

**К ВОПРОСУ О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ПРОПИЛЕНОМ
В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
ЦИГЛЕРА — НАТТА**

Г. А. Раэзуваев, К. С. Минскер, И. З. Шапиро

Большое значение в практике полимеризации α -олефинов в последние годы приобрели катализаторы Циглера — Натта и особенно $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$, позволившие получать высококристаллические полимеры. За эти годы в литературе появилось много работ, посвященных индивидуальным стереоспецифическим полимерам, особенно изотактическим полипропилену и полистиролу. Гораздо менее изучены процессы сополимеризации α -олефинов, за исключением, пожалуй, пары этилен — пропилен. О сополимеризации пропилена со стиролом нам удалось найти лишь одно упоминание в исчерпывающей монографии Гейлорда и Марка [1]. Указано, что продукт сополимеризации с малым выходом получался в присутствии катализатора $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, взятого в молярном соотношении 1 : 2,5, в *n*-гептане при температуре реакции 62—100° за 6 час. Полученный продукт содержал 14,6% масла, 32,8% аморфного полимера, растворимого в эфире, 19,8% растворимого в *n*-гептане продукта с температурой размягчения 90° и 32,8% нерастворимого кристаллического остатка. Указаний о применении катализаторов на основе $TiCl_3$ для целей сополимеризации пропилена со стиролом в литературе найти не удалось.

Поэтому нам казалось интересным провести сополимеризацию указанной пары мономеров с использованием в качестве катализатора системы, состоящей из смеси $TiCl_3$ с $Al(C_2H_5)_3$. В качестве растворителя использовали как насыщенные (деароматизированный бензин марки «калоша», *n*-гептан), так и ароматические (бензол, *o*-ксилол) углеводороды.

Таблица 1

**Сополимеризация стирола с пропиленом
(бензин 350 г, 15 час., $TiCl_3$ (Sb)- $Al(C_2H_5)_3$ = 1:2,2)**

Содержание в реакционной массе, вес. %		Выход, г	Т. пл. про- дукта реак- ции, °C	Удельная ударная вязкость по Динстатту, $\kappa F/cm \cdot cm^2$	Относительное удлинение при разрыве, %
стирола	пропилена				
100	—	320	225	0,6	—
—	100	560	165	Вязкий	647
95	5	250	200—207	2,9	—
95	5	—		1,0*	—
85	15	220	200—205	5,8	85
85	15	—		Хрупкий*	—
75	25	200	200—203	6,5	81
75	25	—		Хрупкий*	—
65	35	255	195—201	7,2	66
65	35	—		Хрупкий*	—
50	50	280	143—160	15,8	127

* Механическая смесь.

Реакцию проводили в автоклавах из специальной стали, емкостью 4 л, при 60° по описанной ранее методике [2]. Все работы проводили в присутствии 3,5 г TiCl₃, 350 г соответствующего растворителя и первоначальном весовом соотношении стирол:пропилен=65 : 35. Указанное соотношение исходных мономеров в реакционной смеси было выбрано после серии разведывательных опытов, основывающихся на требовании минимального понижения температуры плавления продукта сополимеризации стирола с пропиленом по сравнению с температурой плавления изотактического полистирола.

Результаты типичных опытов сведены в табл. 1. Там же приведены свойства соответствующих механических смесей полистирола с полипропиленом, которые готовили при температуре опыта из индивидуальных порошкообразных полимеров при интенсивном перемешивании в среде бензина и последующим добавлением метилового спирта.

Наиболее интересным при изучении процесса сополимеризации стирола с пропиленом явилось аномальное увеличение скорости полимеризации пропилена, находящегося в смеси со стиролом. Это тем более интересно, что реакционная способность стирола в чисто ионных и радикальных процессах много выше (легко полимеризуется в твердые продукты практически при любом методе инициирования), чем у пропилена, который полимеризуется в твердые продукты только в присутствии

Таблица 2

Состав и свойства полимерного продукта сополимеризации стирола с пропиленом в зависимости от способа подачи пропилена в реакционный объем
(растворитель — 350 г, TiCl₃ (Sb) : Al(C₂H₅)₃ = 1:2,2; стирол 350 г, пропилен 203 г)

Способ загрузки пропилена в реакционный объем	Растворитель	Время реакции, часы	Выход полимерного продукта, г	Соотношение звеньев пропилен : стирол в полимерном продукте	Т. пл. полимерного продукта, °C	Удельная ударная вязкость по Динистату, кГ/см·см*	Относительное удлинение при разрыве, %
Одновременная загрузка мономеров	Бензин	1,5	180	32:1	150	41	170
То же	То же	1,0	150	26:1	150—155	46	200
»	«-Гептан	1,0	163	37:1	153—157	—	—
»	Стирол	1,5	222	22:1	155	28	120
»	То же	1,2	203	160:1	158	65	230
»	Бензин	15	260	2:1	203	6,4	61
»	То же	15	250	2:1	195—201	7,2	66
»	«-Гептан	15	275	2,5:1	202—208	—	—
»	Бензол	15	360	3,1:1	195—200	—	—
»	Стирол	15	394	2:1	200	5,6	40
Подача пропилена в реакционный объем при постоянном давлении 6±1 atm	«-Гептан	0,3	157	530:1	158	—	—
То же 6,5±0,5 atm	Бензин	0,7	162	1000:1	160—164	53	350
»	Стирол	0,8	172	Поли-пропилен	160—165	110	585
То же 6±1 atm	То же	1	250	3:1	185—195	9,8	100
Подача пропилена в реакционный объем порциями с интервалом 15—20 мин. после окончания интенсивного падения давления	Бензин	8	250	3:1	185—195	9,8	100
То же, с интервалом 15 мин.	Стирол	6	333	3:1	190	8,2	79

тетерогенных стереоспецифических катализаторов. Этот факт еще раз подтверждает положение о необычной ионной полимеризации α -олефинов, протекающей в присутствии катализаторов Циглера — Натта [3—6]. На рис. 1 приведены скорости поглощения пропилена при одновременной загрузке мономеров (1) и при подаче газообразного пропилена в реакционный объем при постоянном давлении 6 ± 1 atm (2).

При прекращении реакционного процесса сразу же после падения давления в автоклаве (соответственно через 1,5 и 0,4—0,8 часа) в обоих случаях успевало прореагировать более 90% пропилена. Продуктом реакции являлся полипропилен, содержащий одно мономерное звено стирола в макромолекуле более чем на 20—30 пропиленовых звеньев, а иногда и совсем не содержащий стирольных звеньев, даже если реакционный процесс проводили в отсутствие специальных растворителей в среде мономерного стирола (см. табл. 2). Если же продолжали нагревание реакционной смеси после падения давления еще 10—15 час., то получали полимерный материал, содержащий также и стирольные звенья в макромолекуле и резко отличающийся по свойствам как от полимерного продукта быстрой сополиме-

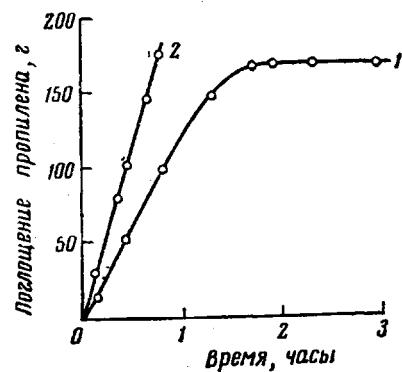


Рис. 1. Скорость поглощения пропилена в автоклаве:
1 — одновременная загрузка мономеров;
2 — подача пропилена при постоянном давлении 6 ± 1 atm

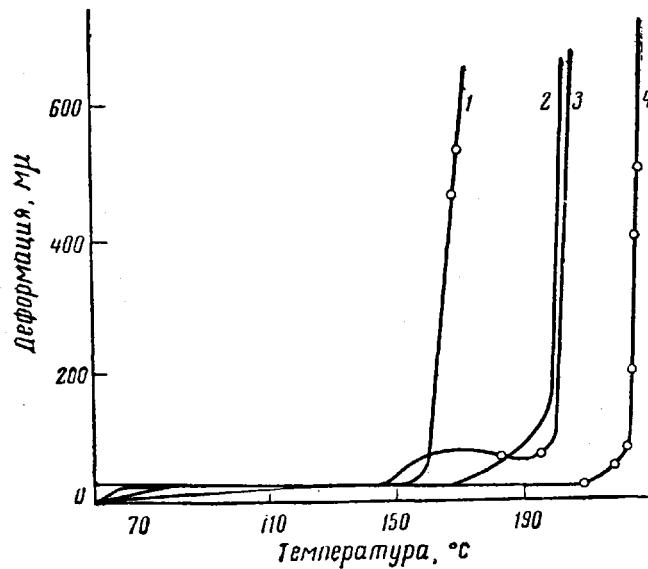


Рис. 2. Термомеханические кривые:
1 — изотактический полипропилен; 2 — продукт сополимеризации, плавящийся при 195—205°; 3 — механическая смесь полистирола с полипропиленом в весовом соотношении 65 : 35; 4 — изотактический полистирол

ризации (т. пл. 200° против 155—160°) и индивидуальных полипропиленов и полистиролов, так и от механических смесей этих полимеров (табл. 2).

Кроме того, механическая смесь индивидуальных полимеров стирола и пропилена легко фракционировалась (после аморфизации стирола) селективными растворителями. Резко отличаются по характеру также

и термомеханические кривые (рис. 2) продукта сополимеризации (2), механической смеси (3) и индивидуальных полипропилена (1) и полистирола (4). Для механических смесей индивидуальных полимеров характерным является наличие двух точек перехода (порядка 160° и 200—210°) уже при весовом соотношении полистирол : полипропилен = 95 : 5 (рис. 3), тогда как обычно полимерный продукт не имел точки перехода при 160°.

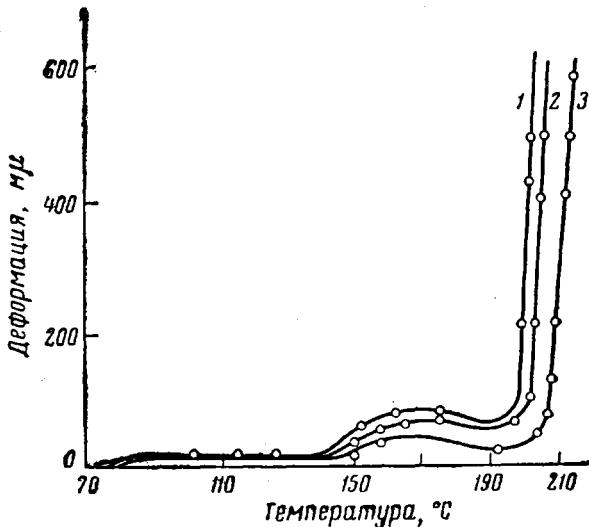


Рис. 3. Термомеханические кривые механических смесей полистирола с полипропиленом, взятых в весовых соотношениях:

1 — 65 : 35; 2 — 85 : 15; 3 — 95 : 5

Интересно, что полимерный продукт, по свойствам очень близкий к продукту, получающемуся при одновременной загрузке мономеров и времени реакции 15 час., образуется при порционной добавке пропилена с интервалом подачи пропилена в зону реакции 15—20 мин. каждый раз после окончания интенсивного падения давления в автоклаве. Это видно из той же табл. 2.

Можно сделать предположение, что получающийся продукт представляет собой блоксополимер. Это заключение является рабочей гипотезой и требует дальнейшей проверки.

Аномальное увеличение скорости полимеризации пропилена в присутствии стирола может быть обязано ранее открытому эффекту влияния на скорость процесса стереоспецифической полимеризации пропилена агентов электронно-донорного типа [7]. В данном случае роль донорной добавки, координирующейся с катализатором и активирующей каталитическую систему, играет мономерный стирол, обладающий замкнутой сопряженной системой π-электронов.

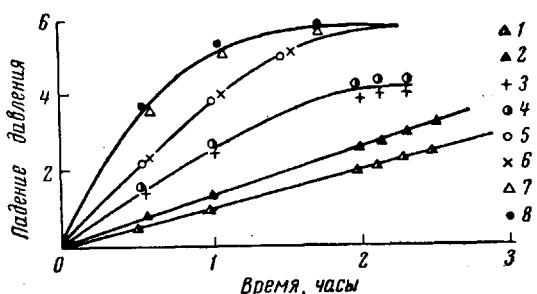


Рис. 4. Скорости поглощения пропилена в зависимости от природы растворителя и использованного треххлористого титана:

1 — $TiCl_4(Sb)$, бензол; 2 — $TiCl_4(Sb)$, о-ксилол; 3 — $TiCl_4(Al)$, бензин; 4 — $TiCl_4(Sb)$, бензин; 5 — $TiCl_4(Sb)$, о-ксилол; 6 — $TiCl_4(Al)$, бензол; 7 — $TiCl_4(Sb)$, бензол; 8 — $TiCl_4(Al)$, о-ксилол

Аномальное увеличение скорости полимеризации пропилена в присутствии стирола может быть обязано ранее открытому эффекту влияния на скорость процесса стереоспецифической полимеризации пропилена агентов электронно-донорного типа [7]. В данном случае роль донорной добавки, координирующейся с катализатором и активирующей каталитическую систему, играет мономерный стирол, обладающий замкнутой сопряженной системой π-электронов.

Интересно, что замена растворителей из класса насыщенных углеводородов на ароматические углеводороды также увеличивает скорость связывания пропилена, причем скорость связывания пропилена еще больше зависит от природы используемого треххлористого титана. Более того, природа треххлористого титана оказывает решающее влияние на свойства получаемого продукта при одних и тех же условиях проведения эксперимента, что хорошо видно из табл. 3 и рис. 4.

Таблица 3

Сополимеризация стирола с пропиленом в присутствии различных растворителей и различных образцов треххлористого титана
(15 час., растворитель — 350 г, $TiCl_3 : Al(C_2H_5)_2 = 1 : 2,2$)

Природа треххлористого титана	Растворитель	Выход полимерного продукта, г	Т. пл. продукта, °C	Удельная ударная вязкость по Динстату, кГ/см·см ²	Относительное удлинение при разрыве, %
$TiCl_3(H)$	н-Гептан	145	149	79	218
$TiCl_3(H)$	Бензол	140	150	62	180
$TiCl_3(Si)$	Бензин	115	145	103	657
$TiCl_3(Si)$	Бензол	125	150	70,6	220
$TiCl_3(Si)$	о-Ксиол	185	150	51,5	212
$TiCl_3(Al)$	Бензин	225	195—208	6,6	66
$TiCl_3(Al)$	Бензол	340	195—205	5,1	45
$TiCl_3(Al)$	о-Ксиол	310	190—203	5,6	28
$TiCl_3(Sb)$	Бензин	255	195—201	7,2	66
$TiCl_3(Sb)$	Бензол	360	195—200	4,1	32
$TiCl_3(Sb)$	о-Ксиол	310	193—200	5,6	30
$TiCl_3(Si) + AlCl_3^*$	Бензин	160	145	32	242
$TiCl_3(Si) + SbCl_3^{**}$	Бензин	200	155	29	185

* $TiCl_3 : AlCl_3 = 4 : 1$. ** $TiCl_3 : SbCl_3 = 9 : 1$.

Нами использованы образцы треххлористого титана, полученного восстановлением $TiCl_4$ водородом, металлическим алюминием, сурьмой или кремнием и обозначенные в дальнейшем для удобства $TiCl_3(H)$, $TiCl_3(Al)$, $TiCl_3(Sb)$ и $TiCl_3(Si)$ соответственно.

Однозначно показано, что полученный в присутствии $TiCl_3(H)$ или $TiCl_3(Si)$ продукт сополимеризации в одних и тех же условиях проведения эксперимента имеет т. пл. порядка 150—155° и относительное удлинение при разрыве 200—650%, в то время как продукт сополимеризации, полученный в присутствии $TiCl_3(Al)$ и $TiCl_3(Sb)$, имеет т. пл. 195—208° и относительное удлинение порядка 30—70%. Этот примечательный факт находится в согласии с озглядами, развиваемыми в работе [5], о роли поверхностных электронных дефектов в гетерогенной катализитической полимеризации. Применяемые образцы треххлористого титана представляют собой, за исключением $TiCl_3(H)$ и, пожалуй, $TiCl_3(Si)$, смешанные кристаллы хлорида титана с соответствующими хлоридами алюминия и сурьмы и, естественно, должны отличаться один от другого

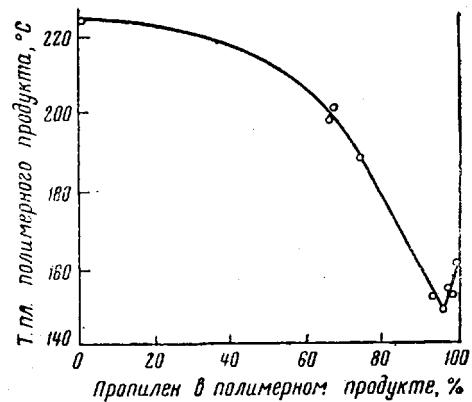


Рис. 5. Зависимость температуры плавления от содержания пропиленовых звеньев в полимерном продукте

катализитическими свойствами, которые находятся в прямой связи с дефектностью структуры поверхности гетерогенной компоненты катализатора и различной энергетической характеристикой активных центров.

На основании изучения свойств получающихся полимерных продуктов и состава продукта, рассчитанного из балансовых операций, можно оценить зависимость температуры плавления продукта сополимеризации от содержания в нем стирольных звеньев. Эта зависимость представлена на рис. 5. Интересно, что небольшое содержание стирольных звеньев в продукте сополимеризации (пропилен:стирол $> 10 : 1$) приводит к аморфизации макромолекул полимерного продукта, температура плавления которого ниже, чем у полипропилена.

В заключение выражаем благодарность А. С. Шевлякову и В. С. Этлису за проявленный интерес и помочь при проведении работы, а также В. В. Гузеву за определение физико-механических характеристик полимерных продуктов. В работе принимала участие также студентка М. Л. Балашова.

Выводы

1. Изучена сополимеризация стирола с пропиленом в присутствии гетерогенной катализитической системы на основе треххлористого титана и триэтилалюминия.
2. В первой стадии процесса полимеризуется практически один пропилен с аномально высокой скоростью.
3. Состав полимерного продукта и его физико-механические свойства можно регулировать способом подачи пропилена в реакционный объем, временем проведения процесса и природой используемого треххлористого титана.

Поступила в редакцию
7 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Gaylord, H. F. Mark, *Linear and Stereoregular Addition Polymers*, Intersci. Publ. Inc., N. Y., 1959.
2. В. С. Этлис, К. С. Минскер, А. И. Кириллов, М. М. Кучеренко, Ж. прикл. химии, 32, 418, 1959.
3. G. Natta, J. Inorg. and Nucl. Chem., 8, 589, 1958.
4. J. Figuikawa, T. Tsugita, J. Polymer Sci., 36, 275, 1959.
5. К. С. Минскер, В. К. Быховский, Высокомолек. соед., 2, 535, 1960.
6. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1655, 1960.
7. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, В. К. Быховский, Высокомолек. соед., 2, 404, 1960.

ON THE COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND PROPYLENE IN THE PRESENCE OF A HETEROGENEOUS ZIEGLER—NATTA CATALYTIC SYSTEM

G. A. Razuvaev, K. S. Minskher, I. Z. Shapiro

Summary

Copolymerization of styrene and propylene in the presence of a heterogeneous catalyst based on titanium trichloride and triethylaluminum has been investigated. Depending upon the method of feeding propylene into the reaction vessel, upon the polymerization time and upon the nature of the titanium trichloride, polymeric products with a very wide range of properties may be obtained: m. p. from 145 to 208° specific impact viscosity according to Dinstead 4 to 100 kg/cm/cm², relative elongation on rupture 650 to 30%. The reactivity of propylene in the heterogeneous stereospecific copolymerization reaction has been found to be higher than that of styrene, the latter considerably augmenting the copolymerization rate of the former. It has been suggested that the copolymerization products are block copolymers of propylene with styrene.