

УДК 66.095.264:678.746

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
НА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ:
ЭФИР — ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ТИТАН — ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЙ**

V. П. Мардыкин, А. М. Антипова

В последние годы для получения полиолефинов большое значение приобрели металлоорганические катализаторы, модифицированные полярными добавками (эфиром, аминами, фосфинами и др.).

Выяснению природы влияния комплексообразующих добавок донорного типа на полимеризацию и восстановление переходного металла посвящен ряд работ [1—9]. Однако многие аспекты этого вопроса остаются невыясненными в силу чрезвычайной сложности трехкомпонентных катализитических систем.

Известно, что соединения нуклеофильного типа способны взаимодействовать как с алюминийорганическими соединениями, так и с галоидопроизводными переходного металла и с уже сформированным катализитическим комплексом. При использовании в качестве алюминийорганического соединения алкилалюминийгалогенидов применение нуклеофильных добавок приводит к реакции диспропорционирования алюминийорганических соединений [2, 10].

Указанные выше взаимодействия определенным образом сказываются на поведении катализитического комплекса в ходе полимеризации. Известно, что введение добавок указанного типа в ряде случаев приводит к образованию катализитических систем с высокой активностью и улучшенной стереоспецифичностью при полимеризации некоторых α -олефинов и диолефинов.

Полимеризация стирола на подобных катализаторах изучалась в работах [1, 11, 12].

Ранее нами было показано, что эфиры (фенетолы и анизолы) алюминий-алкилов являются активной металлоорганической компонентой стереоспецифического катализатора полимеризации стирола [12]. Однако использование эфиратов алюминий-алкилов не позволяет исследовать влияние количества добавок и порядка их введения на свойства катализитической системы.

В настоящей работе исследована активность и стереоспецифичность катализатора на основе $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ (ТЭА) в присутствии фенетола (Φ), диоксана и ди-*n*-бутилового эфира (ДБЭ). Предпринята попытка провести сравнительное исследование восстановительной активности тройных систем и их катализитических свойств по отношению к полимеризации стирола в зависимости от природы эфира.

Влияние добавок фенетола исследовали для двух катализитических систем: с мольным отношением $Al/Ti = 0,7$ (система А) и $Al/Ti = 1,5$ (система Б).

Полученные результаты и обсуждение

Из приведенных данных (рисунок, *a*—*в* и табл. 1 и 2) следует, что добавка эфира существенно влияет на активность и стереоспецифичность катализатора, а также на степень восстановления Ti^{4+} .

Кривые конверсия — мольное отношение Φ / Ti имеют седлообразный вид (рисунок, *a*). Влияние Φ в большей мере проявляется для системы А.

Степень кристалличности полистирола (ПС), полученного на рассматриваемой катализитической системе, с увеличением отношения Φ / Ti возрастает, давая максимум при $\Phi / Ti = 1$, после чего снова падает (рисунок, *б*). Особенно резко это проявляется для катализатора Б.

Выход кристаллического ПС в расчете на грамм $TiCl_4$ в зависимости от мольного отношения Φ / Ti изменяется различно для каталитических систем А и Б (рисунок, в). В случае последней наблюдается закономерное падение рассматриваемой величины, в то время как для системы А имеется четкий максимум при соотношении $\Phi / Ti = 0,5$.

Данные, приведенные выше, свидетельствуют о том, что падение каталитической активности при росте мольного соотношения Φ / Ti вплоть до некоторого значения сопровождается увеличением стереоспецифичности катализатора.

Таблица 1
Восстановление $TiCl_4$ триэтилалюминием в присутствии эфиров ($Al/Ti = 0,20$)

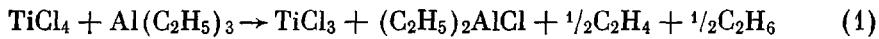
Опыт, №	Эфир	Количество эфира, ммоли	Мольное отношение эфир/ $TiCl_4$	Ti^{3+} , %
1	—	0,0	0	18,9
2	Φ	0,2	0,5	20,8
3	Φ	0,4	1,0	23,3
4	Φ	0,8	2,0	20,3
5	Φ	1,6	4,0	14,0
6	ДБЭ	0,4	1,0	15,1
7	Диоксан	0,4	1,0	19,0

Таблица 2
Полимеризация стирола в присутствии эфиров

Опыт, №	Эфир	Катализатор мольное отношение		Полимер		
		$Al(C_2H_5)_3$ $TiCl_4$	эфир $TiCl_4$	конверсия, %	криSTALLич- ность, %	криSTALLи- ческий ПС $TiCl_4$ г/г
1	—	1	0	83,0	1,06	0,42
2	ДБЭ	1	1	12,5	1,80	0,11
3	Диоксан	1	1	6,1	1,44	0,04
4	Φ	0,7	1,5	99,0	0,00	0,00

При объяснении полученных результатов следует учесть, что кроме процессов хемосорбции [5, 13] в данной системе происходят химические реакции между компонентами катализатора.

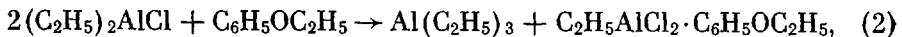
Общепринято, что восстановление $TiCl_4$ алюминийорганическими соединениями происходит в соответствии с уравнением:



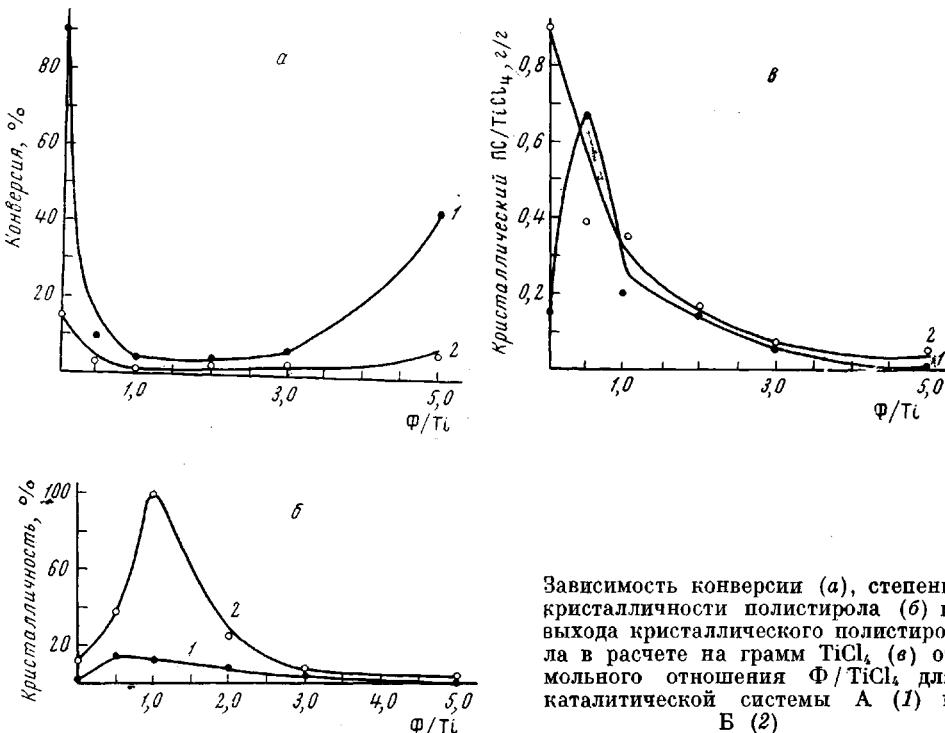
Решающим фактором, приводящим к падению конверсии и росту степени кристалличности ПС при введении Φ в количестве, соответствующем $\Phi / Ti = 1,0$ (рисунок, б), является подавление нестереоспецифической катионной полимеризации. Последняя обусловлена для системы А избытком $TiCl_4$ и образующимся по реакции (1) дизтилалюминийхлоридом (ДЭА), а для системы Б — только (ДЭА). Положительное влияние на стереоспецифичность катализатора сопровождается увеличением степени восстановления Ti^{4+} в области мольных отношений $\Phi / Al = 0,5—1,0$ (табл. 1).

Рост конверсии и падение стереоспецифичности катализатора при Φ/Ti выше оптимального обусловлены наличием эфирата $TiCl_4$, так как в этих условиях степень восстановления Ti^{4+} понижается.

Наличие максимума на кривой (рисунок, в) свидетельствует об эффективности введения эфира для катализитической системы при отношении основных компонентов катализатора Al / Ti ниже оптимального (для двухкомпонентных систем). В этом случае эфир (Φ) компенсирует недостаток ТЭА, фактическое количество которого увеличивается в результате реакции диспропорционирования ДЭА:

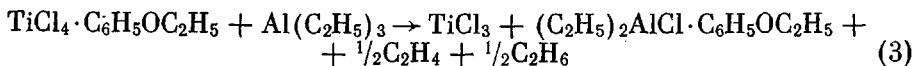


причем в случае системы А оно приближается к оптимальному значению.



Зависимость конверсии (а), степени кристалличности полистирола (б) и выхода кристаллического полистирола в расчете на грамм $TiCl_4$ (в) от мольного отношения $\Phi/TiCl_4$ для катализитической системы А (1) и Б (2)

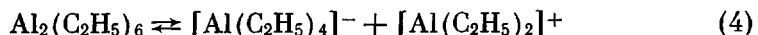
Положительный эффект добавки Φ при восстановлении триэтилалюминием (табл. 1, опыт 3) обусловлен протеканием реакции:



Соединения, присутствующие в реакционной среде, можно расположить в ряд по возрастанию электроноакцепторных свойств по отношению к эфирам: $TiCl_4 < TiCl_3 < Al(C_2H_5)_3 < (C_2H_5)_2AlCl < C_2H_5AlCl_2 < AlCl_3$.

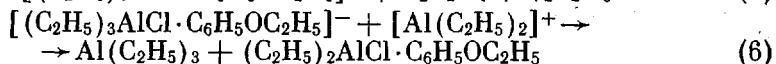
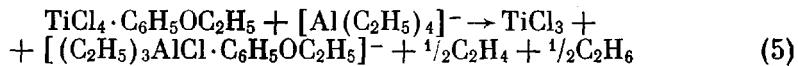
При принятом нами порядке введения компонентов $TiCl_4$ образует комплекс с Φ , который обладает повышенной реакционной способностью по сравнению со свободным $TiCl_4$ [3, 7]. В ходе восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} эфир координируется с ДЭА в прочный комплекс, что приводит к сдвигу равновесия (3) вправо. Одновременно протекают реакции диспропорционирования (2), повышающие восстановительные свойства системы.

К аналогичному выводу приводят рассмотрение с точки зрения диссоциации ТЭА. Известно, что ТЭА существует в форме димера $Al_2(C_2H_5)_6$, который диссоциирует по уравнению:



Алкилирующим агентом при взаимодействии с $TiCl_4$ является комплексный анион $[Al(C_2H_5)_4]^-$. В присутствии Φ увеличивается степень диссо-

циации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ за счет реакций:



$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ — прочный комплекс, сдвигающий равновесие (6) вправо.

Понижение степени восстановления Ti^{4+} при введении Ф в количестве, выше эквимолекулярного по отношению к ТЭА, обусловлено координированием эфира одновременно с TiCl_4 и ТЭА, что затрудняет их взаимодействие [7].

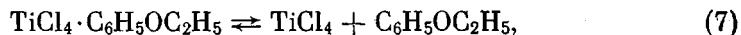
Другие исследованные эфиры — ДБЭ и диоксан — в эквимолекулярном отношении к TiCl_4 уменьшали стереоспецифичность катализатора при одновременном понижении конверсии (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о деактивации указанными эфирами каталитических центров как стереоспецифической, так и атактической полимеризации.

ДБЭ при отношении ДБЭ / $\text{Al} = 1,0$ понижает степень восстановления Ti^{4+} ; диоксан при этом же соотношении не влияет на восстановительные свойства системы. Таким образом, в данных случаях нет соответствия между стереоспецифичностью и восстановительными свойствами каталитической системы.

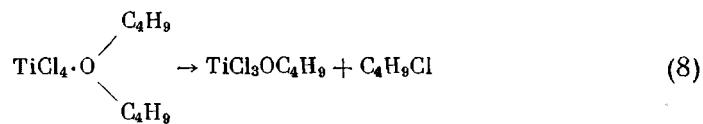
Различное действие на катализатор исследованных нами эфиров обусловлено неодинаковым поведением их комплексов с компонентами катализической системы.

TiCl_4 как акцептор электронов средней силы [14] образует с эфирами комплексы различной прочности в зависимости от строения эфира. Ароматические эфиры образуют наименее прочные комплексы с TiCl_4 , что связано с пониженной электронодонорной способностью таких эфиров из-за участия пары p -электронов атома кислорода в системе сопряжения π -электронов ароматического кольца. Диалкильные и циклические эфиры дают более прочные комплексы с TiCl_4 [15].

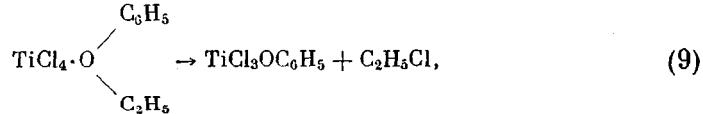
Если комплекс $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ в условиях опыта обратимо диссоциирует на исходные компоненты:



то комплекс $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ДБЭ}$ частично необратимо расщепляется с образованием алкооксипроизводных титана [16]:



Реакция восстановления сопровождается обменом алкооксигруппами титана с алюминием [17]. В результате такого обмена возможно образование диэтилалюминийалкооксида, дающего нестереоспецифический катализатор с пониженной активностью [12]. На это указывает и то, что при нагревании (20 мин. при 70°) комплекса $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ он также необратимо расщепляется



давая стереоспецифически неактивный комплекс (табл. 2, опыт 4). Понижение активности и стереоспецифичности катализатора в присутствии диоксана обвязано, очевидно, образованию прочного недиссоциирующего комплекса TiCl_4 — диоксан [15]. Каталитический центр в этом случае недоступен для мономера. Из всего вышеизложенного можно сформулиро-

вать основные требования, которым должен удовлетворять эфир, применяемый в качестве эффективной добавки при стереоспецифической полимеризации олефинов.

Во-первых, эфир должен давать комплекс с $TiCl_4$, обратимо диссоциирующий в условиях реакции; во-вторых, он должен образовывать с алюминийорганическими соединениями комплексы различной прочности, увеличивающейся в ряду: $Al(C_2H_5)_3 \cdot \text{эфир} < (C_2H_5)_2AlCl \cdot \text{эфир} < C_2H_5AlCl_2 \cdot \text{эфир} < AlCl_3 \cdot \text{эфир}$. Это означает, что эфир должен быть слабым донором электронов; сильные доноры являются катализитическими ядами, поскольку они в равной мере комплексируются со всеми алюминийорганическими соединениями. В-третьих, эфир должен иметь донорную активность, сравнимую с таковой у мономера. Один и тот же донор может быть активен для одного мономера и вреден для другого.

Всем перечисленным требованиям по отношению к полимеризации стирола удовлетворяют алкилароматические эфиры.

Экспериментальная часть

Аргон очищали и высушивали обычным способом. Для окончательного удаления влаги и кислорода газ пропускали через раствор алюминийорганического соединения в гептане.

n-Гептан использовали марки «эталонный». Хранили над CaH_2 , перед употреблением перегоняли над CaH_2 в токе аргона при атмосферном давлении; т. кип. $97,5-97,8^\circ / 742 \text{ мм. } n_D^{20} 1,3879$.

Четыреххlorистый титан. Реактив перегоняли над медными стружками в атмосфере аргона: т. кип. $46-49^\circ / 36-40 \text{ мм.}$ Готовили $0,5 M$ раствор в гептане.

Триэтилалюминий синтезировали по методике [19]; т. кип. $76-78^\circ / 3 \text{ мм.}$ Готовили раствор в гептане. Концентрацию полученного раствора устанавливали определением «общего» алюминия комплексонометрическим титрованием, определяли C_2H_5 -группы волюметрическим методом и по восстановлению $TiCl_4$ [18]. Использовали растворы с концентрацией $0,3-0,4 \text{ моль/л.}$

Стирол. Мономер очищали, как описано ранее [12]; хранили и перегоняли перед опытом над CaH_2 в атмосфере аргона; т. кип. $48-49^\circ / 17-18 \text{ мм. } n_D^{20} 1,5458$.

Фенетол обрабатывали раствором щелочи, промывали водой, высушивали $CaCl_2$ и перегоняли над металлическим натрием в токе аргона: т. кип. $103^\circ / 96 \text{ мм. } n_D^{20} 1,5082$.

Ди-*n*-бутиловый эфир. Очистка ДБЭ аналогична очистке фенетола; т. кип. $139,5-140^\circ / 740 \text{ мм. } n_D^{20} 1,3991$.

Диоксан кипятили с водой и соляной кислотой в течение 12 час. в токе аргона. Смесь охлаждали и обрабатывали твердым KOH . Диоксан отделяли, сушили KOH , кипятили с металлическим натрием в течение 10 час., после чего перегоняли над металлическим натрием в токе аргона: т. кип. $99,5-99,8^\circ / 740 \text{ мм. } n_D^{20} 1,4225$.

Реакцию восстановления $TiCl_4$ триэтилалюминием проводили по методике, описанной в [7], при 20° . Порядок введения компонентов: растворитель, эфир, $TiCl_4$, $Al(C_2H_5)_3$. Продолжительность реакции — 20 мин.

Полимеризацию стирола. Использовали стеклянный цилиндрический реактор емкостью 150 мл, снабженный шестигорлой насадкой и механической мешалкой, покрытой фторопластом-4. Введение реагентов осуществляли с помощью сосудов Шленка. Катализитический комплекс получали последовательным введением при комнатной температуре раствора $TiCl_4$, эфира и половины требуемого количества ТЭА. Созревание катализатора длилось 30 мин. при 70° , после чего при перемешивании вливали вторую часть ТЭА и затем мономер и растворитель (гептан) одновременно. Продолжительность полимеризации — 4 часа при 70° . Количество $TiCl_4$ во всех опытах составляло 1 моль, что соответствовало 2,3% от веса стирола. Прекращение полимеризации, осаждение, очистку и фракционирование полимера производили по методике, описанной в [12].

Выходы

1. Рассмотрен механизм действия эфиров на стереоспецифичность и активность комплексного металлоорганического катализатора при полимеризации стирола с учетом химических реакций эфиров с компонентами катализатора.

2. Показано, что в качестве эффективной добавки следует применять эфиры, удовлетворяющие требованиям, перечисленным выше.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
16 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Murahashi, S. Nosakura, K. Hatada, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 939, 1961.
2. A. Zambelli, J. Dipietro, G. Gatti, J. Polymer Sci., **A1**, 403, 1963.
3. О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **7**, 491, 1965.
4. J. Boog, J. Polymer Sci., **A3**, 995, 1965.
5. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Р. П. Черновская, Г. И. Бурлакова, Высокомолек. соед., **7**, 39, 1965.
6. Y. Takashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 120, 1967.
7. В. П. Мардыкин, В. К. Бадаев, П. Н. Гапоник, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, **10**, 1258, 1967.
8. В. Веселы, И. Амброж, Р. Вилим, О. Гамржик, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 337.
9. А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Д. В. Сокольский, Г. А. Гейхольд, Докл. АН СССР, **176**, 1347, 1967.
10. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, Е. И. Квасюк, Ж. общ. химии, **38**, 109, 1968.
11. С. Мурахаси, Х. Юки, Х. Хатада, Кобунси кагаку, Chem. High Polymer, **23**, 250, 1966; РЖХим., 3C108, 1967.
12. В. П. Мардыкин, А. М. Антипова, П. Н. Гапоник, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, **11**, 338, 1968.
13. И. Бур, Химия и технология полимеров, 1964, № 6, 1.
14. И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, Докл. АН СССР, **171**, 877, 1966.
15. P. Hamilton, R. McBeth, W. Bekebrede, H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2881, 1953.
16. C. Gnanaidickam, Ann. Chim., **7**, 867, 1962.
17. P. Mooyer, J. Polymer Sci., **A3**, 199, 1965.
18. Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, Г. С. Левская, Высокомолек. соед., **1**, 1148, 1959.
19. А. М. Сладков, В. А. Маркевич, И. А. Явич, А. К. Лунева, В. Н. Чернов, Докл. АН СССР, **119**, 1159, 1958.

STYRENE POLYMERIZATION WITH TRICOMPONENT CATALYTIC SYSTEM ETHER— $TiCl_4$ — $Al(C_2H_5)_3$

V. P. Mardykin, A. M. Antipova

Summary

Effect of different ethers on catalytic activity and reduction behavior of the catalyst based on $TiCl_4$ and $Al(C_2H_5)_3$ has been studied on the example of styrene polymerization. Stereospecificity at certain amounts of phenetol is increased, its addition in equimolar quantity to $Al(C_2H_5)_3$ increases degree of Ti^{+4} reduction. Dioxane does not effect reduction behavior and di-*n*-butyl ether decreases it, both ethers decrease catalytic activity. The results are expounded in terms of reactions between catalyst components. The requirement for the ether used as effective additive to the system $TiCl_4$ — $Al(C_2H_5)_3$ for olefine polymerization have been formulated.