

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА НА ТИТАНМАГНИЕВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Баулин А. А., Сидорова И. П.*

Нанесение комплексных металлоорганических катализаторов на магнийсодержащие носители или их модификация магнийорганическими соединениями позволяют значительно увеличить эффективность этих катализаторов в полимеризации олефинов (этилена, пропилена, бутена-1) [1–6], например, в случае этилена на один – два порядка [1, 2]. Полимеризация других мономеров, например стирола, под действием такого рода катализаторов изучена в меньшей степени. В работе [7] показано, что при использовании каталитических систем на основе  $TiCl_4$  и алкилалюминиймагниевые комплексы выход ПС увеличивается в 2 раза, а его степень кристалличности втрое по сравнению с теми же системами, не содержащими магния.

Цель данной работы – изучение полимеризации стирола на титанмагниевые катализаторах (ТМК), обладающих высокой эффективностью в полимеризации этилена [1, 2, 6], но содержащих магний не в составе сокатализатора, как в работе [7], а в компоненте переходного металла.

Использовали два катализатора, один из которых был приготовлен нанесением  $TiCl_4$  на окись магния по методике работы [1] (ТМК-I), а другой – путем восстановления  $TiCl_4$  эфирным раствором этилмагнийбромида согласно работе [6] (ТМК-II). Содержание титана в ТМК-I составляло 0,6 вес.%, а в ТМК-II, состав которого близок к формуле  $TiCl_3(1,1-n)MgCl_2 \cdot nC_2H_5MgBr$  [6], – 15,5 вес.%. Активацию титановых катализаторов алюминийорганическими соединениями (АОС), в качестве которых использовали триэтилалюминий (ТЭА) и дистилляльный гидрид (ДЭАГ), проводили непосредственно при полимеризации без предварительного комплексообразования компонентов.

Полимеризацию стирола (0,05 л во всех опытах) проводили в среде  $\eta$ -гептана (0,15 л) в стеклянном реакторе объемом 0,35 л, снабженном обратным холодильником и мешалкой. Стирол очищали по методике работы [8],  $\eta$ -гептан по методике работы [1]. Атактический ПС (АПС) выделяли из синтезированных полимеров экстракцией метилэтилкетоном [7, 8]. Остаток от экстракции, согласно работе [7], считали изотактическим полистиролом (ИПС). Средневязкостную молекулярную массу  $M_v$  ПС рассчитывали из характеристической вязкости  $[\eta]$  (толуол, 303 K) по формуле, справедливой, согласно работе [9], для полимеров любой микроструктуры:  $[\eta] = 1,10 \cdot 10^{-4} \cdot M_v^{0,725}$ , а температуру плавления  $T_{pp}$  ИПС – с помощью поляризационного микроскопа (типа МИН-8) по методике работ [8, 9].

В таблице представлены экспериментальные данные по выходу ПС и некоторым его характеристикам для исследуемых титанмагниевых каталитических систем и для сравнения для систем на основе только  $TiCl_4$ . Выход ПС за фиксированное время характеризовали степенью конверсии, а также количеством образовавшегося полимера в расчете на единицу массы катализатора и его активного титанового компонента, как это обычно делают при каталитической полимеризации олефинов.

Как видно из таблицы, при использовании одинаковых весовых концентраций компоненты переходного металла (катализатора) и АОС (сокатализатора) степень конверсии стирола повышается примерно вдвое при переходе от  $TiCl_4$  к ТМК. Гораздо более значительным (до 80 раз в случае ТМК-I и до 4 раз в случае ТМК-II) является увеличение выхода ПС в расчете на 1 кг Ti, поскольку его содержание в ТМК меньше, чем в  $TiCl_4$ . Следует также отметить, что рассматриваемый способ модификации каталитических систем, связанный с введением соединений магния в компоненту переходного металла, обеспечивает получение, например в случае ТМК-I, активированного ТЭА или ДЭАГ, в 20–200 раз большего выхода ИПС, чем при использовании каталитических систем на основе  $TiCl_4$  и алкилалюминиймагниевых сокатализаторов [7].

Анализ молекулярных характеристик синтезируемого ПС показывает возрастание содержания изотактической фракции в ряду  $TiCl_4 < TMC-I <$

<ТМК-II, а также увеличение ММ обеих фракций. В этом же ряду повышается и температура плавления ИПС. Наибольший относительный выход ИПС (~90 вес.%) с максимальными  $M_w$  (~2,5 миллиона) и  $T_{пл}$  (513 К) обеспечивает катализатор ТМК-II, характеризующийся наличием в нем заранее сформированной фазы  $TiCl_3 \cdot MgCl_2$  [6]. В присутствии этого катализатора образуется также некоторое количество (таблица) сверхвысокомолекулярного ИПС, нерастворимого при кипячении в течение 4 ч в толуоле.

Следует особо отметить значительное (в 7–8 раз) повышение полимеризационной активности всех исследуемых катализаторов при переходе

Характеристики полимеризации стирола на различных катализитических системах \*

Катали- затор **	AOG **	Выход ПС			Содер- жание ИПС, вес. %	$M_w \cdot 10^{-8}$		$T_{пл}$ ИПС, К	Содер- жание фрак- ции ИПС, нераство- римой в кипя- щем то- луоле, вес. %			
		степень конвер- сии, %	в кг			AOG	ИПС					
			на 1 кг катали- затора	на 1 кг Ti								
$TiCl_4$	ТЭА	4	9,0	36	47	11	480	487	—			
	ДЭАГ	29	65,5	259	42	8	420	487	—			
ТМК-I	ТЭА	7	15,9	2650	56	26	1100	508	—			
	ДЭАГ	55	124,5	20750	51	20	960	506	—			
ТМК-II	ТЭА	9	20,5	132	89	42	2600	543	10			
	ДЭАГ	68	154,0	993	80	35	2170	542	3			

\* В *n*-гептане, [стирол] = 2,17 моль/л, 343 К, 4 ч.

\*\* При концентрациях  $1 \cdot 10^{-3}$  кг/л.

от ТЭА к ДЭАГ. В рамках существующей для гетерогенных циглеровских катализаторов концепции монометаллического строения активных центров полимеризации [10] такой эффект трудно объяснить их большим числом в случае ДЭАГ как сокатализатора, поскольку ТЭА обладает большей алкилирующей способностью. По нашему мнению, это связано с более легкой координацией молекулы стирола, обладающей большими геометрическими размерами, с активным центром катализатора, в состав которого входит  $Al(C_2H_5)_2H$ , а не  $Al(C_2H_5)_3$ . При координации мономерной молекулы с таким биметаллическим активным центром эти преимущества обусловлены, очевидно, малым радиусом атома водорода ДЭАГ по сравнению с размерами дополнительной этильной группы ТЭА. Характерно, что при полимеризации этилена, имеющего меньшие молекулярные размеры, каталитическая система ТМК-I – ДЭАГ в аналогичных условиях лишь в 1,3 раза активнее системы ТМК-I – ТЭА.

Таким образом, исследованные титанмагниевые металлокомплексные катализаторы являются значительно более эффективными в полимеризации стирола, чем традиционные циглеровские катализаторы или координационные катализаторы на основе  $TiCl_4$  и алкилалюминиймагниевых соединений. Эффективность изученных ТМК при полимеризации стирола в сильной степени зависит от химической природы АОС, применяемых в качестве сокатализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Баулин А. А., Семенова А. С., Стефанович Л. Г., Чирков Н. М., Стafeев А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2688.
- Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Г. Я., Максимов В. Л., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 181.
- Вермель Е. Е., Захаров В. А., Букатова З. К., Шкурина Г. П., Ечевская Л. Г., Мороз Э. М., Судакова С. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 22.

4. Родионов А. Г., Баулин А. А., Иванчев С. С. Пласт. массы, 1981, № 2, с. 8.
5. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 5, с. 1170.
6. Баулин А. А., Бабаина Е. В., Родионов А. Г., Копылов В. М., Иванчев С. С. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып. 2, с. 379.
7. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 52.
8. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химич. технологии, 1968, т. 11, № 3, с. 338.
9. Данисзо F., Moraglio G. J. Polymers Sci., 1957, v. 24, № 106, p. 161.
10. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 11, с. 2213.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
7.VII.1984

УДК 541.64 : 535

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АНИЗОТРОПИИ МИКРОФОРМЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА

*Грищенко А. Е.*

Исследование анизотропии микроформы цепных молекул является методом оценки их термодинамической жесткости [1]. Эти исследования сопряжены с необходимостью разделения эффектов: анизотропии формы сегмента (эффекта микроформы) и анизотропии формы макромолекуллярного клубка. Наиболее эффективным способом корректного разделения названных эффектов является исследование концентрационной зависимости двойного лучепреломления формы в растворах и полимерных гелях [2–5].

В работах [2–7] показано, что в области концентраций  $c > [\eta]^{-1}$  ( $[\eta]$  – характеристическая вязкость) эффект формы практически полностью обусловлен анизотропией микроформы. Теоретическому и экспериментальному исследованию концентрационной зависимости эффекта макроформы посвящено значительное число работ [1]. Однако вопрос о концентрационной зависимости анизотропии микроформы мало исследован.

В данной работе приводятся экспериментальные результаты концентрационной зависимости оптической анизотропии гелей полиметилакрилата (ПМА) и проводится теоретический анализ вопроса о концентрационной зависимости двойного лучепреломления формы.

Метод двойного лучепреломления для исследования гелей стал использоваться начиная с работ Винера. В работе [8] рассматривается двухкомпонентная смесь, состоящая из параллельно расположенных частиц в виде круглых цилиндров, с показателем преломления  $n_k$ . Вторая компонента является жидкостью (показатель преломления  $n_s$ ), заполняющей пространство между цилиндрами. Такое тело является анизотропным и ведет себя как одноосный кристалл с оптической осью, совпадающей с осью цилиндра. Обозначая объемную концентрацию вещества, из которого состоят цилиндры, в растворе через  $c$ , можно показать [8], что

$$n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2 = \frac{c(1-c)(n_k^2 - n_s^2)^2}{(1+c)n_s^2 + (1-c)n_k^2}, \quad (1)$$

где  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  – показатели преломления обычного и необыкновенного лучей.

Видно, что величина оптической анизотропии цилиндров  $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ , пропорциональная величине  $\Delta n/c = (n_{\parallel} - n_{\perp})/c$ , в первом приближении