализатора	Растворитель	Температура, °C	Выход, %	$\eta_{уд}$	Состав сополимера, мол. %	
стирол	<i>n</i> -бутилвиниловый эфир						стирол	<i>n</i> -бутилвиниловый эфир
52,8	47,2	(<i>i</i> Bu) ₃ Al	Толуол	-78	—	—	—	—
77,0	23,0	(<i>i</i> Bu) ₃ Al	"	-78	—	—	—	—
27,1	72,9	(<i>i</i> Bu) ₂ AlCl	"	-78	29,0	0,227	2,2	97,8
52,8	47,2	То же	"	-78	48,0	0,354	6,2	93,8
77,2	22,8	" "	"	-78	28,4	0,191	6,3	93,7
52,7	47,3	" "	"	+20	11,9	0,117	4,7	95,3
64,9	35,1	" "	"	+20	16,2	0,200	5,5	94,5
77,2	22,8	" "	"	+20	19,0	0,120	6,4	93,6
27,1	72,9	" "	Дихлорэтан	-30	60,2	0,090	0,6	99,4
52,7	47,3	" "	"	-30	30,4	0,101	6,5	93,5
77,0	23,0	" "	"	-30	30,0	0,150	15,0	85,0

Примечание. Время сополимеризации 24 ч.

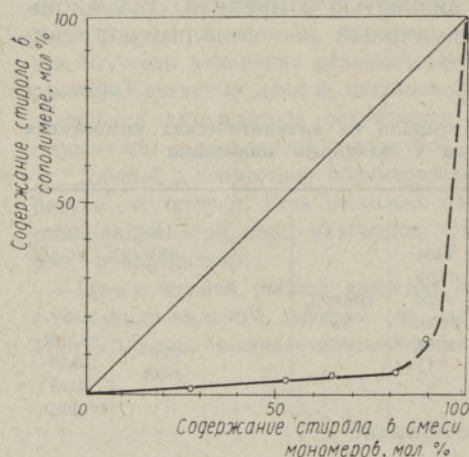


Рис. 1. Зависимость состава сополимера *n*-бутилвинилового эфира и стирола от состава исходной смеси мономеров:

Катализатор $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + (\text{Et})_2\text{AlCl}$; температура +20°.

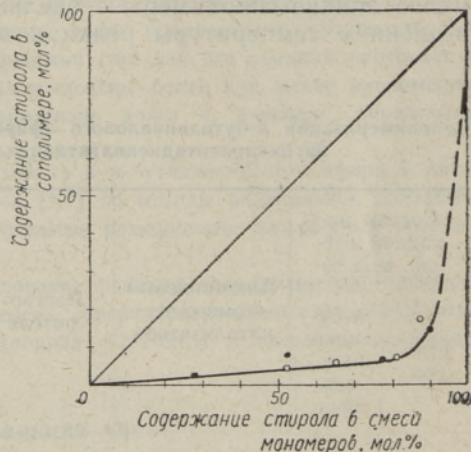


Рис. 2. Зависимость состава сополимера *n*-бутилвинилового эфира и стирола от состава исходной смеси мономеров:

Катализатор $\text{CpTiOCl} + (\text{Et})_2\text{AlCl}$; ○ — температура -78°; □ — температура +20°.

жается. При +20° образуются жидкие сополимеры с удельной вязкостью в пределах 0,1.

Сополимеры растворяются в ароматических углеводородах и в хлоралканах.

Очень важным моментом при изучении реакции сополимеризации является определение относительных активностей мономеров.

Зависимость состава сополимеров от соотношения мономеров в ис-

ходной смеси изучалась при проведении реакции сополимеризации до небольших степеней превращения (до 15%) при температурах $+20$ и -78° в толуоле. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров изображена на рис. 1 и 2.

Состав сополимера зависит только от состава исходной смеси мономеров. При любых соотношениях мономеров *n*-бутилвиниловый эфир является более активным мономером.

Поскольку составы сополимеров, полученных на катализаторах, содержащих Cr_2TiCl_2 или CrTiOCl , одинаковы, можно предположить, что механизм действия обеих каталитических систем один и тот же.

Константы сополимеризации, характеризующие относительные реакционные способности данной пары мономеров, были рассчитаны на основе состава сополимеров по уравнению Майо и Льюиса [7].

Для расчета констант имеется несколько методов. Мы использовали метод Файнмана и Росса [8]. Результаты графического определения констант сополимеризации пары мономеров *n*-бутилвиниловый эфир—стирол приведены на рис. 3.

Числовые значения найденных нами констант сополимеризации приведены в табл. 3.

Относительные активности мономеров, определенные расчетом, также указывают на большую реакционную способность *n*-бутилвинилового эфира. Константы сополимеризации (r_1 , r_2) мало зависят от изменения температуры реакции в пределах от -78 до $+20^\circ$.

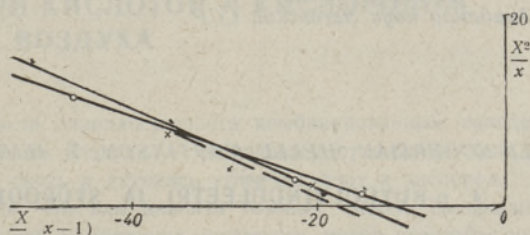


Рис. 3. Графическое определение констант сополимеризации пары *n*-бутилвиниловый эфир—стирол.

Таблица 3

Константы относительных активностей сополимеризации пары *n*-бутилвиниловый эфир—стирол

Катализатор	Температура, °C	r_1 (для <i>n</i> -бутилвинилового эфира)	r_2 (для стирола)
$\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + (\text{Et})_2\text{AlCl}$	$+20$	$14,4 \pm 0,4$	$0,34 \pm 0,03$
$\text{CrTiOCl} + (\text{Et})_2\text{AlCl}$	$+20$	$17,0 \pm 0,4$	$0,40 \pm 0,40$
$\text{CrTiOCl} + (\text{Et})_2\text{AlCl}$	-78	$18,0 \pm 0,5$	$0,44 \pm 0,07$

Состав каталитического комплекса мало влияет на величины r_1 и r_2 . Можно предположить, что, несмотря на разницу в структурах, бисциклопентадиенилтитандихлорид и цикlopentadiенилтитаноксихлорид образуют с алкилами алюминия однотипные ионные комплексы и механизм сополимеризации должен быть одинаковым на обоих комплексах.

Выводы

1. Исследована реакция сополимеризации *n*-бутилвинилового эфира и стирола при участии катализаторов, состоящих из комплексов бисциклопентадиенилтитандихлорида и цикlopentadiенилтитаноксихлорида

с алкилами алюминия. Показано, что катализаторами сополимеризации являются комплексы Cr_2TiCl_2 и CrTiOCl с диалкилалюминийхлоридом.

2. Определены константы сополимеризации пары мономеров *n*-бутилвиниловый эфир—стирол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Overberger G. G., Diachkovsky F. S., Jarovitzky P. A., J. Polymer. Sci., A 2, 4113 (1964).
2. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Angew. Chemie, 71, 205 (1959).
3. Когерман А., Мартинсон Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, № 1, 50 (1969).
4. Пат. США 2047398, Герм. пат. 540101 (1931); Chem. Zbl., 1, 1448 (1932).
5. Англ. пат. 373643 (1932); Chem. Zbl., 2, 1530 (1932).
6. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 12, № 3, 295 (1963).
7. Mayo F. R., Lewis F. M., J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
8. Finemann M., Ross S. D., J. Polymer. Sci., 5, 219 (1950).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/IV 1968

AILI KOGERMAN, HELLE MARTINSON, T. JEVSEJEV, A. KONGAS

4. *n*-BUTÜÜLVINÜÜLEETRI JA STÜROOLI KOPOLÜMERISATSIOON

n-Butüülviniüüleetri ja stürooli kopolümerisatsiooni katalüsaatoreina kasutati Cr_2TiCl_2 ja CrTiOCl süsivesinikes lahustuvaid komplekse alumiiniumalküülidega. Kopolümeeride saagis oli 10 kuni 70%. Lähtemonomeeride kõikide vahekordade puhul saadud kopolümeerid olid alati rikastunud *n*-butüülviniüüleetriga. Määrati kopolümerisatsiooni konstandid: $r_1(n\text{-BVE}) = 14,4 \pm 0,4 \div 18,0 \pm 0,5$ ja $r_2(\text{stürool}) = 0,34 \pm 0,03 \div 0,44 \pm 0,07$.

Kopolümerisatsiooni konstandid ei sõltu märkimisväärselt reaktsiooni temperatuurist ja katalüütilise süsteemi koostisest.

AILI KOGERMAN, HELLE MARTINSON, T. YEVSEYEV, A. KONGAS

4. COPOLYMERIZATION OF *n*-BUTYL VINYL ETHER WITH STYRENE

The hydrocarbon-soluble complexes of Cr_2TiCl_2 and CrTiOCl with aluminium alkyl compounds are used as catalysts of *n*-butylvinyl ether and styrene copolymerization. The copolymers are formed in an amount of 10–70% from monomers. The copolymers obtained from all initial monomers are enriched with *n*-butylvinyl ether.

The rates of copolymerization are: $r_1(\text{for } n\text{-BVE}) = 14.4 \pm 0.4 \div 18.0 \pm 0.5$, $r_2(\text{for styrene}) = 0.34 \pm 0.03 \div 0.44 \pm 0.07$.

It is shown that the copolymerization rates do not depend on the temperature of the reaction or on the composition of the catalyst system.