

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Для повышения эффективности металлоорганических катализаторов полимеризации олефинов (этилена, пропилена) применяют модифицирование их добавками соединений магния. В меньшей мере на подобных модифицированных катализаторах исследована полимеризация стирола (Ст) [1—4], хотя в этом случае следует ожидать определенной специфики в связи со значительно меньшей активностью мономера в процессе координационной полимеризации. Ранее нами показана эффективность при стереоспецифической полимеризации Ст смешанных алкилалюминиймагниевого комплексов, используемых в качестве металлоорганической компоненты (МОК) катализатора как при восстановлении $TiCl_4$, так и при образовании активных центров (АЦ) полимеризации [1, 2, 4]. Указанные комплексные металлоорганические соединения получают в одностадийном синтезе [5], не требуют отдельного получения алюминий- и магнийорганических соединений и более активны в процессе восстановления $TiCl_4$ [6]. В присутствии таких систем стереоспецифичность катализатора при полимеризации Ст по сравнению с безмагниевыми системами повышается примерно в 6 раз. Следует отметить, что активность алкилалюминиймагниевого соединения в процессе восстановления $TiCl_4$ и полимеризации стирола является функцией состава комплекса $AlR_3 \cdot 1/nMgR_2$ [2]. В указанных работах полимеризация стирола проводилась в режиме, оптимальном для классической системы $TiCl_4 - AlEt_3$.

Учитывая специфику магнийсодержащих каталитических систем, представляло интерес исследовать полимеризацию стирола на катализаторе $TiCl_4$ — алкилалюминиймагниевое соединение с целью определения оптимальных параметров данного процесса. В связи с этим изучено влияние таких факторов, как мольное отношение МОК/ Ti , температура, природа растворителя, добавка электронодонорного соединения при неизменном времени полимеризации.

Катализатор получали восстановлением $TiCl_4$ раствором эквимолекулярного комплекса $Al(C_7H_{15})_3 \cdot Mg(C_7H_{15})_2$, синтезированного по методике [5]. Отношение компонентов каталитической системы и температура взаимодействия изменялись, время 20 мин. Подготовка других используемых веществ и методика проведения полимеризации аналогичны, описанным в работе [7]. Порядок введения компонентов: $TiCl_4$ — 1/2 МОК — «старение» — 1/2 МОК — (растворитель + мономер). Время полимеризации 4 ч. Изотактический полистирол (ИПС) отделяли от атактического (АПС) экстракцией последнего метилэтилкетонем. Средневязкостную молекулярную массу образцов полистирола рассчитывали по формуле $[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,67}$ (толуол, 25 °C), справедливой, по данным работы [8], для сверхвысокомолекулярного полистирола.

В табл. 1, 2 и на рис. 1, 2 представлены экспериментальные результаты полимеризации стирола на исследуемой каталитической системе и некоторые характеристики полимера. В целях сравнения приведены ранее полученные данные на классическом двухкомпонентном катализаторе.

Из рис. 1 видно, что существует оптимальное соотношение между компонентами катализатора, соответствующее $МОК/Ti=2$, при котором проявляется наивысшая активность (кривая 1) и стереоспецифичность (кривая 2) системы. Известно, что для классических катализаторов при полимеризации Ст оптимально соотношение $Al/Ti=3$ [9]. Полученный результат является, очевидно, следствием повышенной активности алкилалюминиймагниевого комплекса в восстановлении $TiCl_4$. Избыточное количество МОК, конкурируя с молекулами мономера за вакантные места на

Таблица 1

Активность и стереоспецифичность катализатора $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_3\cdot\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$ в зависимости от условий полимеризации (ПМ) стирола^а

Номер пп.	МОК/Ti, моль/моль	Конверсия, %	Степень кристалличес-ти, %	Выход ПС, г/г TiCl_4			$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$		Примечания
				об-щий	ИПС	АПС	ИПС	АПС	
1	3,0	13,1	52	—	—	—	5,6	0,1	Катализатор $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
2	3,0	34,5	80	16,4	13,1	3,3	18,0	—	
3	2,5	37,6	80	17,8	13,8	3,4	—	—	
4	2,0	38,0	85	17,5	14,6	2,9	58,0	1,5	
5	1,5	34,2	60	16,2	9,7	6,5	—	—	
6	1,0	33,0	22	15,7	3,5	12,2	18,0	0,21	Добавка фенолола; Ф/Ti = 0,5 Катализатор $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\cdot\text{фенол}$ ПМ в толуоле
7	1,0	53,0	0	25,0	—	25,0	—	0,05	
8 ^б)	3,0	13,8	0	—	—	—	—	0,08	
9	2,0	28,0	84	13,0	10,9	2,1	59,0	0,44	

а) $[\text{TiCl}_4] = 0,02$ моль/л; [стирол] = 1,7 моль/л; растворитель — н-октан; $T_{\text{ПМ}} = 70^\circ\text{C}$; время ПМ — 4 ч, «старения» катализатора — 20 мин при 20°C ;

б) Данные работы [1].

Таблица 2

Полимеризация (ПМ) стирола на системе $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_3\cdot\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$ при различной температуре^(а)

Номер п/п	Температура, $^\circ\text{C}$		Конверсия, %	Степень кристалличес-ти, %	Выход ПС, г/г TiCl_4		
	«старе-ние»	ПМ			общий	ИПС	АПС
1	0	0	6,5	53	3,0	1,6	1,4
2	20	0	6,5	84	3,0	2,5	0,5
3	20	20	11,0	89	5,3	4,7	0,6
4	20	40	22,0	92	10,5	9,7	0,8
5	20	70	38,0	84	15,3	12,8	2,5
6	70	70	28,8	81	13,7	11,1	2,6
7	20	90	37,5	70	15,3	10,7	4,6

а) $[\text{TiCl}_4] = 0,02$ моль/л; МОК/Ti = 2; [стирол] = 1,7 моль/л; растворитель — н-октан; время ПМ—4 ч, «старения» катализатора—20 мин

каталитическом осадке, снижает выход изотактического полимера. Не исключено также протекание дальнейшего химического взаимодействия между компонентами катализатора, приводящее к более глубокому алкилированию титана и образованию нестереоспецифических АЦ. Характерно, что в условиях глубокого восстановления переходного металла наблюдается снижение активности даже нанесенных катализаторов полимеризации этилена, содержащих магний [10].

Введение в систему электронодонорного соединения (фенетол) не приводит к увеличению стереоспецифичности катализатора, как это имеет место в случае каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{—AlEt}_3$ [7]. Напротив, система полностью теряет стереоспецифичность при одновременном увеличении общего выхода полимера (см. табл. 1, оп. 7). Такой же эф-

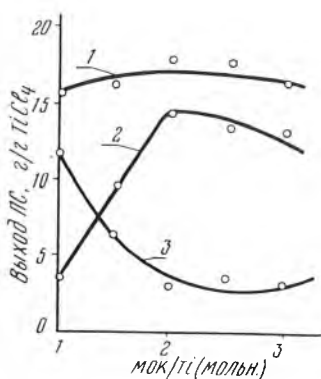


Рис. 1. Зависимость выхода полистирола от мольного отношения компонентов катализатора:

1 — общий выход; 2 — изотактический ПС; 3 — атактический ПС

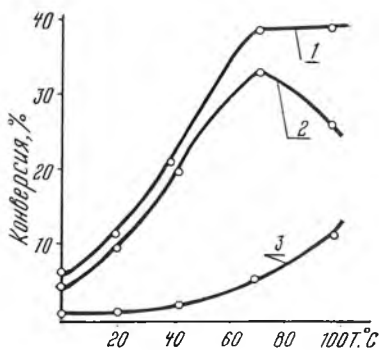
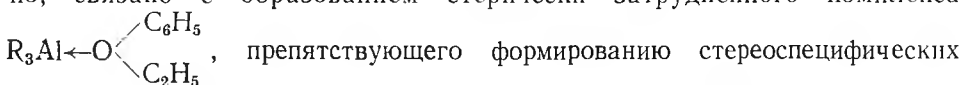


Рис. 2. Влияние температуры полимеризации на активность и стереоспецифичность системы (температура формирования катализатора 20 °С):

1 — весь полимер; 2 — изотактический; 3 — атактический

фект наблюдался при модификации фенетолом и безмагниевого систем на основе высших алюминийтриалкилов (см. табл. 1, оп. 8), что, очевидно, связано с образованием стерически затрудненного комплекса



АЦ. Присутствие магнийалкила в катализаторе не меняет этой закономерности.

В ходе эксперимента установлено, что исследуемая полимеризационная система проявляет более высокую стереоспецифическую активность при использовании термодинамически «плохого» растворителя для ИПС. Замена н-октана на «хороший» растворитель — толуол привела к снижению конверсии и выхода ИПС (табл. 1, оп. 9). По-видимому, толуол и мономер как слабые донорные соединения конкурируют в процессе координации на электронодефицитном атоме Ti в АЦ. Аналогичный эффект при полимеризации изопрена на модифицированном катализаторе Циглера описан в [11].

Анализ результатов исследования температурного режима изучаемого процесса показал, что наиболее благоприятной температурой формирования АЦ является 20 °С (см. табл. 2). Зависимость стереоспецифичности системы от температуры полимеризации (см. рис. 2, кривая 2) описывается кривой с максимумом при 70 °С. Общая же конверсия возрастает в интервале от 0 до 70 °С и при дальнейшем увеличении температуры не изменяется (см. рис. 2, кривая 1). Данный результат объясним с позиций существующих представлений о природе АЦ как хлорной вакансии в координационной сфере алкилированного $TiCl_3$ при обязательном условии, что рядом с нею находится хемосорбированное алюминийорганическое соединение [12]. При температуре выше 70 °С происходит или десорбция последнего, или дальнейшее алкилирование Ti (III) с возникновением дополнительной Ti — R-связи. В обоих случаях стереоспецифический центр исчезает, что приводит к увеличению выхода атактического полимера.

Следует отметить чрезвычайно высокие значения молекулярной массы образующегося ИПС. При этом часть его (до 10 %) представляет собой сверхвысокомолекулярную фракцию, не растворяющуюся в толуоле даже при длительном кипячении (4—6 ч). Последнее характерно для полимеризации стирола в присутствии соединений магния [2, 3] и обусловлено стабильностью стереоспецифических АЦ, а также невозможностью протекания реакций передачи цепи на алюминийалкил, комплексно-связанный с магнийорганическим соединением. В классических циглеровских

системах такие реакции являются основной причиной ограничения роста цепи.

Таким образом, найдены некоторые особенности и параметры процесса стереоспецифической полимеризации стирола в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{AlMg}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$.

Наличие магниевой компоненты в металлоорганическом соединении приводит к снижению оптимального мольного отношения $\text{МОК}/\text{Ti}$.

Использование высших алкильных производных обуславливает специфику влияния добавок электронодонорных соединений, которые в этом случае снижают (толуол) или уничтожают совсем (фенетол) стереоспецифичность катализатора как в безмагниевых системах, так и в присутствии MgR_2 .

Оптимальная температура формирования катализатора и полимеризации стирола для изученной каталитической системы та же, что и для модельной ($\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_3$), соответственно, 20 и 70 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипова А. М., Гапоник Л. В., Мардыкин В. П.— В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. VIII. Черноголовка, 1980, с. 83.
2. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В.— Высокомолекулярное соединение, 1981, т. Б23, № 1, с. 52.
3. Баулин А. А., Сидорова И. П.— Высокомолекулярное соединение, 1982, т. Б24, № 10, с. 781.
4. Антипова А. М., Гапоник Л. В., Свиридов С. В., Мардыкин В. П.— Высокомолекулярное соединение, 1983, т. Б25, № 3, с. 170.
5. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Гапоник П. Н. Способ получения алкилалюминиймагневых соединений. А. с. 691455 (СССР).— Оpubл. в БИ, 1979, № 38, с. 78.
6. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В., Листратова Г. В.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 2, с. 14.
7. Мардыкин В. П., Антипова А. М.— Высокомолекулярное соединение, 1969, т. А11, № 7, с. 1600.
8. Chrastova V., Mikulasova D.— Zb. pr. chemickotechnol. fak. SVST, 1977—1978. Bratislava, 1981, 177; РЖХим, 1982, 12С53.
9. Kern R., Hurst H., Richard W.— J. Polymer. Sci., 1960, v. 45, p. 195.
10. Баулин А. А.— Высокомолекулярное соединение, 1981, т. Б23, № 10, с. 723.
11. Фролова В. В., Эстрин А. С., Андрианова Л. Г., Фурсенко А. В., Грегановский В. А.— Промышленность синтетического каучука, 1982, № 11, с. 7.
12. Rodriguez L., Van Looy.— J. Polymer. Sci., 1967, v. A4, p. 1971.

Поступила в редакцию
30.02.83.

Кафедра высокомолекулярных соединений, ИИИ ФХП

УДК 547.576

Е. П. ПЕТРЯЕВ, В. Д. МАЙБОРОДА, Н. И. КОВАЛЕНКО

ОКИСЛЕНИЕ 1,2-ПРОПАНДИОЛА И АЦЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА МЕДИ И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Проведенные исследования по взаимодействию перекиси водорода с диолами в присутствии ионов Fe^{2+} показали возможность образования продуктов окисления с выходами $\sim 10\%$ [1]. В этом случае окисление идет по свободнорадикальному механизму.

Ранее нами показано, что Cu^{+2} эффективно окисляет радикалы α -диола с образованием соответствующих оксикарбонильных соединений [2]. Кроме того, в работе [3] отмечено, что система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu}^{+2}$ может служить источником ОН-радикалов.

Обобщая результаты этих работ, можно предположить, что система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu}^{+2}$ также является эффективным окислительным реагентом для α -диола.

Следует отметить, что радикалы 1,2-пропандиола дегидратируют, при этом одним из продуктов является ацетон [4], поэтому целью данной