

УДК 541.64:547.322

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Гузман И. Ш., Завадовская Э. Н., Чигир Н. Н.,
Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.*

Исследована полимеризация хлоропрена, 2,3-дихлорбутадиена и винилхлорида под действием металлоорганических соединений титана, никеля, хрома и ванадия с σ - или π -аллильной связью металла–углерод. Полимеризация хлоропрена и винилхлорида проводилась в среде ароматических, алифатических и хлорированных углеводородов. Установлено, что с наибольшей скоростью полимеризация хлоропрена протекает в ароматических углеводородах, причем скорость процесса растет при переходе от бензола к толуолу и далее к σ -ксилолу. Установлено, что наиболее эффективно полимеризация винилхлорида под действием тетрабензилтитана протекает в среде хлористого метиlena, при этом образуется аморфный полимер. Показано, что независимо от природы металлоорганического инициатора образующийся полихлоропрен имеет 1,4-транс-строение. Изучение расхода бензильных групп при атоме титана в ходе полимеризации хлоропрена под действием тетрабензилтитана показало, что в отличие от полимеризации бутадиена, в инициировании участвуют все связи титан–бензил исходного титанорганического соединения. Установлено, что активность π -алкенилникельгалогенидов в процессе полимеризации хлоропрена не зависит от природы галоида в никельорганическом соединении. Относительные активности хлорсодержащих мономеров при сополимеризации с диенами и олефинами свидетельствуют о координационном механизме полимеризации.

Применение металлоорганических соединений щелочных и щелочно-земельных металлов для полимеризации галогенсодержащих мономеров обычно встречает серьезные затруднения, связанные с разрушением катализатора за счет реакций Вюрца. Металлоорганические производные переходных металлов в этом отношении представляются более перспективными в связи с их большей стабильностью в системах, содержащих соединения со связью $C-Cl$, и в связи с их высокой стереоспецифичностью действия при полимеризации диенов и олефинов.

Впервые в работе [1] было показано, что хлоропрен способен полимеризоваться под влиянием $(\pi-C_5H_5)_3Si$ при 50° . Низкий выход полимера (7% за 5 час.) был связан, по-видимому, с разрушением катализатора вследствие его малой стабильности. Винилхлорид под влиянием этого катализатора не полимеризуется.

В настоящем исследовании показана возможность полимеризации хлорсодержащих мономеров в растворах при $20-60^\circ$ под влиянием металлоорганических соединений титана, хрома, ванадия и никеля с σ - или π -аллильной связью углерод – металл.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие эффективность использованных металлоорганических соединений при полимеризации хлоропрена и 2,3-дихлорбутадиена [2]. По данным ИК- и ЯМР-спектров, образующийся полихлоропрен (независимо от природы металлоорганического соединения) содержит свыше 95% 1,4-транс-звеньев. Температура

Таблица 1

**Полимеризация хлоропрена и 2,3-дихлорбутадиена под влиянием
органических производных переходных металлов ***

Опыт, №	Катализатор	[M]	[Кат]	T, °C	Время, часы	Выход полимера, %
		моль/л	моль/л			
1	$(C_6H_5CH_2)_4Ti$	3	0,005	50	3	27
2	»	3	0,010	50	5	46
3	»	5	0,010	50	1	70
4	»	3	0,010	50	4	42
5	$(C_6H_5CH_2)_3TiI$	5	0,005	50	5	17
6	$(C_6H_{11})_4Ti$	3	0,005	60	2	17
7	$[CH_3)_3SiCH_2]_4Ti$	3	0,010	60	9	18
8	$(\pi-C_5H_9)_3Cr$	6,5	0,005	20	8	40
9	$(\pi-C_5H_9)_3Ti$	3	0,005	60	17	16
10	$(\pi-C_5H_9)_3V$	3	0,005	60	15	12
11	$\pi-C_5H_9NiCl$	4	0,040	60	10	50
12	$\pi-C_5H_9NiI$	4	0,040	60	10	39
13	$\pi-C_5H_9NiI$	4	0,040	60	9,5	42
14	$\pi-C_4H_7NiCl$	4	0,040	60	10	36
15	$\pi-C_4H_7NiCl + NiCl_2$ (1:60, мол.)	4	0,008	60	10	22
16	$\pi-C_4H_7NiCl + n$ -бензохинон (1:0,5, мол.)	4	0,008	60	10	22
17	$(C_6H_5CH_2)_4Ti$	6,5	0,030	20	1	93

* Опыты 1—16 — полимеризация хлоропрена, опыт 17 — 2,3-дихлорбутадиена.

Примечание. Растворитель — толуол, в опытах 3 — о-ксилол, 4 — CH_2Cl_2 + 5 об.% о-ксилола.

стеклования T_c полимера -50° . В отличие от радикального полихлоропрена полученные полимеры не кристаллизуются при хранении, что, вероятно, связано с неоднородностью построения цепи по принципу «голова — хвост».

Наиболее подробно нами была исследована полимеризация и сополимеризация хлоропрена под действием тетрабензилтитана и π -алкенилниельгалогенидов.

Полимеризацию хлоропрена под влиянием тетрабензилтитана проводили в среде ароматических, алифатических и хлорированных углеводородов. Полученные экспериментальные данные по темновой полимеризации (рис. 1) свидетельствуют о том, что в ароматических углеводородах хлоропрен полимеризуется с более высокими скоростями, чем в среде n -гексана и особенно хлористого метиленса. В ряду использованных ароматических растворителей с наибольшей скоростью полимеризация хлоропрена протекает в о-ксилоле. Добавление малых количеств о-ксилола к хлористому метилену существенно повышает эффективность системы. При добавлении небольших количеств (50 молей на моль R_4Ti) о-ксилола к гексану также имеет место возрастание скорости полимеризации (выход полимера за 2 часа при 50° составил 25% против 10% в гексане; $[C_6H_5Cl]=5,0$, $[R_4Ti]=0,01$ моль/л). Введение в гексан тех же количеств бензола, толуола, мезитиленна оказывает значительно меньший эффект.

Более высокие скорости полимеризации хлоропрена в о-ксилоле, толуоле и бензole сравнительно с гексаном и хлористым метиленом могут быть связаны с образованием ареновых комплексов с атомом титана в активном центре.

Ранее было показано [3—5], что в процессе полимеризации бутадиена под влиянием $(C_6H_5CH_2)_4Ti$ и $(C_6H_5CH_2)_3TiI$ участвует только одна связь C—Ti исходного титанорганического соединения. Представлялось необходимым выяснить, какое число связей титан — бензил участвует в иниции-

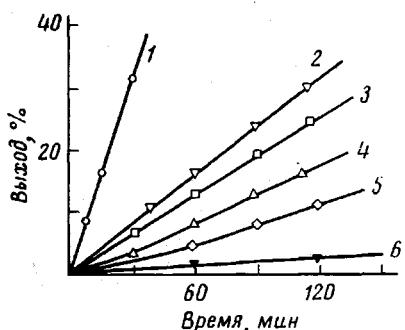


Рис. 1

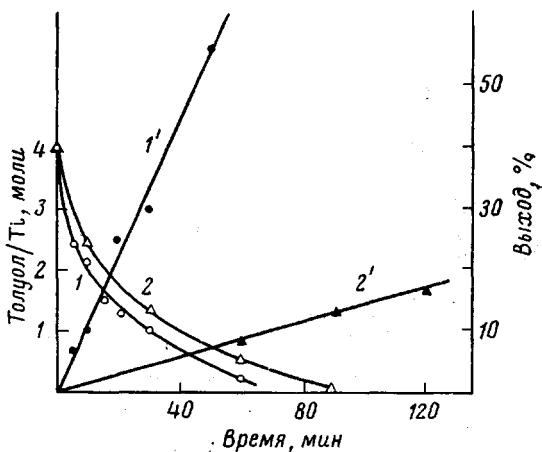


Рис. 2

Рис. 1. Полимеризация хлоропрена под влиянием тетрабензилтитана в различных растворителях:

1 — о-ксилол, 2 — толуол, 3 — бензоль, 4 — $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 5$ об. % о-ксилола, 5 — н-гексан, 6 — CH_2Cl_2 .
Здесь и на рис. 2, 3: $[\text{M}] = 5,0$; $[\text{Kat}] = 0,01$ моль/л; температура полимеризации 50°

Рис. 2. Расход бензильных групп (1, 2) и выход полимера ($1'$, $2'$) при полимеризации хлоропрена под влиянием тетрабензилтитана; 1, $1'$ — полимеризация в о-ксилоле; 2, $2'$ — в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2 +$ о-ксилол (95:5 об. %)

ровании полимеризации хлоропрена. Для этого были сняты кривые расхода бензильных групп при атоме титана в ходе полимеризации хлоропрена по описанной ранее методике [3]. Полученные результаты представлены на рис. 2. Полимеризацию проводили как в о-ксилоле, так и в хлористом метилене, содержащем 5 об. % о-ксилола. Из рисунка видно, что в ходе процесса в обеих системах происходит постепенное уменьшение числа бензильных групп при атоме титана от 4 до 0. Отсюда следует, что в реакции иницирования участвуют все бензильные группы титанорганического соединения. Из сравнения кривых 1 и 2 рис. 2 следует, что независимо от природы растворителя первичные акты внедрения молекулы хлоропрена по связям титан — бензил протекают с близкими скоростями. Это позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемые различия в скоростях полимеризации (кривые $1'$, $2'$) связаны не с различным числом активных центров, а с их различной реакционной способностью в реакции роста полимерной цепи.

Это положение иллюстрируется результатами опыта, изображенными на рис. 3. Кривая 1 характеризует кинетику полимеризации хлоропрена в CH_2Cl_2 , содержащем 5 об. % о-ксилола. После завершения иницирования (через 90 мин.) из реакционной смеси отконденсировали растворитель вместе с мономером и вводили новую порцию хлоропрена в раствор о-ксилола (отмечено стрелкой). В этих условиях наблюдается резкое ускорение процесса полимеризации.

Следует отметить, что при полимеризации хлоропрена в н-гексане при 50° ТГФ в количестве 10–180 молей на 1 моль R_4Ti значительно уменьшает скорость полимеризации.

Для понимания природы активных центров представлялось особенно важным определить относительную реакционность мономеров при сополимеризации. Поскольку микроструктура полихлоропрена, получаемого на металлоорганических катализаторах, по содержанию 1,4-транс-звеньев не отличается от радикального, могли возникнуть опасения о возможности развития радикальных процессов в ходе разрушения металлоорганических производных под влиянием хлорсодержащих соединений. Наиболее чувст-

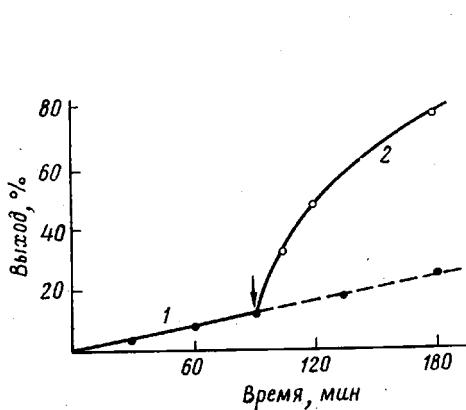


Рис. 3

Рис. 3. Полимеризация хлоропрена в α -ксилоле (2) на активных центрах, сформированных в $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 5$ об. % α -ксилола (1); $[M]=5,0$; [Кат]=0,01 моль/л; 50°

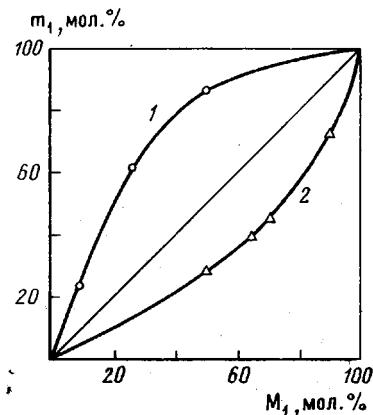


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость состава сополимеров хлоропрена m_1 с бутадиеном (1) и акрилонитрилом (2) от состава исходной смеси мономеров M_1 при сополимеризации под действием тетрабензилтитана. $[M_1]+[M_2]=8,0$; [Кат]=0,03 моль/л, растворитель — толуол, 50°

вительными к природе активных центров являются константы сополимеризации.

Определение состава сополимеров, выделенных при глубине конверсии 3–5%, проводили с помощью элементного анализа по содержанию в образцах хлора. На рис. 4 изображены кривые, характеризующие состав сополимеров в зависимости от состава исходной смеси мономеров. Сополимеры хлоропрена с акрилонитрилом обогащены акрилонитрилом. Значения констант сополимеризации, рассчитанные по методу Файнемана — Росса, для пар хлоропрен — акрилонитрил и хлоропрен — бутадиен представлены в табл. 2. Найденные величины, особенно для пары хлоропрен — акрилонитрил, резко отличаются от значений относительной активности тех же мономеров при радикальном механизме полимеризации. Эти данные свидетельствуют об анионно-координационной природе активных центров, реализующихся в системе тетрабензилтитан — хлоропрен.

В связи с тем, что полимеризация хлоропрена протекает по связи С—Ti, примеси, разрушающие эту связь, приводят к ингибированию процесса, что иллюстрируется влиянием CO_2 . Двуокись углерода, взятая в избытке по отношению к титану, вводилась в систему при достижении конверсии ~12%. Полное прекращение полимеризации наблюдалось через 15 мин. после введения CO_2 , что связано с реакцией карбоксилирования металлоорганического соединения.

Полимеризацию хлоропрена вызывают также π -алкинилникельгалогениды (табл. 1). Можно полагать, что в этом случае полимеризация протекает на активных центрах π -аллильного типа аналогично полимеризации других диенов. В работе [7] методом ЯМР изучена полимеризация хлоропрена под влиянием 2-хлор- π -аллилпальмийхлорида. В соответствии со спектрами протонного магнитного резонанса, авторы приписали активным центрам следующую структуру:

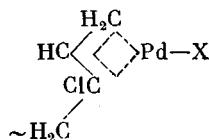


Таблица 2

**Относительные активности мономеров при сополимеризации
(растворитель – толуол)**

Мономеры		Катализатор	T, °C	Относительные активности		Относительные активности при радикальном инициировании	
				r_1	r_2	r_1	r_2
M ₁	M ₂						
Хлорпрен	Бутадиен	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₄ Ti	50	10,0	0,65	3,4	0,06 [6]
»	Акрилонитрил	»	50	0,27	2,3	6,0	0,01 [6]
»	Бутадиен	π -C ₅ H ₉ NiCl	60	0,1	11	3,4	0,06 [6]
Хлорвинил	Этилен	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₄ Ti	60	0,4	38	3,6	0,24 [7]
»	α -Бутен	»	60	1,7	0,8	—	—

Таблица 3

**Полимеризация винилхлорида под влиянием
тетрабензилтитана**
([M] = 5,0; [TiR₄] = 0,015 моль/л, 60°)

Растворитель	Продолжительность, часы	Выход, %
o-Ксиол	1	11
Толуол	26	58
Хлористый метилен *	4	65

* [M] = 7,7; [TiR₄] = 0,006 моль/л.

Обращает на себя внимание тот факт, что скорость полимеризации хлорпрена мало зависит от природы галоида в π -RNiX (рис. 5), тогда как в случае полимеризации бутадиена и изопрена скорость процесса под влиянием π -RNiCl на 2 порядка ниже, чем с π -RNiI [8]. Кинетические кривые полимеризации хлорпрена в присутствии π -RNiX характеризуются наличием явно выраженного индукционного периода, что указывает на сравнительно медленную стадию инициирования. Малая скорость инициирования обусловлена, по-видимому, невыгодностью перехода от связи π -алкенилникель к менее прочной связи π -хлорпренилникель. В работе [9] отмечается, что наличие атома хлора в π -аллильном лиганде значительно повышает реакционную способность связи аллил — металл.

Нами была проведена сополимеризация хлорпрена с бутадиеном под влиянием π -пентенилникельхлорида. Получающиеся сополимеры обогащены бутадиеном (константы сополимеризации представлены в табл. 2), тогда как при радикальной сополимеризации наблюдается обратная картина.

Полимеризация и сополимеризация других мономеров. Тетрабензилтитан вызывает также полимеризацию винилхлорида и его сополимеризацию с олефинами (этиленом и α -бутеном). Экспериментальные данные по гомополимеризации винилхлорида представлены в табл. 3.

С наибольшей скоростью процесс протекает в хлористом метилене с образованием аморфного полимера, имеющего $T_c = 81^\circ$. Изучен начальный состав сополимеров хлорвинила с этиленом и α -бутеном в зависимости от состава исходных смесей мономеров (рис. 6). В табл. 2 приведены значения r_1 и r_2 для соответствующих пар мономеров. Обращает на себя внимание более высокая относительная активность этилена по сравнению с

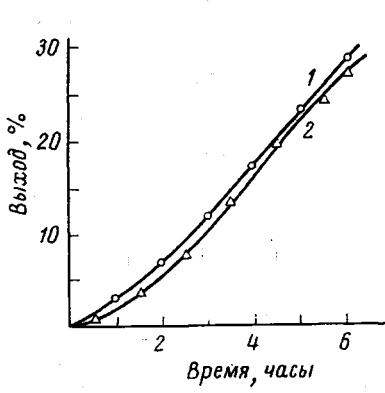


Рис. 5

Рис. 5. Полимеризация хлоропрена под влиянием $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$ (1); $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiI}$ (2). $[M]=4,0$; [Кат] = 0,04 моль/л; растворитель — толуол, 60°

Рис. 6. Зависимость состава сополимеров хлорвинила m_1 с этиленом (1) и α -бутиленом (2) от состава исходной смеси мономеров M_1 при сополимеризации под действием тетрабензилтитана. $[M_1]+[M_2]=5,0$; [Кат] = 0,015 моль/л; растворитель — толуол, 60°

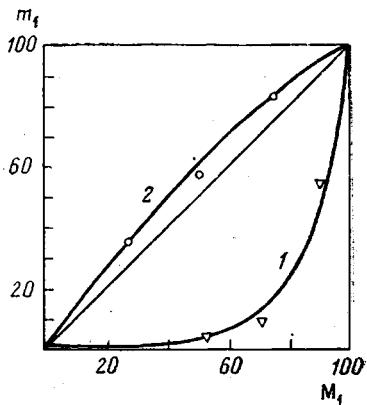


Рис. 6

винилхлоридом. Интересно отметить, что относительные активности винилхлорида и α -бутилена оказались близкими.

Координационный механизм полимеризации подтверждается тем фактом, что в системе с $\pi\text{-RNiCl}$ бутадиен значительно реакционнее хлоропрена, а этилен значительно реакционнее хлорвинила в системе с участием тетрабензилтитана. Как известно, при радикальной и классической анионной полимеризации хлоропрен значительно активнее бутадиена, а хлорвинил — олефинов.

Определяющим фактором в системах координационного типа является способность мономера к координации с переходным металлом. Сближение реакционности хлорвинила и олефина, по-видимому, наблюдается только в тех случаях, когда применяется малореакционный при координационной полимеризации олефин, в данном случае α -бутилен.

Тетрабензилтитан получали по реакции бензилмагнийхлорида с четыреххлористым титаном. Методика синтеза и анализа $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$ и его производных подробно описана в работе [10].

Тетракиклогексилтитан был синтезирован из TiCl_4 и циклогексилмагнийхлорида, взятых в мольном соотношении 1 : 4. Условия синтеза и методика идентификации $(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Ti}$ аналогичны описанным для тетрабензилтитана [10]. Выход продукта в толуолном растворе составлял 10% от теоретич.

Тетракис-(trimетилсилилметил)титан получали по методу [11], его характеристики соответствовали приведенным в литературе.

Трис-пентенильные комплексы титана, хрома и ванадия синтезировали и идентифицировали по методикам, изложенным в работах [12–14].

π-Алкинилникельгалогениды получали методом Фишера – Бюргера из соответствующего алкенилникельгалогенида и тетракарбонилкобальта [15].

Хлоропрен, содержащий 99,3% основного вещества, сушили при комнатной температуре сначала плавленым хлористым кальцием, затем прокаленной окисью алюминия. Для окончательной осушки и освобождения от следов кислорода хлоропрен обрабатывали тетрабензилтитаном.

2,3-Дихлорбутадиен сушили путем кратковременного выдерживания над тетрабензилтитаном при комнатной температуре.

Винилхлорид сушили в стальном баллоне над окисью алюминия.

Остальные мономеры, а также растворители очищали и сушили по методикам, принятых при работе с активными металлоорганическими соединениями. Методика проведения полимеризационных опытов приводится в работе [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. H. Ballard, W. H. Janes, T. Medinger, J. Chem. Soc., B, 1968, 1168.
2. И. Ш. Гузман, Б. А. Долгоплоск, Э. Н. Завадовская, Е. И. Тинякова, Н. Н. Чигир, О. К. Шараев, О. Н. Яковлева, Авт. свид. 504795, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 8.
3. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 202, 1329, 1972.
4. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 208, 856, 1973.
5. B. A. Dolgoplosk, E. I. Tinyakova, O. K. Sharaev, I. Sh. Guzman. N. N. Chigir, Europ. Polymer J., 11, 829, 1975.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
7. R. D. Burkhardt, N. L. Zutty, J. Polymer Sci., A1, 1137, 1963.
8. А. М. Лазуткин, В. А. Башкевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, Докл. АН СССР, 175, 859, 1967.
9. D. J. S. Guthrie, S. M. Nelson, Coord. Chem. Rev., 8, 139, 1972.
10. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Н. Н. Чигир, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., A17, 1932, 1975.
11. M. R. Collier, M. F. Lappert, R. Pearce, J. Chem. Soc., D, 1973, 445.
12. О. Н. Яковлева, О. К. Шараев, К. Г. Мицсеров, Т. К. Выдрина, Г. Н. Бондаренко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 218, 593, 1974.
13. И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, Г. Н. Бондаренко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 228, 351, 1976.
14. А. Х. Багдасарьян, В. Л. Кофман, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 219, 102, 1974.
15. E. O. Fischer, C. Bürger, Z. Naturforsch., 16b, 77, 1961.