

УДК 541.64 : 542.952 : 547(315 + 1'13)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИОДДИХЛОРИТАН —
ТЕТРАИЗОБУТИЛДИАЛЮМОКСАН
И ДИОДДИХЛОРИТАН —
МОНОИЗОБУТОКСИДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ**

B. A. Кроль, Е. К. Хренникова

Для полимеризации полярных мономеров часто применяют продукты взаимодействия алюминийорганических соединений с водой [1—5]. Описана полимеризация олефиновых и диеновых соединений под действием комплексных катализаторов на основе алюминийорганических соединений, содержащих связи Al—O—Al, и солей металлов переменной валентности [6—10]. В частности, бутадиен активно полимеризуется с образованием высокомолекулярного *цис*-1,4-полимера на катализаторе, полученным из растворимой соли кобальта и диэтилдихлоралюмоксана $[(C_2H_5)ClAl]_2O$ (ДЭДА). Тетраэтилалюмоксан $[(C_2H_5)_2Al]_2O$ (ТЭА) дает с солями кобальта высокоактивный катализатор, в присутствии которого образуется синдиотактический 1,2-полибутидан [8]. Установлено, что активирующее влияние воды при *цис*-1,4-полимеризации бутадиена на катализитической системе из растворимой соли кобальта и диалкилалюминийхлорида связано с действием алюмоксана, образующегося в ходе реакции [9]. Аналогичные результаты получены при полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 на кобальтовой системе [10]. При использовании для полимеризации бутадиена катализитической системы $[(C_2H_5)ClAl]_2O - \beta\text{-TiCl}_3$ образуется полимер, который содержит 54—74% *цис*-1,4-, 22—42% *транс*-1,4- и 3,5—4% 1,2-звеньев [7].

В данном сообщении приведены результаты исследования полимеризации 10%-ных бензольных растворов бутадиена в присутствии катализитических систем на основе дииоддихлоританна (ДИДХТ) в комбинации с тетраизобутилдиалюмоксаном $[(изо-C_4H_9)_2Al]_2O$ (ТИБА) или моноизобутоксилидизобутилалюминием *изо*- $C_4H_9O - Al(изо-C_4H_9)_2$ (ИБДА). Эти соединения представляют интерес в связи с возможностью их образования при полимеризации бутадиена под действием катализаторов с участием триизобутилалюминия (ТИБА) за счет частичного взаимодействия алюминийорганического компонента со следами влаги или кислорода.

Полимеризацию бутадиена на системе $TiI_2Cl_2 - [(изо-C_4H_9)Al]_2O$ проводили в трехлитровом автоклаве при 30°, полимеризацию на катализаторе $TiI_2Cl_2 - изо-C_4H_9OAl(изо-C_4H_9)_2$ — в ампулах при 50° в сухом аргоне. ИБДА получали при реакции между эквимольными количествами ТИБА (0,1—0,3 М бензольные растворы) и абсолютного изобутилового спирта при комнатной температуре [11]. ТИБА получали при взаимодействии ТИБА с водой в мольном соотношении 2 : 1 [7, 8, 12]. Воду дозировали добавлением рассчитанного объема бензона с известной влажностью. Для завершения реакции раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 1 суток. Для полимеризации использовали свежеприготовленные растворы.

Продукт взаимодействия ТИБА с ДИДХТ по своей активности в процессе полимеризации бутадиена не отличается от активности катализитической системы ДИДХТ — ТИБА [13, 14] (табл. 1, рисунок), но активность этой катализитической системы сохраняется при содержании алюминийорга-

Таблица 1

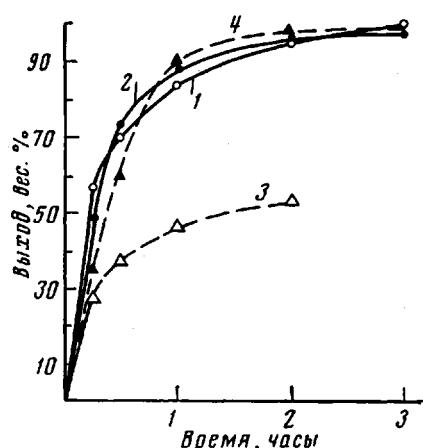
Полимеризация бутадиена на системе ДИДХТ — ТИБА
 (Порядок загрузки: $C_6H_6 + Al + Ti +$ бутадиен; 30°)

Каталитическая система	Концентрация TiI_2Cl_2 , ммоль/100 г бутадиена	Al : Ti	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, вес. %	$[\eta]^{25}_{C_6H_6}$	Содержание звеньев в полимере, вес. %			T_c , °C
						1,2-	1,4-транс	1,4-цик	
$TiI_2Cl_2 + R_2Al - O - AlR_2$	0,60	10,8:1	2	99	2,62	4,5	3	92,5	-113
	0,60	7,5:1	2,5	97	1,72	5	3	92	-118
	0,45	6,7:1	3	99	3,02	—	—	—	-103
	0,45	5,4:1	3	97	3,40	5	4	91	-107
	0,60	3:1	3	100	1,42	4	4	92	—
		10:1							
$TiI_2Cl_2 + AlR_3$	0,60	3,1:1	2			Полимеризация не идет			
	0,60		3	100	1,26	4	5	91	—

нического соединения в катализаторе (в расчете на триизобутилалюминий) в два раза более высоком, чем в случае системы ДИДХТ — ТИБА. Последнее, вероятно, связано с более слабыми восстановительными свойствами алюмоксана по сравнению с триалкилалюминием (рисунок, кривые 3, 4).

Полимер, полученный на системе ДИДХТ — ТИБА, по микроструктуре цепи, температуре стеклования T_c и молекулярному весу не отличается от полибутадиена, образующегося под действием системы ДИДХТ — ТИБА: содержание *цик*-1,4-звеньев в цепи составляет 91—92,5%, *транс*-1,4- — 3—5%, 1,2- — 4—5%. Полимер не содержит геля даже при достаточно высоком ($[\eta] = 3,4$) молекулярном весе.

Продукт взаимодействия ТИБА с водой при мольном соотношении 1 : 1, представляющий собой полиалюмоксан [12], в комбинации с ДИДХТ не активен при полимеризации бутадиена.



Полимеризация бутадиена на каталитических системах ДИДХТ — ТИБА (1, 3) и ДИДХТ — ТИБА (2, 4) при 30°. Концентрация TiI_2Cl_2 0,45 ммоль/100 г бутадиена; $Al : Ti = 5,4 : 1,0$ (1, 2); 6,7 : 1,0 (3, 4) содержавшейся в растворителе воды достаточно для превращения 70% ТИБА в алюмоксан.

При уменьшении влажности растворителя количество алюмоксана уменьшается, и восстановительная способность алюминийорганического компонента возрастает, что требует уменьшения соотношения $Al : Ti$.

На основании полученных результатов можно предположить, что активность каталитической системы ДИДХТ — ТИБА определяется присутствием ТИБА, образующегося при взаимодействии триалкилалюминия с водой из растворителя. В зависимости от влажности полимеризационной системы и других условий (концентрации, температуры), определяющих скорость взаимодействия, содержание алюмоксана по отношению к общему количеству алюминийорганического соединения может изменяться в широких пределах. Так, при полимеризации 10%-ного раствора бутадиена, влажности растворителя 0,001 вес. %, концентрации ДИДХТ 0,45 ммоль на 100 г бутадиена и мольном соотношении $(изо-C_4H_9)_3Al : TiI_2Cl_2 = 3 : 1$ содержание звеньев в полимере:

1,2-звено: 4,5%; 1,4-транс: 3%; 1,4-цик: 92,5% (при $T_c = -113$ °C).

При уменьшении влажности растворителя количество алюмоксана уменьшается, и восстановительная способность алюминийорганического компонента возрастает, что требует уменьшения соотношения $Al : Ti$.

Таблица 2

Полимеризация бутадиена на системе ДИДХТ — ИБДА
 (Концентрация TiI_2Cl_2 — 0,45 ммоль/100 г бутадиена; 50°)

Al : Ti	Порядок загрузки компонентов системы	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, вес. %	Содержание звеньев в полимере, вес. %		
				1,2-	1,4-транс	1,4-цик
3 : 1	$C_6H_6 + Al +$ бутадиен + Ti	3	100	—	—	—
4 : 1	$C_6H_6 + Al +$ бутадиен + Ti	3	100	3	2	95
8 : 1	$C_6H_6 + Al +$ бутадиен + Ti	4	97	—	—	—
8 : 1	$C_6H_6 + Al + Ti +$ бутадиен	4	100	4	4	92

При полимеризации бутадиена на каталитической системе ДИДХТ — ИБДА получен высокомолекулярный полимер, содержащий 92—95% цис-1,4-, 2—4% транс-1,4- и 3—4% 1,2-звеньев. Выход полимера при 50° через 3—4 часа составляет 97—100% (табл. 2).

Выводы

Осуществлена полимеризация бутадиена под действием каталитических систем $TiI_2Cl_2 - (изо-C_4H_9)_2Al - O - Al(изо-C_4H_9)_2$ и $TiI_2Cl_2 - (изо-C_4H_9)_2OAl(изо-C_4H_9)_2$.

Показано, что система $TiI_2Cl_2 - (изо-C_4H_9)_2Al - O - Al(изо-C_4H_9)_2$ по своей активности и свойствам образующегося полибутадиена аналогична системе $TiI_2Cl_2 - (изо-C_4H_9)_3Al$ в присутствии воды.

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

Поступила в редакцию
26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., **47**, 486, 1960.
2. S. J. Ishida, J. Polymer Sci., **62**, 1, 1962.
3. T. Saegusa, G. Fujii, H. Fujii, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **55**, 232 1962.
4. C. Aso, J. Aito, Makromolek. Chem., **58**, 195, 1962.
5. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **64**, 224, 1963.
6. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **9**, 1243, 2006, 1967.
7. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Ю. В. Киссин, С. М. Межиковский, Э. В. Кристальный, Ж. общ. химии, **39**, 788, 1969.
8. C. Longiave, R. Catelli, J. Polymer Sci., **C4**, 387, 1964.
9. P. Racanelli, L. Porri, Europ. Polymer J., **6**, 751, 1970.
10. L. Porri, A. Corato, G. Natta, Europ. Polymer J., **5**, 1, 1969.
11. J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, J. Polymer Sci., **C4**, 281, 1964.
12. A. Storr, K. Jones, A. W. Langbergayeg, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 3173, 1968.
13. А. А. Мужай, Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, **180**, 920, 1968.
14. Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, А. А. Мужай, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., **A11**, 1105, 1969.

POLYMERIZATION OF BUTADIENE BY CATALYTIC SYSTEMS DIIODODICHLOROTITANIUM-TETRAISOBUTYLALUMOXANE AND DIIODODICHLOROTITANIUM-MONOISOBUTOXYDIISOBUTYLALUMINIUM

V. A. Krol', E. K. Khrennikova

Summary

The polymerization of butadiene by catalytic systems $TiI_2Cl_2 - (i-C_4H_9)_2Al - O - Al(i-C_4H_9)_2$ and $TiI_2Cl_2 - (i-C_4H_9)_2OAl(C_4H_9)_2$ has been carried out. It is shown that the first system in its activity and properties of the polybutadiene formed is similar to the system $TiI_2Cl_2 - (i-C_4H_9)_3Al$ in the presence of water.