

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев*

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных исследованию механизма полимеризации мономеров в присутствии комплексных катализаторов, состоящих из четырех- и треххлористого титана и алюминийалкилов. Большинство работ содержит результаты исследования процессов полимеризации этилена и пропилена. Опубликованные данные о полимеризации стирола и диеновых соединений в основном посвящены изучению структуры образующихся полимеров [1—8], а немногочисленные кинетические исследования полимеризации стирола относятся к процессам, осуществляющимся под действием  $TiCl_4 - AlR_3$  [9].

Однако процессы, протекающие с четыреххлористым титаном в присутствии алюминийалкила, осложняются восстановлением  $TiCl_4$  в ходе процесса до различных соединений низших валентных форм титана. Кроме того, наличие даже малых количеств невосстановленного  $TiCl_4$  способно вызывать катионную полимеризацию стирола, протекающую с высокой скоростью.

Настоящая работа посвящена исследованию полимеризации стирола под действием систем из треххлористого титана и алюминийалкилов с целью выяснения механизма этого процесса. Для предотвращения выпадения полимера из раствора реакцию проводили в бензоле.

Экспериментальная часть

**Исходные вещества и их очистка.** С т и р о л трехкратно взбалтывали в течение часа с 20%-ным раствором едкого натра, промывали водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли в вакууме после кратковременной обработки его проволокой из металлического натрия. Перегнанный стирол хранили в стеклянных ампулах при  $-80^\circ$ . Перед опытом стирол перегоняли в вакууме на нужные порции.

**Б е н з о л** очищали от сернистых соединений многократным взбалтыванием с 10%-ной серной кислотой с последующей промывкой 10%-ным раствором едкого натра и водой до нейтральной реакции. Далее бензол длительно обрабатывали ртутью, сушили хлористым кальцием, металлическим натрием, перегоняли и подвергали очистке вымораживанием. При температуре замерзания в пределах  $0,03^\circ$  (термометр Бекмана) отбирали фракцию чистого бензола. Хранили бензол над проволокой из металлического натрия.

**Т р и з о б у т и л а л ю м и н и й** и **т р и э т и л а л ю м и н и й** сначала перегоняли в вакууме по ампулам с тонкими боковыми хвостами. Далее, путем обламывания кончика хвоста ампулы в токе азота<sup>1</sup>, алюми-

<sup>1</sup> Азот для удаления кислорода и следов влаги пропускали через нагретые трубки с инфузальной землей, покрытой закисью меди, через трубки с хлористым кальцием, с пятиокисью фосфора, концентрированной серной кислотой и через змеевик, охлаждаемый жидким кислородом.

нийалкил переводили в паук, изображенный на рис. 1, сюда же вводили бензол. Раствор алюминийалкила в бензоле после тщательного удаления растворенного азота и следов воздуха в вакууме разливали по предварительно взвешенным тонкостенным шарикам.

Треххлористый титан был синтезирован восстановлением четыреххлористого титана металлической сурьмой. Методом рентгенографии была установлена фиолетовая модификация кристаллов треххлористого титана ( $\alpha$ -форма). Размер кристаллов, измеренный под микроскопом при 200-кратном увеличении, в среднем составлял  $\sim 2-3 \mu$ .

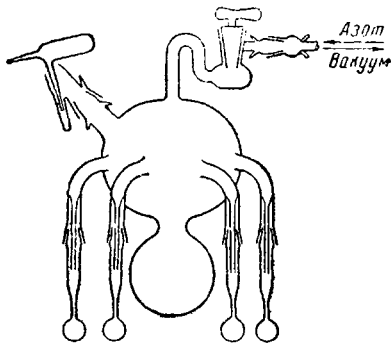


Рис. 1. Паук для дозирования алкил-алюминия

Дозировку треххлористого титана производили в атмосфере азота, после длительного выдерживания треххлористого титана в вакууме в пауке, аналогичном изображенному на рис. 1, в котором вместо шариков к шлифам припаивали пробирки малого диаметра. Методика и условия полимеризации и обработки полимера. Заполнение dilatометра производили на установке, изображенной на рис. 2. Установку с загруженным в сосуд 1 шариком, заполненным раствором алюминийалкила в бензоле, в течение 18 час. выдерживали в вакууме при остаточном давлении  $10^{-3}$  мм. Треххлористый титан в токе азота вносили в dilatометр 2 через боковую трубку. Трубку запаивали и треххлористый титан выдерживали в вакууме два часа. В ампулу 3 в атмосфере азота заливали бензол и свежеперегнаный стирол, которые путем замораживания и оттаивания освобождали от следов растворенного воздуха и переводили в сосуд 1. Поворотом шлифа разбивали шарик с катализатором и жидкость сливали в dilatометр. Содержимое dilatометра замораживали и при остаточном давлении азота 200—300 мм dilatометр оттаивали от вакуумной установки и вместе с капилляром погружали в высокий цилиндрический термостат. Мешалку dilatометра приводили во вращение магнитом, расположенным под термостатом. Основные кинетические зависимости определяли при  $75^\circ$ .

Для измерения молекулярного веса полистирол подвергали следующей обработке. Содержимое dilatометра в атмосфере азота разбавляли толуолом, полимер осаждали малыми порциями метанола, кипятили в 10%-ной соляной кислоте, промывали водой и метиловым спиртом от катализатора и кипятили в гексане для перевода в кристаллическое состояние части полимера, способного к кристаллизации [10]. Атактическую часть извлекали путем экстракции полистирола метилэтилкетонном. Кристаллический полимер подвергали аморфизации, для чего ампулу с полистиролом вакуумировали, в течение трех часов выдерживали при  $300^\circ$  и резко охлаждали до  $0^\circ$ . Аморфизованный полимер при комнатной температуре или при слабом подогреве легко растворялся в толуоле. После

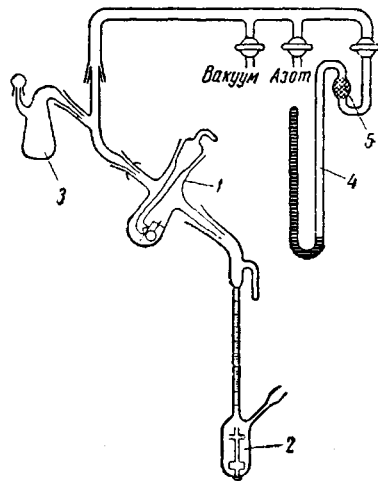


Рис. 2. Установка для заполнения dilatометра:

1 — сосуд для разбивания шарика с алюминийалкилом; 2 — dilatометр; 3 — ампула; 4 — манометр; 5 — фильтр с золотой фольгой

пересадения метанолом и вторичной аморфизации толуольный раствор свежееаморфизованного полимера центрифугировали, и методом светорас-сеяния или измерением вязкости определяли молекулярный вес поли-мера.

**Результаты опытов и их обсуждение**

На рис. 3 и 4 представлены зависимости выхода полимера от времени при различной концентрации треххлористого титана и мономера. Зна-чения начальных скоростей полимеризаций ( $w$ ) при различных концен-трациях мономера и катализатора приведены в табл. 1 и 2.

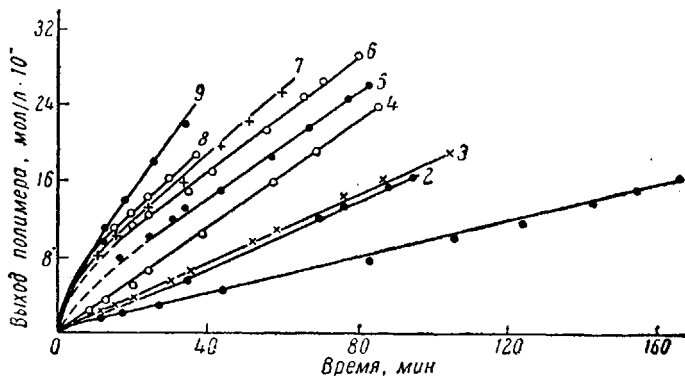


Рис. 3. Полимеризация стирола при различной концент-рации  $TiCl_3$

Концентрация стирола  $\sim 3,5$  мол/л, триизобутилалюминия 0,03 мол/л.  
 Концентрация треххлористого титана: 1 — 0,0159; 2 — 0,0250; 3 — 0,0228; 4 — 0,0283; 5 — 0,0354; 6 — 0,0374; 7 — 0,0554; 8 — 0,0600; 9 — 0,1430 мол/л

Наблюдается пропорциональная зависимость между скоростью поли-меризации и концентрацией треххлористого титана в области от  $\sim 0,02$  до 0,15 мол/л (рис. 5) и между скоростью полимеризации и концентрацией

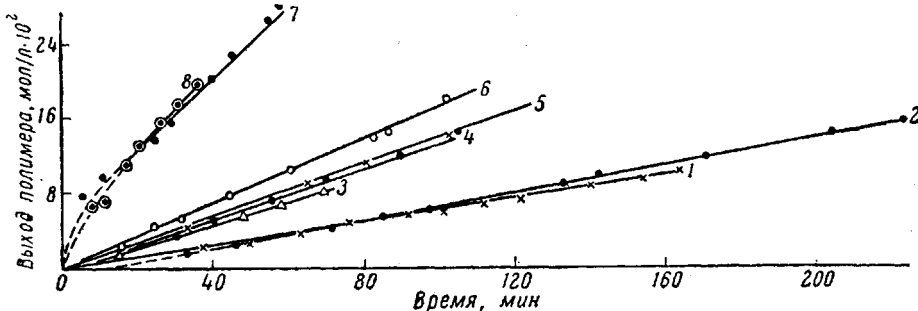


Рис. 4. Полимеризация при различной концентрации стирола

Концентрация триизобутилалюминия  $\sim 0,02-0,03$  мол/л; треххлористого титана  $\sim 0,05$  мол/л. Кон-центрация стирола: 1 — 0,650; 2 — 0,675; 3 — 1,28; 4 — 1,21; 5 — 1,48; 6 — 2,10; 7 — 3,67; 8 — 3,74 мол/л

стирола (рис. 6). Скорость, отнесенная к единице концентрации стиро-ла и треххлористого титана, не зависит от концентрации триизобутил-алюминия (0,01—0,06 мол/л), а также от соотношения компонентов ката-лизатора (табл. 3 и 4).

Температурную зависимость скорости полимеризации стирола опреде-ляли в области  $63-84^\circ$  в присутствии триэтилалюминия как соединения более термостойкого, чем триизобутилалюминий.

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации треххлористого титана

| Концентрация, моль/л |                |          | $w \cdot 10^3$ ,<br>моль/л·мин | $w \cdot 10^4$<br>[стирол], моль/л·мин |
|----------------------|----------------|----------|--------------------------------|----------------------------------------|
| Стирол               | $Al(C_2H_5)_3$ | $TiCl_3$ |                                |                                        |
| 3,80                 | 0,0254         | 0,0159   | 0,090                          | 2,37                                   |
| 3,58                 | 0,0352         | 0,0228   | 0,186                          | 5,22                                   |
| 3,65                 | 0,0373         | 0,0250   | 0,186                          | 5,10                                   |
| 3,80                 | 0,0338         | 0,0283   | 0,275                          | 7,25                                   |
| 3,61                 | 0,0263         | 0,0354   | 0,259                          | 7,20                                   |
| 3,80                 | 0,0275         | 0,0374   | 0,284                          | 7,45                                   |
| 3,67                 | 0,0257         | 0,0554   | 0,352                          | 9,60                                   |
| 3,74                 | 0,0339         | 0,0600   | 0,379                          | 10,10                                  |
| 3,40                 | 0,0227         | 0,1430   | 0,635                          | 18,60                                  |

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации от концентрации стирола

| Концентрация, моль/л |          |        | $w \cdot 10^3$ ,<br>моль/л·мин | $w \cdot 10^3$<br>[ $TiCl_3$ ]<br>моль/л·мин | Концентрация, моль/л |          |        | $w \cdot 10^3$ ,<br>моль/л·мин | $w \cdot 10^3$<br>[ $TiCl_3$ ]<br>моль/л·мин |
|----------------------|----------|--------|--------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|----------|--------|--------------------------------|----------------------------------------------|
| $Al(C_2H_5)_3$       | $TiCl_3$ | Стирол |                                |                                              | $Al(C_2H_5)_3$       | $TiCl_3$ | Стирол |                                |                                              |
| 0,0326               | 0,0558   | 0,650  | 0,060                          | 1,08                                         | 0,0159               | 0,0558   | 1,48   | 0,131                          | 2,34                                         |
| 0,0309               | 0,0537   | 0,675  | 0,072                          | 1,34                                         | 0,0239               | 0,0505   | 2,10   | 0,168                          | 3,34                                         |
| 0,0291               | 0,0535   | 1,21   | 0,123                          | 2,29                                         | 0,0257               | 0,0554   | 3,67   | 0,352                          | 6,35                                         |
| 0,0290               | 0,0547   | 1,28   | 0,112                          | 2,04                                         | 0,0339               | 0,0600   | 3,74   | 0,379                          | 6,34                                         |

На рис. 7 нанесена зависимость выхода полимера от времени при различных температурах. Данные о скоростях полимеризации, отнесенных к единице концентрации стирола и треххлористого титана ( $w'$ ) при различных температурах, приведены в табл. 5.

На рис. 8 показана зависимость  $\lg w'$  от  $1/T$ . Вычисленная энергия активации составляет 11,0 ккал/моль.

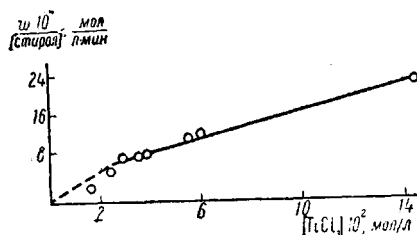


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации треххлористого титана

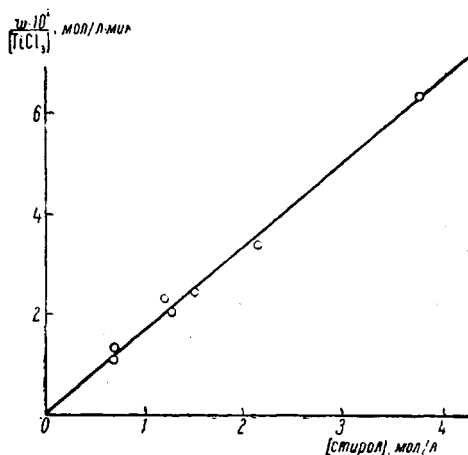


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации от концентрации стирола

Полученный полистирол представляет собой в основном кристаллический труднорастворимый продукт, наряду с которым (в количестве 20—30%) образуется низкомолекулярный полимер с молекулярным весом порядка 20 000—30 000. В высокомолекулярной части полимера рентгенографически установлено 95—97%-ное содержание кристаллического продукта. Атактическая часть полимера, извлекающаяся метилэтилкетонем

Таблица 3

Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации триизобутилалюминия

| Концентрация, моль/л |                                                 |                   | $w \cdot 10^3$ ,<br>моль/л·мин | $w \cdot 10^3$ ,<br>[стирол] [TiCl <sub>4</sub> ],<br>моль/л·мин |
|----------------------|-------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Стирол               | Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> | TiCl <sub>4</sub> |                                |                                                                  |
| 3,93                 | 0,0132                                          | 0,0426            | 0,320                          | 1,90                                                             |
| 3,61                 | 0,0263                                          | 0,0354            | 0,259                          | 2,03                                                             |
| 3,80                 | 0,0275                                          | 0,0374            | 0,284                          | 2,00                                                             |
| 4,16                 | 0,0612                                          | 0,0434            | 0,340                          | 1,89                                                             |

Таблица 4

Зависимость скорости полимеризации стирола от отношения Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>; TiCl<sub>4</sub>

| Концентрация, моль/л |                   |                                                 | Суммарная концентрация катализаторов $\cdot 10^3$ , моль/л | Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> /<br>TiCl <sub>4</sub> | $w \cdot 10^3$<br>моль/л·мин | $w \cdot 10^3$<br>[стирол] [TiCl <sub>4</sub> ],<br>моль/л·мин |
|----------------------|-------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Стирол               | TiCl <sub>4</sub> | Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> |                                                            |                                                                        |                              |                                                                |
| 3,93                 | 0,0426            | 0,0132                                          | 5,58                                                       | 0,309                                                                  | 0,304                        | 1,82                                                           |
| 3,61                 | 0,0354            | 0,0263                                          | 6,17                                                       | 0,740                                                                  | 0,259                        | 2,03                                                           |
| 3,80                 | 0,0374            | 0,0275                                          | 6,49                                                       | 0,737                                                                  | 0,284                        | 2,00                                                           |
| 3,80                 | 0,0283            | 0,0338                                          | 6,21                                                       | 1,19                                                                   | 0,275                        | 1,97                                                           |
| 3,65                 | 0,0250            | 0,0373                                          | 6,23                                                       | 1,49                                                                   | 0,186                        | 2,05                                                           |
| 3,58                 | 0,0228            | 0,0352                                          | 5,80                                                       | 1,54                                                                   | 0,186                        | 2,28                                                           |

[5], составляет 5—3%. Измеренные характеристические вязкости кристаллического полистирола, полученного при концентрациях треххлористого титана и триизобутилалюминия, равных 0,02—0,03 моль/л, при концентрациях стирола ~3,5 моль/л и при глубине превращения до 18,5%, равны

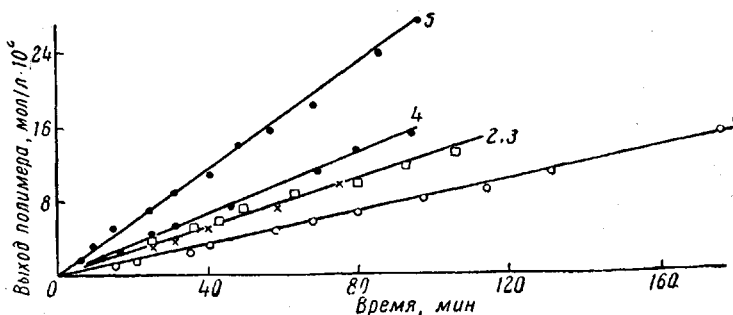


Рис. 7. Полимеризация стирола при различных температурах  
Концентрация TiCl<sub>4</sub> ~ 0,4 моль/л; триизобутилалюминия ~ 0,05 моль/л; стирола ~ 3,5 моль/л: 1 — 63,5°; 2 и 3 — 66,6° и 72,2°; 4 — 74,8°; 5 — 84,0°

2,5—3,5. Близкие значения характеристических вязкостей были получены при полимеризации стирола в присутствии TiCl<sub>4</sub> — Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> [11].

Данные о молекулярных весах, вычисленных из величин характеристических вязкостей по формуле:  $[\eta] = 1,10 \cdot 10^{-4} M_v^{0,725}$  [12, 13], а также определенных методом светорассеяния ( $M_c$ ), приведены в табл. 6. Из полученных данных видно, что молекулярный вес в исследованных условиях составляет величину порядка 1 000 000—1 500 000 и практически не зависит от концентрации мономера и глубины превращения.

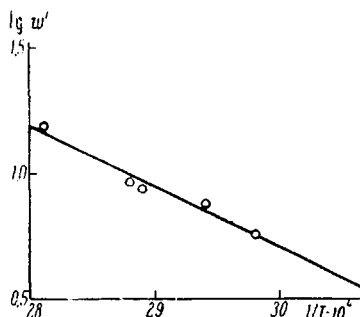
Наблюдающаяся линейная зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации мономера и треххлористого титана, а также неза-

Таблица 5

## Зависимость скорости полимеризации стирола от температуры

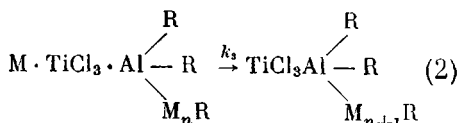
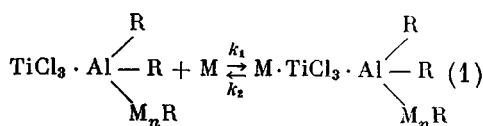
| Температура, °C | Концентрация, моль/л |                           |        |        | $w \cdot 10^3$ , моль/л·мин | $w' = \frac{w \cdot 10^3}{[TiCl_3][стирол]}$ |
|-----------------|----------------------|---------------------------|--------|--------|-----------------------------|----------------------------------------------|
|                 | $TiCl_3 \cdot 10^3$  | $Al(C_2H_5)_3 \cdot 10^3$ | стирол | бензол |                             |                                              |
| 84,0            | 4,64                 | 5,51                      | 3,90   | 6,17   | 0,281                       | 15,5                                         |
| 74,8            | 4,25                 | 5,50                      | 4,06   | 6,00   | 0,159                       | 9,2                                          |
| 72,2            | 4,61                 | 6,06                      | 3,14   | 7,19   | 0,125                       | 8,6                                          |
| 66,6            | 4,40                 | 5,55                      | 3,81   | 6,31   | 0,125                       | 7,5                                          |
| 63,5            | 4,55                 | 5,76                      | 3,23   | 7,05   | 0,083                       | 5,7                                          |

висимость скорости процесса от концентрации алюминийалкила и постоянство молекулярного веса при разных концентрациях мономера дают основания полагать, что полимеризация стирола протекает по тому же механизму, который имеет место при полимеризации этилена и пропилена. Для всех этих трех мономеров наблюдаются сходные кинетические зависимости.

Рис. 8. Зависимость  $\lg w'$  от  $1/T$ 

Можно считать, что число активных центров определяется концентрацией активных комплексов  $TiCl_3 \cdot AlR_3$  на поверхности треххлористого титана, т. е. величиной, пропорциональной поверхности треххлористого титана. Количество алюминийалкила, которое применяли в работе, всегда превосходило число активных центров, поэтому изменение концентрации этой компоненты катализатора никак не сказывалось на скорости процесса. Можно полагать что полимеризация в

присутствии комбинированных катализаторов протекает через стадию комплексообразования катализатора с мономером (M) на поверхности, с последующим присоединением поляризованной молекулы к растущей полимерной цепи ( $M_nR$ ) в комбинированном катализаторе



Как следует из реакций (1) и (2), акты роста цепи при полимеризации в присутствии комбинированного катализатора, как и при полимеризации с литийалкилами в углеводородной среде [14], протекают путем взаимодействия мономера с двумя компонентами комбинированного катализатора, и, следовательно, процесс полимеризации не является типично анионным.

Однако (по сравнению с полимеризацией в присутствии LiR в углеводородной среде) эти процессы обладают значительным своеобразием,

Таблица 6

## Молекулярные веса полистирола

| Концентрация стирола, моль/л | Преобразование, вес. % | $M_n \cdot 10^{-3}$ | $M_c \cdot 10^{-3}$ | Концентрация стирола, моль/л | Преобразование, вес. % | $M_n \cdot 10^{-3}$ | $M_c \cdot 10^{-3}$ |
|------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 1,20                         | 5,6                    | 1050                | —                   | 3,38                         | 2,5                    | —                   | 700                 |
| 1,20                         | 7,7                    | 1490                | —                   | 3,66                         | 8,8                    | 1300                | 900                 |
| 1,26                         | 8,9                    | 1400                | —                   | 3,05                         | 18,5                   | 910                 | —                   |
| 1,17                         | 10,0                   | 1300                | —                   | —                            | —                      | —                   | —                   |

ибо природа связи в комплексах комбинированного катализатора с мономером отличается от характера взаимодействия мономеров с литиевой компонентой катализатора LiR.

Согласно вышеприведенным реакциям (1) и (2) общая скорость реакции описывается уравнением

$$w = k_3 \frac{k_1 [C_0] [M]}{k_2 + k_3}, \quad (3)$$

где  $[C_0]$  соответствует концентрации  $TiCl_3 \cdot Al \cdot R_2M_nR$  на поверхности, т. е. в соответствии с экспериментальными данными скорость реакции пропорциональна концентрации мономера.

Для полимеризации стирола, так же как и для полимеризации этилена и пропилена, вероятно  $k_2 \gg k_3$ ; тогда

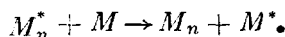
$$w = \frac{k_3 k_1}{k_2} [C_0] [M] = A \cdot e^{-(E_3 - Q) / RT} [C_0] [M], \quad (4)$$

где  $E_3$  — энергия активации реакции (2), а  $Q$  — тепловой эффект реакции образования комплекса мономера с катализатором (реакции (1)).

Следует отметить, что энергии активации при полимеризации этилена и пропилена в присутствии  $TiCl_3 \cdot AlR_3$  [2, 13, 15] близки к энергии активации стирола, равной 11 ккал/моль. Между тем скорость полимеризации стирола значительно ниже, что, по-видимому, связано с более низкой величиной предэкспоненциального множителя  $A$  при полимеризации стирола (4).

Энергия активации полимеризации стирола с фиолетовой модификацией треххлористого титана является величиной, близкой к значению энергии активации, полученному при полимеризации стирола в присутствии четыреххлористого титана с алюминийалкилом [9].

Близкие значения молекулярных весов при различных концентрациях стирола указывают на то, что, как и при полимеризации пропилена, размеры молекулярных цепей в основном определяются реакцией передачи цепи на мономере [13, 15]



Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность З. В. Звонковой и Н. С. Ивановой за определение модификации  $\alpha$ - $TiCl_3$  и Н. В. Маклецовой за измерение молекулярных весов полимеров методом светорассеяния.

### Выводы

1. Проведено исследование кинетики полимеризации стирола под действием треххлористого титана и алюминийалкила в бензоле.
2. Показано, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера и треххлористого титана.
3. Определена энергия активации процесса полимеризации стирола, равная 11 ккал/моль.
4. На основании полученных данных об отсутствии зависимости длины молекулярной цепи от концентрации мономера сделан вывод о том, что молекулярный вес полистирола определяется реакцией передачи цепи на мономере.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
28 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1708, 1955.
2. J. K. Stille, Chem. revs., 58, 541, 1958.
3. G. Natta, Chem. et ind., 77, 1009, 1957.

4. G. Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 393, 1956.
5. G. Natta, *Makromolek. Chem.*, **16**, 213, 1955.
6. G. Natta, *Supplemento «La ricerca scientifica»*, Anno 28, Roma 1958.
7. C. Overberger, F. Ang, H. Mark, *J. Polymer Sci.*, **35**, 381, 1959.
8. А. С. Шевляков, В. С. Этлис, К. С. Минскер, Л. М. Дегтярева, Г. Г. Федосеева, М. М. Кучеренко, *Докл. АН СССР*, **122**, 1076, 1958.
9. F. Danusso, B. Calcagno, D. Sianesi, *La chim. l'industr.*, 1958, стр. 13.
10. J. L. R. Williams, J. V. Berghie, K. R. Dunham, W. J. Dulmage, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1716, 1957.
11. F. Danusso, *Chim. Ind.*, **41**, 515, 1959.
12. F. Danusso, G. Moraglio, *J. Polymer Sci.*, **24**, 161, 1957; **31**, 122, 1958.
13. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Makromolek. Chem.*, **24**, 258, 1957.
14. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **1**, 1258, 1959.
15. G. Natta, I. Pasquon, *Advances in catalysis*, **11**, 2, New York, London, 1959.

## POLYMERIZATION OF STYRENE BY THE ACTION OF COMPLEX CATALYSTS

E. Y. ZABOLOTSKAYA, A. R. GANTMAKHER, S. S. MEDVEDEV

### Summary

The polymerization of styrene in benzene solution under the action of titanium trichloride and alkylaluminum compounds at 75° has been investigated. The rate of polymerization has been shown to be proportional to the concentration of styrene and titanium trichloride and to be independent of the aluminum alkyls (within the concentration range 0.01—0.06 mole/l). The activation energy of the polymerization reaction is 11 Kcal/mole. The resultant polystyrene contains about 60—70% of crystalline polymer with a molecular weight of the order of 1000000—1500000.