

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ
ТИПА ЦИГЛЕРА ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ПУЧКОВ**

B. A. Кабанов, B. P. Зубов, B. A. Каргин

В работах [1, 2] было показано, что некоторые вещества, которые в состоянии сформированных кристаллов не являются катализаторами полимеризации, при диспергировании в среде мономера способны инициировать быструю полимеризацию этого мономера. К числу таких веществ относится ряд металлов, окислов и солей. В этом плане известный интерес представляет изучение свойства низших хлоридов титана, которые являются составной частью катализаторов типа Циглера, широко используемых для получения регулярных полимеров.

Известно, например, что треххлористый титан в присутствии сокатализаторов (алкилов и алкилгалогенидов легких металлов) оказывается активным стереоспецифическим катализатором полимеризации пропиленена, стирола и других α -олефинов. Вместе с тем кристаллический треххлористый титан в отсутствие сокатализаторов не способен инициировать полимеризацию этих мономеров.

Для выяснения катализитических свойств треххлористого титана, предельно диспергированного в среде мономера, мы использовали метод совместной вакуумной конденсации молекулярных пучков мономера и катализатора на сильно охлажденной поверхности. Опыты проводились в приборе и по методике, описанной нами в предыдущей статье [1]. В качестве мономера был использован тщательно высушенный и обезгаженный стирол, в качестве растворителя — абсолютный *n*-гептан. Однако при испарении треххлористого титана необходимо было преодолеть существенную экспериментальную трудность. Дело в том, что температура возгонки треххлористого титана близка к температуре его частичного разложения с образованием ди- и тетрахлорида. Четыреххлористый титан, является активным инициатором катионной полимеризации стирола. Поэтому в случае образования его даже в очень небольших количествах и конденсации совместно с низшими хлоридами и мономером невозможно установить, обязана ли полимеризация предельному диспергированию низших хлоридов титана или присутствию в реакционной смеси следов четыреххлористого титана. Во избежание этого была применена возгонка треххлористого титана из смеси с порошкообразным металлическим магнием, который при 400° способен количественно восстанавливать образующийся тетрахлорид в трихлорид [3]. Для контроля за отсутствием тетрахлорида титана в условиях возгонки была проведена специальная серия опытов.

Схема опыта представлена на рис. 1. В ампулу 1 помещали смесь треххлористого титана с металлическим магнием, а в ампулу 2, отделенную от системы при помощи крана 3, наливали сухой стирол. Систему откачивали до высокого вакуума и многократным вымораживанием в вакууме удаляли растворенные газы из мономера. Затем при перекрытом кране 3 U-образную трубку 4 погружали в сосуд Дьюара 5 с жидким азотом 5, а содержимое ампулы 1 нагревали до 400° при помощи надетой на

нее трубчатой электропечи 6. При этом треххлористый титан возгонялся и конденсировался в верхней сравнительно слабо охлажденной части U-образной трубки в виде темно-фиолетовых кристаллов. В случае образования в условиях возгонки четыреххлористого титана последний должен был бы совместно с треххлористым титаном конденсироваться в U-образной трубке. После окончания возгонки ампулу 1 отпайивали от прибора по месту перетяжки 7, а затем по месту перетяжки 8 U-образную трубку вместе с ампулой 2, отпайивали от вакуумной установки. Вслед за этим открывали кран 3, и мономер из ампулы 2 перегоняли в U-образную трубку. Отсутствие полимеризации мономера в U-образной трубке, содержащей кристаллы треххлористого титана, указывало на отсутствие там тетрахлорида.

Мы многократно убеждались в том, что при совместной конденсации молекулярных пучков стирола и треххлористого титана на поверхности, охлаждаемой жидким азотом в условиях, исключающих образование четыреххлористого титана, при оттаивании замороженной молекулярной смеси происходит быстрая полимеризация стирола. Как и в случае системы стирол — хлористый бериллий [1], инициирование полимеризации, по-видимому, связано с существованием в системе молекулярно-дисперсного треххлористого титана и с процессом его агрегации, приводящим к образованию предельно дефектных структур. Получаемый в этих условиях полистирол полностью растворим в метилэтилкетоне и после переосаждения не кристаллизуется даже при многочасовом нагревании в кипящем *n*-гептане, что указывает на нестереоспецифический характер процесса полимеризации.

Отметим, что треххлористый титан оказывается активным инициатором полимеризации не только будучи диспергирован в среде мономера методом молекулярных пучков. Интенсивное механическое дробление кристаллов треххлористого титана в стироле тоже инициирует полимеризацию последнего¹.

Были поставлены специальные опыты для микроскопического изучения описанной системы, в которых была осуществлена совместная конденсация молекулярных пучков стирола, треххлористого титана и растворителя (*n*-гептана). Сусpenзию, образующуюся при оттаивании молекулярной смеси, в условиях, исключавших контакт с кислородом и влагой, переливали в резервную ампулу, заранее подпаянную к прибору для конденсации молекулярных пучков. Вслед за этим ампулу вскрывали в сухой инертной атмосфере и часть ее содержимого отбирали в тонкостенный стеклянный капилляр. Капилляр запаивали и помещали под объектив микроскопа. На рис. 2 представлена микроскопическая картина системы, полученной после оттаивания молекулярной смеси стирола, треххлористого титана и растворителя. Видны темные бесформенные частицы треххлористого титана, окруженные полимерной массой. Образование полимера при оттаивании смеси препятствовало формированию правильных кристаллов катализатора.

Следует отметить, что если сконденсировать совместно молекулярные пучки треххлористого титана и растворителя, а стирол добавить к сусpen-

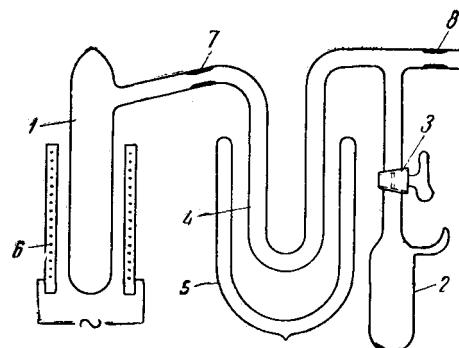


Рис. 1

¹ Опыты по механическому дроблению $TiCl_3$ в стироле были проведены в нашей лаборатории Н. А. Платэ.

зии кристаллов в растворителе, образующейся после оттаивания молекулярной смеси, то полимеризация не происходит. Микроскопическая картина такой системы представлена на рис. 3. Видны агрегаты игольчатых кристаллов треххлористого титана. Они окружены растворителем и незаполимеризовавшимся мономером.

Далее было интересно выяснить, как будет вести себя при размораживании молекулярная смесь стирола, треххлористого титана, триэтилалюминия и растворителя, так как в этом случае в ней будут содержаться все компоненты, необходимые для осуществления стереоспецифического катализа. Для этого были совместно сконденсированы молекулярные пучки всех четырех компонентов. (Соотношение мономера и растворителя каждый раз составляло приблизительно 1 : 1, а соотношение треххлористого титана и триэтилалюминия—между 1:8 и 1 : 10). Оказалось, что и в этом случае протекает быстрая полимеризация, совершенно так же, как и в отсутствие триэтилалюминия. Получающийся полимер оказывается нестереорегулярным, а микроскопическая картина сусpenзии, образующейся при оттаивании молекулярной смеси, совершенно аналогична представленной на рис. 2. Невозможность стереоспецифической полимеризации в данном случае связана с тем, что нестереоспецифическая полимеризация стирола, инициируемая предельно диспергированным $TiCl_3$, протекает с очень большой скоростью еще на грани плавления молекулярной смеси. К этому времени стереоспецифические каталитические комплексы треххлористого титана и триэтилалюминия либо вовсе не успевают образоваться либо скорость полимеризации на них при низких температурах исчезающе мала.

Если же сконденсировать совместно молекулярные пучки треххлористого титана, триэтилалюминия и растворителя, а мономер добавить к сусpenзии, образовавшейся уже после оттаивания молекулярной смеси, то быстрой полимеризации не происходит, а микроскопическая картина сусpenзии аналогична представленной на рис. 3. Однако в этом случае в запаянном капилляре, помещенном под микроскоп, содержатся все компоненты, необходимые для протекания стереоспецифической полимеризации: мономер, кристаллы треххлористого титана, сформировавшиеся до введения мономера, триэтилалюминий и растворитель. При нагревании капилляра в нем происходит медленный процесс стереоспецифической полимеризации, сопровождающийся диспергированием кристаллов треххлористого титана. (Нагревание осуществляли в термостате или непосредственно под микроскопом, для чего был использован нагревательный столик. Температуру нагрева в различных опытах устанавливали в интервале 80—100°. Продолжительность нагрева 8—12 часов). Микроскопическая картина системы после прогрева представлена на рис. 4. В поляризованном свете видны отдельные светящиеся кристаллики $TiCl_3$, окруженные слоем полимера.

Наряду со стереоспецифическими катализаторами на основе треххлористого титана и алкилов металлов большой интерес представляют также катализаторы, полученные при взаимодействии алкилов металлов с высшими галогенидами титана. Одной из наиболее распространенных является система четыреххлористый титан—триэтилалюминий. Известно, что характер процессов полимеризации, катализируемых этой системой, существенно зависит от порядка, в котором производится смешение компонентов реакции: мономера, четыреххлористого титана и триэтилалюминия [4]. Так, если смешение компонентов катализатора вести в присутствии мономера (например, стирола), то в системе начинается быстрая полимеризация, приводящая к большим выходам нерегулярного полимера. Если же четыреххлористый титан смешать с триэтилалюминием в отсутствие мономера, а последний добавить по окончании реакции между компонентами, то процесс полимеризации протекает значительно медленнее и приводит к образованию изотактического полимера. В свете результатов,

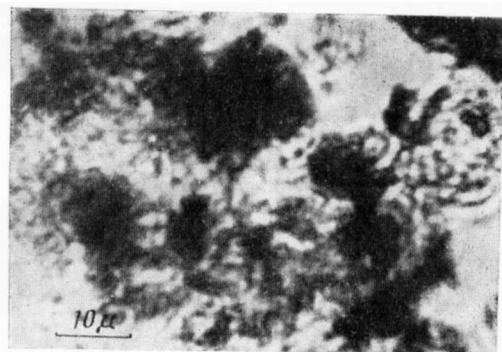


Рис. 2

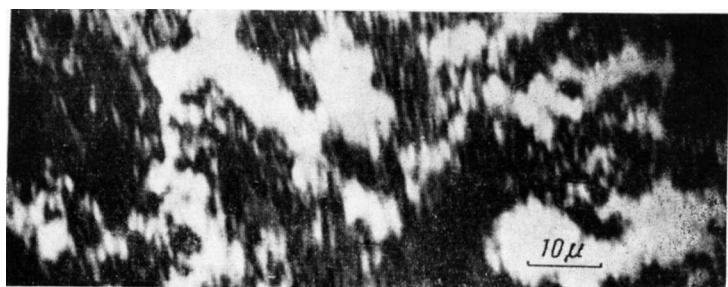


Рис. 3

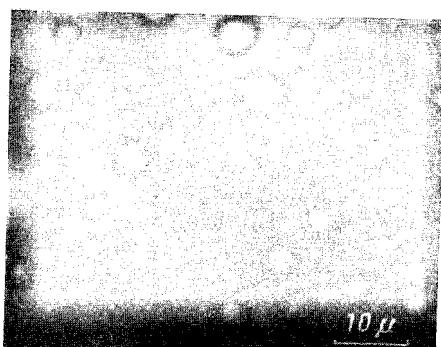


Рис. 4

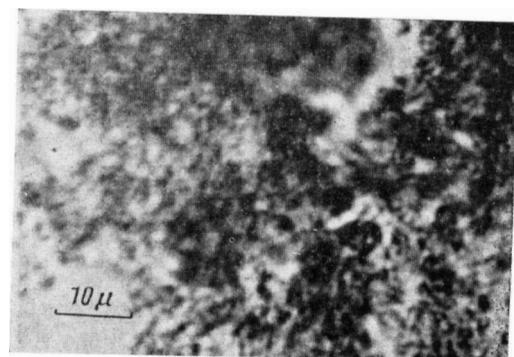


Рис. 7

Высокомолекулярные соединения, № 9

изложенных выше, представляло интерес, используя микроскопический метод, изучить морфологию системы стирол — четыреххлористый титан — триэтилалюминий в зависимости от порядка смешения компонентов.

Опыты по приготовлению катализатора в присутствии мономера были проведены в приборе, изображенном на рис. 5. В крестовину 1 помещали в горизонтальном положении тонкостенную запаянную ампулку 2 с оттянутым концом, в которую предварительно была отобрана навеска 50%-ного раствора триэтилалюминия в *n*-гептане. Запаянную тонкостенную ампулку 3 с навеской четыреххлористого титана в вертикальном положении помещали в ампулу 4. Четыреххлористый титан перед взятием навески длительное время нагревали над медным порошком и перегоняли при 133°. В ампулу 5, отделенную от остальных частей прибора краном 6, наливали раствор сухого стирола в абсолютном *n*-гепта-

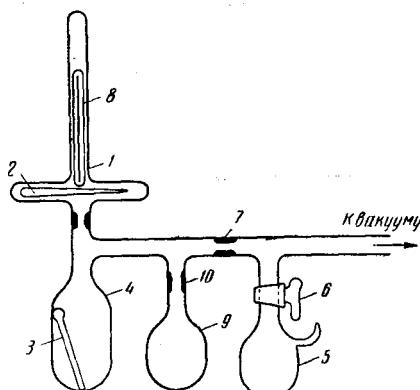


Рис. 5

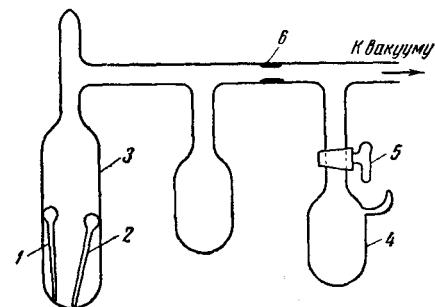


Рис. 6

не (1 : 1). Туда же для окончательного удаления следов влаги помещали стружку металлического кальция. Перед началом опыта раствор мономера в течение суток выдерживали в ампуле 5 над металлическим кальцием, затем прибор откачивали до высокого вакуума и многократным вымораживанием в вакууме обезгаживали мономер. Обезгаженный мономер в вакууме перегоняли в ампулу 4, после чего прибор под вакуумом отпавали от установки по месту перетяжки 7. Далее при помощи магнитной разбивалки 8 вскрывали ампулку 2, содержащую навеску триэтилалюминия, вводя тем самым раствор последнего в раствор мономера. Наконец, путем встряхивания всего прибора разбивали ампулку 3 с навеской четыреххлористого титана. Таким образом, реакция между триэтилалюминием и четыреххлористым титаном в этом случае проходила непосредственно в присутствии стирола. Реакционную смесь переливали из ампулы 4 в резервную ампулу 9, которую отпавали от прибора по месту перетяжки 10. Ампулу 9 вскрывали в атмосфере инертного газа и отбирали часть ее содержимого в тонкостенный стеклянный капилляр для микроскопических наблюдений.

Опыты по приготовлению катализатора в отсутствие мономера и последующее добавление мономера к готовому катализатору проводили в приборе, изображенном на рис. 6. Запаянные тонкостенные ампулки 1 и 2 с навесками триэтилалюминия и четыреххлористого титана помещали в ампулу 3. Стирол наливали в ампулу 4 и удаляли из него следы влаги и растворенные газы, как описано выше. Затем при закрытом кране 5 вскрывали кончик ампулы 3, наливали туда абсолютный *n*-гептан и вновь запаивали (соотношение стирол : *n*-гептан, как и в предыдущей группе опытов, составляло 1 : 1). Многократным вымораживанием из *n*-гептана удаляли растворенные газы. Затем встряхиванием прибора, находящегося под вакуумом, разбивали тонкостенные ампулки 1 и 2. Этим достига-

лось смешение четыреххлористого титана и триэтилалюминия в среде *n*-гептана. Таким образом, при выбранной методике реакция между компонентами катализатора происходила в отсутствие мономера. По окончании реакции открывали кран 5, и стирол из ампулы 4 перегоняли в ампулу 3, которую отпаявали по месту перетяжки 6. Реакционную массу отбирали в капилляр для микроскопических наблюдений, как описано выше. И в первой, и во второй группе опытов соотношение между триэтилалюминием и четыреххлористым титаном составляло 10 : 1.

Следует отметить, что при описываемых опытах совершенно необходимо работать с абсолютно сухими веществами и избегать попадания в прибор даже ничтожных следов влаги, так как очень слабый гидролиз компонентов катализатора, недостаточной для того, чтобы заметно повлиять на ход реакции, может сильно исказить микроскопическую картину.

В результате наблюдений под микроскопом оказалось, что в том случае, когда взаимодействие между четыреххлористым титаном и триэтилалюминием происходит в присутствии мономера, наблюдалась картина реакционной массы (рис. 7), совершенно аналогична картине, получающейся при совместной конденсации молекулярных пучков мономера и треххлористого титана или мономера, треххлористого титана и триэтилалюминия. Видны бесформенные частицы низших хлоридов титана, образовавшиеся в результате восстановления четыреххлористого титана избытком триэтилалюминия, которые окружены слоем полимера. Полистирол, выделяемый из реакционной массы, не кристаллизуется, т. е. быстрая полимеризация, инициируемая при смешении компонентов катализатора в присутствии мономера, нестереоспецифична. Инициирование полимеризации в данном случае, по-видимому, происходит за счет активности низших хлоридов титана в момент образования и осаждения их из раствора. Источником этой активности не обязательно являются реакции типа $TiCl_4 + AlR_3 \rightarrow TiCl_3R + AlR_2Cl$; $TiCl_3R \rightarrow R^* + TiCl_3$, приводящие к образованию свободных радикалов, так как в опытах по совместной конденсации молекулярных пучков стирола и треххлористого титана (в отсутствие триэтилалюминия), описанных выше, было показано, что $TiCl_3$ в предельно дисперсном состоянии или в форме сильно дефектных структур — очень активный инициатор быстрой нестереоспецифической полимеризации.

В том случае, когда взаимодействие между четыреххлористым титаном и триэтилалюминием осуществляется в отсутствие мономера, осаждающиеся в результате реакции низшие хлориды титана успевают закристаллизоваться и утратить способность к низкотемпературному инициированию быстрых нестереоспецифических полимеризационных процессов. На поверхности кристаллов образуются стереоспецифические комплексы, которые при умеренном нагревании могут инициировать рост регулярных цепей. Микроскопическая картина исходной смеси аналогична представленной на рис. 3. В процессе полимеризации происходит медленное диспергирование кристаллических агрегатов низших хлоридов титана, и микроскопическая картина постепенно приближается к изображенной на рис. 4.

Выводы

Методом молекулярных пучков показано, что треххлористый титан в предельно дисперсном состоянии или в форме сильно дефектных структур при отсутствии сокатализатора способен инициировать быструю нестереоспецифическую низкотемпературную полимеризацию стирола.

Присутствие триэтилалюминия в качестве четвертого компонента в системе: предельно дисперсный $TiCl_3$ — мономер — растворитель не препятствует быстрой нестереоспецифической полимеризации.

Медленный процесс стереоспецифической полимеризации стирола в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ может иметь место в том случае, если мономер введен в реакцию после сформирования кристаллов $TiCl_3$. Разработанный метод

микроскопического наблюдения реакционной массы в запаянном капилляре применен для изучения процессов, происходящих в системе: стирол— $TiCl_4$ — $Al(C_2H_5)_3$ растворитель в зависимости от порядка смешения компонентов. Показано, что стереоспецифическая полимеризация в этой системе может протекать в том случае, если взаимодействие между $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$, приводящее к образованию низших хлоридов титана, и формирование их кристаллов имеют место в отсутствие мономера. Если осаждение низших хлоридов происходит в присутствии мономера, то в системе осуществляется быстрая нестереоспецифическая полимеризация.

Московский Государственный
университет им. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К а р г и н, В. А. К а б а н о в, В. П. З у б о в, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.
2. В. А. К а р г и н, Н. А. П л а т э, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
3. O. R u f f, F. Neumann, Z. Anorg. Chem., 128, 81, 1923.
4. N. G. G a y l o r d, H. M a r k, Linear and stereospecific addition polymers, New York, 1959.

STUDY OF THE POLYMERIZATION OF STYRENE ON A ZIEGLER TYPE CATALYST WITH THE AID OF THE MOLECULAR BEAM METHOD

V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. A. Kargin

S u m m a r y

Titanium trichloride in ultimately disperse form or of highly defective structure has been found with the aid of the molecular beam method to be capable of initiating the quick non-stereospecific low temperature polymerization of styrene in the absence of a cocatalyst. The presence of triethylaluminum as the fourth component in the system, ultimately dispersed $TiCl_3$ —monomer—solvent, does not hinder the rapid non-stereo-specific polymerization. The slow, stereospecific polymerization of styrene in the presence of $AlEt_3$ can take place provided the monomer is introduced in the reaction mixture after formation of $TiCl_3$ crystals. The method developed of microscopic observation of the reaction mixture in a sealed capillary has been applied for studying the processes taking place in the system: styrene— $TiCl_4$ — $AlEt_3$ —solvent, depending upon the order of mixing the components. It has been shown that stereospecific polymerization may take place if the interaction between $TiCl_4$ and $AlEt_3$ leading to the formation of lower titanium chlorides and their crystallization takes place in the absence of the monomer. If the lower chlorides are precipitated in the presence of the monomer the rapid non-stereospecific reaction takes place.