

УДК 546.16 : 542.952.643 + 678.743.41-139.074

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТИОКАРБОНИЛФТОРИДА  
НА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛОВ III И IV ГРУПП**

***В. А. Губанов, И. М. Долгопольский, И. Д. Афанасьев,  
Е. Б. Бретцке, Л. Паршина***

В работе [1] описана гомополимеризация тиокарбонилфторида с использованием в качестве инициаторов полимеризации аминов, алcoxидов алюминия и титана. Указанные инициаторы оказались эффективными только в случае использования тиокарбонилфторида с высокой степенью чистоты. Выбор инициатора определяется возможными примесями, которые присутствуют в мономере (например, HCl [2]). Поэтому разработка катализаторов полимеризации, способных инициировать процесс даже в присутствии некоторых трудноотделимых примесей, представляет интерес.

Нами изучена возможность синтеза политиокарбонилфторида с высокой характеристической вязкостью на каталитической системе  $Ti(OR)_4 - AlR_2X$ , где R — изо- $C_4H_9$ ; X — Cl, H, изо- $C_4H_9$ .

**Экспериментальная часть**

Синтез мономера проводили по методике [3] и перегоняли на колонке «Подбельянка». Очищенный таким образом тиокарбонилфторид содержал в качестве примеси до 1% сероокиси углерода. Использованные катализаторы синтезировали по стандартной методике. Приготовление комплекса проводили смешением компонентов при  $-78^\circ$  и их выдержке в течение 10 мин. при этой температуре. В качестве растворителя использовали гептан. Гомополимеризацию проводили путем подачи мономера в раствор комплекса, охлажденного до  $-180^\circ$ , с последующей выдержкой при  $-78^\circ$  в течение определенного времени. После завершения полимеризации полимер осаждали, промывали этиловым спиртом, затем 10%-ным раствором соляной кислоты и водой до нейтральной реакции. Сушку полимера проводили под вакуумом при  $100^\circ$  до постоянного веса.

**Результаты и их обсуждение**

Из данных, приведенных в таблице, видно резкое падение выхода полимера и характеристической вязкости при использовании в качестве инициатора  $Ti(OCH_3)_4Cl$  вместо  $Ti(OCH_3)_4$ . Это явление, по-видимому, связано с природой заместителей, находящихся у атома титана и определяющих как стабильность существования димерной формы титаноорганических соединений, так и степень активации связи  $Ti-O$ . Известно, что  $Ti(OR)_4$ , даже в разбавленных растворах существует в димерной форме [4]. Наиболее слабой связью в димере является координационная связь между атомами титана и кислорода. Внедрение молекулы тиокарбонилфторида в этот комплекс, по-видимому, происходит по этим связям. Переход титана в состояние с максимальным координационным числом 6, например за счет присоединения еще одной молекулы тиокарбонилфторида, может привести к разрыванию связи  $Ti-O$  с последующим образованием активного аниона  $ROCF_2S^-$ .

Замена одного из атомов титана в биметаллическом комплексе на атом алюминия приводит к тому, что выход полимера и характеристическая вязкость начинают зависеть не только от заместителей, стоящих у атома алюминия, но и определяются отношением  $\text{Al} / \text{Ti}$ .

При добавлении к тетрабутоксититану алюминийорганических соединений  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  характеристическая вязкость полимера увеличивается более чем в три раза. Однако между выходом полимера и увеличением отношения  $\text{Al} / \text{Ti}$  нет симбатной зависимости. Вначале выход полимера растет, а затем, после достижения некоторого максимального значения, падает, причем при использовании в качестве катализатора чистого алюминийорганического соединения полимеризация не происходит. Аналогичное явление наблюдается и при полимеризации олефинов. Закономерности, полученные при полимеризации тиокарбонилфторида на системе  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  (выход полимера, характеристическая вязкость), аналогичны результатам, полученным при использовании в качестве инициатора  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ .

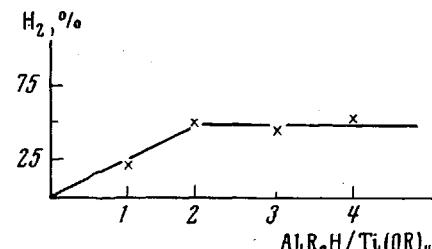


Рис. 1. Кинетическая кривая взаимодействия  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  и  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$

Нилфторида на системе  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  (выход полимера, характеристическая вязкость), аналогичны результатам, полученным при использовании в качестве инициатора  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ .

Для объяснения результатов полимеризации рассмотрим несколько подробнее взаимодействие  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  с тетрабутоксититаном. Изучение этой реакции по количеству и составу продуктов, выделяемых при взаимодействии этих реагентов, позволяет сделать некоторые выводы о степени восстановления титана.

На рис. 1 представлена зависимость количества газа, выделяющегося при реакции тетрабутоксититана с диизобутилалюминийгидридом. Нами принято, что 100 %-ное выделение водорода будет соответствовать нульватентному состоянию титана ( $\text{Al} / \text{Ti} = 4$ ). Простой химический расчет реакции диизобутилалюминийгидрида с тетрабутоксититаном показывает, что количество выделившегося водорода при мольном отношении  $\text{Al} / \text{Ti} = 1$  (25 %-ное выделение водорода) соответствует переходу  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ , а при соотношении  $\text{Al} / \text{Ti} = 2$  (50 %-ное выделение водорода) — переходу  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ .

Хроматографический и масс-спектрометрический анализы показывают, что единственным газообразным продуктом реакции является водород.

Условия полимеризации, выход и  $[\eta]$  полимера  
(Концентрация  $\text{CSF}_2$  30 вес. %, катализатора — 8 мол. % \*)

Катализатор	Мольное соотношение компонентов	Время полимеризации, часы	Выход, %	$[\eta]^{30^\circ}$ , $\text{dL/g}$ (хлороформ)
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	—	18	37,7	0,63
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$	—	60	4	0,3
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	—	18	—	—
$\text{Al}(\text{O-изо-}\text{C}_4\text{H}_9)(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$	—	18	2	2,12
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	1	20	60	1,23
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	2	20	75	1,38
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	5	20	18,7	1,49
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	1	20	83	2,0
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	5	20	32	2,13
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	1	20	7	0,4

\* В случае двухкомпонентных катализаторов использовали 8 мол. % титаноорганического компонента.

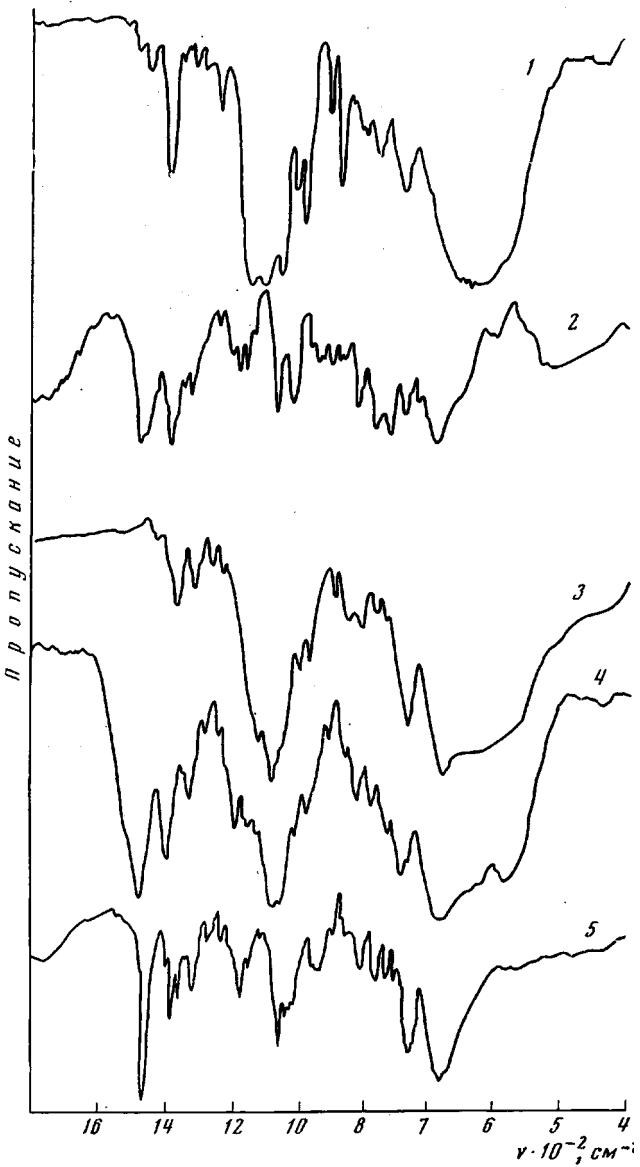


Рис. 2. ИК-спектры  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (1),  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  (2) и  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}: \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 = 2$  (3), 3 (4) и 10 (5)

Второй важной особенностью этой реакции является то, что выделение водорода до соотношения  $\text{Al}/\text{Ti} = 2$  происходит пропорционально количеству дизобутилалюминийгидрида. Дальнейшее увеличение мольного отношения  $\text{Al}/\text{Ti}$  не приводит к увеличению количества водорода. Выделение газа происходит почти мгновенно при смешении катализаторов.

Характер взаимодействия между тетрабутооксититаном и дизобутилалюминийгидридом в зависимости от отношения последних подтвержден и данными ИК-спектроскопии (рис. 2).

Сильные полосы поглощения, характерные для водородной связи  $\text{Al}-\text{H}$  тримеров алюминиоорганических соединений, лежат в области  $1770 \text{ cm}^{-1}$  [5]. Добавление к дизобутилалюминийгидриду тетрабутооксититана приводит к распаду тримеров и образованию продуктов взаимодействия. Полоса поглощения, соответствующая колебанию связи  $\text{Al} \dots \text{H}$ ,

снова появляется в ИК-спектре при большом отношении Al/Ti, например 10. При добавлении к диизобутилалюминийгидриду тетрабутооксититану исчезает и полоса  $1470 \text{ см}^{-1}$ , характерная для алюминийорганического соединения. Эта полоса появляется лишь при соотношении Al/Ti = 3.

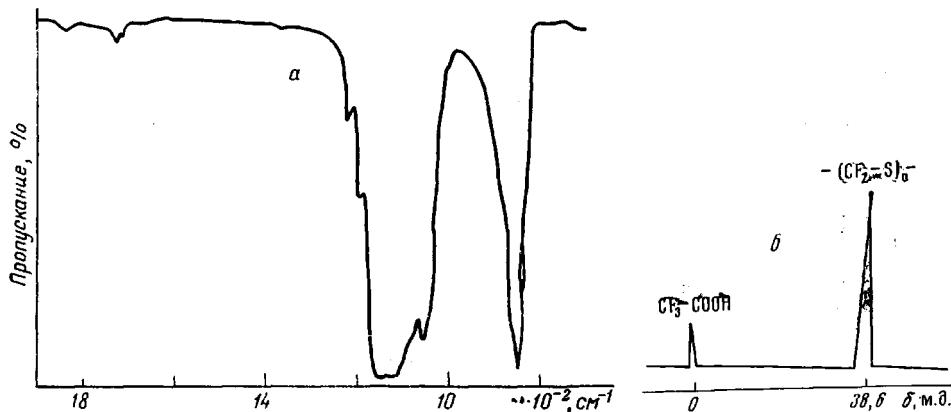
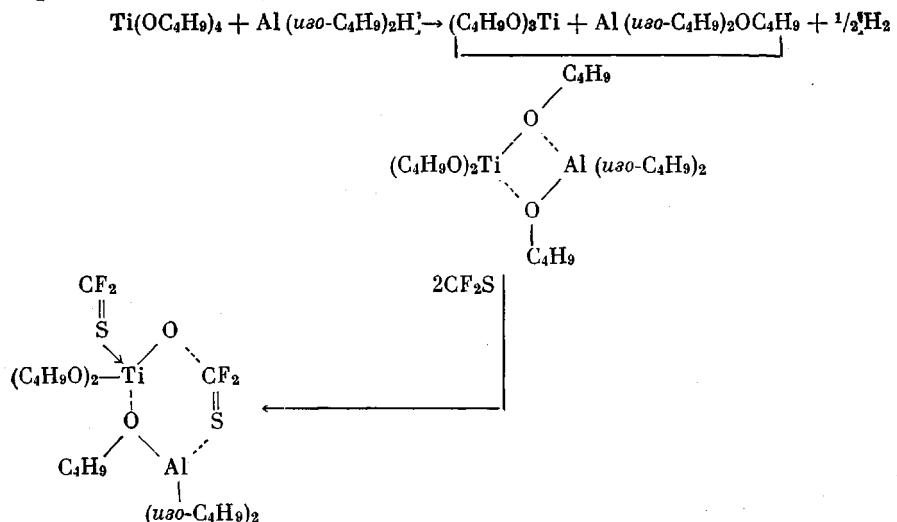


Рис. 3. Спектры ИК (a) и ЯМР F<sup>19</sup> (б) — (CF<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>

Таким образом, ИК-спектры (рис. 2) и зависимость количества выделившегося водорода от отношения Al/Ti показывают, что увеличение соотношения Al/Ti > 2 не приводит, по-видимому, к восстановлению титана в более низковалентное состояние, чем Ti<sup>2+</sup>.

Тогда вероятная схема полимеризации тиокарбонилфторида на системе Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> — Al(iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H может быть представлена следующим образом (Al/Ti = 1):



Дальнейшее формирование цепи происходит за счет активного аниона, как постулировано для случая полимеризации тиокарбонилфторида на алкооксиде титана [1].

Такая схема полимеризации позволяет объяснить, почему характеристическая вязкость и выход полимера изменяются при добавлении к тетрабутооксититану алюминийорганических соединений (таблица).

По-видимому, роль алюминийорганического соединения сводится к активации связи Ti — OR. Это находится в хорошем соответствии с известной восстановительной активностью алюминийорганических соединений в зависимости от природы заместителя, где она уменьшается в ряду [6]  $\text{AlR}_2\text{H} > \text{AlR}_3 > \text{AlR}_2\text{Cl}$ .

Можно было также предположить, что полимеризация тиокарбонилфторида протекает не на «связанных центрах», а на  $(изо-C_4H_9)_2AlOC_4H_9$ -изо, образующемся при реакции титаноорганического и алюминийорганического соединений. Однако обработка результатов опытов по полимеризации тиокарбонилфторида с применением указанного инициатора показывает, что выход полимера составляет едва ли 2%, хотя характеристическая вязкость полимера равна 2,12.

ИК-спектр политиокарбонилфторида (рис. 3, а) имеет ряд интенсивных полос, характерных для колебаний связи C—F (область 1000–1300  $\text{cm}^{-1}$ ), а также полосу поглощения связи C—S 849  $\text{cm}^{-1}$ .

Спектр ЯМР F<sup>19</sup> гомополимера (30%-ный раствор в  $CCl_4$ ) состоит из одного сигнала при 38,6 м.д. (относительно  $CF_3COOH$ ) (рис. 3, б).

Для оценки молекулярной подвижности политиокарбонилфторида снимали температурную зависимость динамических показателей. Определение проводили на маятниковом эластомере «KC» при частоте 50  $\text{гц}^*$  [7].

Рассмотрение кривой эластичности (рис. 4, а) показывает, что последняя имеет две области, соответствующие различным состояниям полимера. Первая область ( $-100^\circ$ ) соответствует переходу полимера из стеклообразного состояния в эластичное. Вторая область ( $30$ – $40^\circ$ ) связана с плавлением полимера.

Высокие значения динамического модуля (рис. 4, б) показывают, что полимер кристалличен и не проявляет высоких эластических свойств при низких температурах. Значения модуля резко падают лишь при плавлении полимера.

Рентгенографическое исследование \*\* политиокарбонилфторида подтвердило, что затвердение полимера связано с его кристаллизацией. Исследование показало, что полимер в нерастянутом состоянии, предварительно прогретый при  $100^\circ$  в течение 1 часа, а затем быстро охлажденный до комнатной температуры, имеет аморфную структуру.

При хранении на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких суток полимер становится твердым и непрозрачным; на рентгенограмме этого образца на месте аморфного гало появляются кольца, характерные для кристаллов.

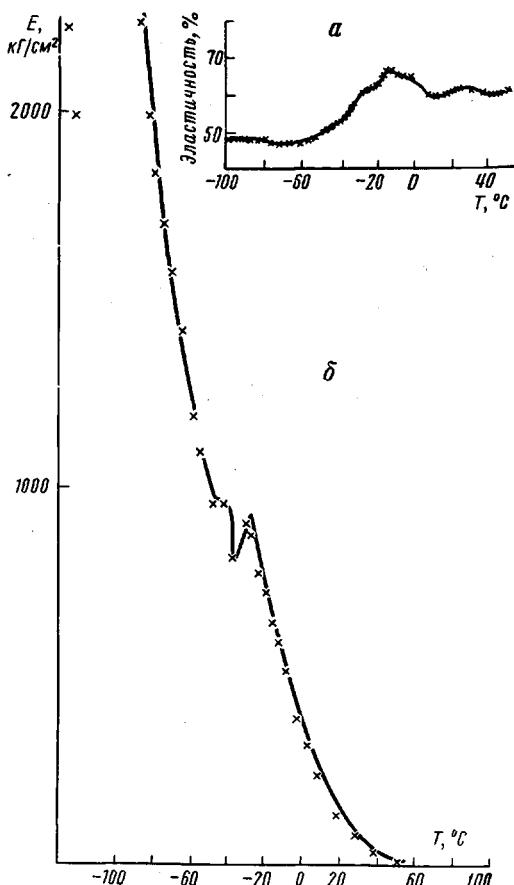


Рис. 4. Зависимость эластичности по отскоку (а) и динамического модуля (б) политиокарбонилфторида от температуры

\* Авторы выражают благодарность Е. Г. Сидорович за снятие показателей и их обсуждение.

\*\* Авторы признательны С. Г. Струнскому за снятие рентгенограмм полимера.

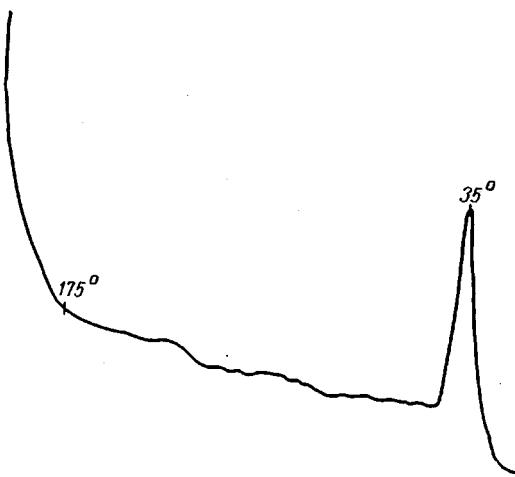


Рис. 5. Термограмма ДТА политиокарбонилфторида

Результаты ДТА (рис. 5) подтверждают температурные переходы, связанные с плавлением полимера при 35°. Дальнейшее нагревание полимера выше температуры плавления показывает, что до 175° в нем отсутствуют какие-либо изменения; выше 175° начинается интенсивное разложение полимера.

#### Выходы

1. Исследована возможность полимеризации тиокарбонилфторида на комплексных соединениях металлов III и IV групп и показано, что при этом могут быть получены полимеры с характеристической вязкостью 0,3–2,1 дл/г. Предложена схема, описывающая механизм этого процесса.

2. ИК-спектроскопическим, хроматографическим и масс-спектрометрическим методами изучена реакция диизобутилалюминийгидрида с тетрабутоксититаном. Показано, что основным газообразным продуктом реакции является водород.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
16 IV 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

- W. I. Middleton, H. W. Yacobson, R. E. Putnam, H. C. Walter, W. H. Sharkeu, J. Polymer Sci., A3, 4115, 1965.
- H. C. Walter, Пат. США 3032537, 1962, Chem. Abstrs, 57, 7441, 1962.
- В. А. Губанов, И. М. Долгопольский, Е. Б. Бретцке, Ж. органич. химии, 6, 185, 1970.
- C. J. Baraga, R. L. Martin, G. Winter, J. Chem. Soc., 1964, 758.
- H. W. Schrötter, E. J. Hoffman, Chem. Ber., 68, 627, 1964.
- С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусламский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.
- Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.

#### POLYMERIZATION OF THIOCARBONYL FLUORIDE BY COMPLEX COMPOUNDS OF III AND IV GROUPS METALS

V. A. Gubanov, I. M. Dolgopol'skii, I. D. Afanas'ev,  
E. B. Bretske, L. Parshina

#### Summary

A study has been made of the polymerization of thiocarbonyl fluoride by complexes of III and IV groups metals of general formula:  $Ti(OR_1)_4AlR_2X$ , where  $R_1, R_2 = C_4H_9$ ;  $X = Cl, H, C_4H_9$ . The polymerization has been carried out by addition of monomer to the catalyst solution in heptane cooled down to  $-180^\circ$  with subsequent exposure at  $-78^\circ$ . The intrinsic viscosity of the polymers obtained is 0,3–2,1. The interaction between diisobutylaluminum hydride and titanium tetraisobutoxide has been studied by IR-spectroscopy, chromatography and mass-spectrometry. Hydrogen has been shown to be the main gaseous reaction product. A possible reaction mechanism is suggested.