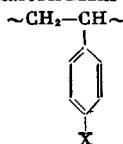


в котором нерастворимая полимерная матрица лучше набухает, чем в нитробензоле, позволили достичь 45%-ного содержания иода (вычислено для иодполистирола 55%).

Стремясь сохранить высокую проницаемость полимерного каркаса и не допустить добавочной спивки полимеров, реакцию литирования и борирования проводили при возможно более низких температурах при избытке бутиллития и триметилбората. Из эфиров борной кислоты выбран обладающий наименьшими размерами молекулы триметилборат.

Полученные сополимеры достаточно хорошо набухают в различных растворителях. Так, набухаемость сополимера (В – 3,5%, И – 1%) на основе матрицы с 7% спивающего агента составляет в гептане 0,02,  $\text{CCl}_4$  – 0,1, воде и эфире – 0,3, толуоле – 0,8, смеси этанол – вода (1 : 1) – 1,7, этаноле – 2,0, ацетоне – 2,4, ДМФА – 2,6, ТГФ – 4,1, в диоксане – 4,6 г/г.

Изменение набухаемости полимерной матрицы при полимераналогичных превращениях



Содержание спивающего агента, вес. %	Растворитель	Набухаемость полимеров, вес. %		
		X=H	X=I	X=B(OH) <sub>2</sub>
2	Бензол	220	180	85
7	Толуол	240	70	80
7	ТГФ	280	210	410

Путь полимераналогичных превращений позволяет в основном сохранить исходную структуру полимерного каркаса.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Hoffman, W. M. Thomas, Chem. Abstrs., 54, P14796d, 1960.
2. W. I. Lennarz, H. R. Snyder, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2169, 1960.
3. J. Pellon, L. H. Schind, J. Polymer Sci., 55, 161, 1961.
4. I. B. Hamilton, R. L. Letsinger, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3009, 1959.
5. W. Dale, J. Organ. Chem., 26, 2598, 1962.
6. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик, Методы элементоорганической химии. Бор. алюминий и др., «Наука», 1964, стр. 242.
7. Д. Б. Браун, Успехи химии, 31, 769, 1962.
8. D. Braun, E. Seelig, Angew. Chem., 74, 694, 1962.
9. J. R. Parrish, J. Appl. Chem., 15, 280, 1965.
10. D. Braun, E. Seelig, Chem. Ber., 97, 3098, 1964.
11. D. Braun, U. G. Kim, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 211, 13, 1966.

УДК 541.64 : 547.315.2

#### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ

B. A. Кроль, Г. А. Парфенова, Р. Н. Карелина, В. И. Им

Считалось, что катализаторы на основе галогенидов титана и алюминийорганических соединений способны осуществлять лишь циклическую олигомеризацию бутадиена [1].

Однако при изучении побочных продуктов, образующихся в процессе полимеризации бутадиена под влиянием триизобутилалюминия и смешан-

ного галогенида титана, нами идентифицированы линейные олигомеры: 1,3,6-октатриен [2] и 2,4,6,10-додекатетраен [3]. В связи с этим было проведено исследование состава олигомеров бутадиена в зависимости от природы галогенида титана, мольного соотношения компонентов катализатора, концентрации каталитического комплекса, температуры процесса и глубины превращения мономера.

Полимеризацию бутадиена проводили в растворе в бензole с применением каталитической системы, состоящей из четырехiodистого титана и триизобутилалюминия. Процесс осуществляли в стеклянных ампулах при условии полного исключения попадания воздуха. Анализ олигомеров проводили непосредственно в полимеризате методом ГЖХ на приборе УХ-2 с пламенно-ионизационным детектором. Определение проводили при  $130^\circ$  на колонне длиной 4,5 м, заполненной носителем ИНЗ-600, пропитанным полиэтиленгликольадипатом в количестве 10 вес. %.

В таблице представлены данные по влиянию природы галогенида титана и соотношению компонентов каталитического комплекса на количество образующихся тримеров. Во всех случаях максимальный выход тримеров

**Влияние природы галогенида титана и соотношения компонентов каталитического комплекса на количество и состав образующихся тримеров**  
([C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>] — 3,56 моль/л, [TiX<sub>4</sub>] = 1,73 ммоль/л, 60°, 2 часа)

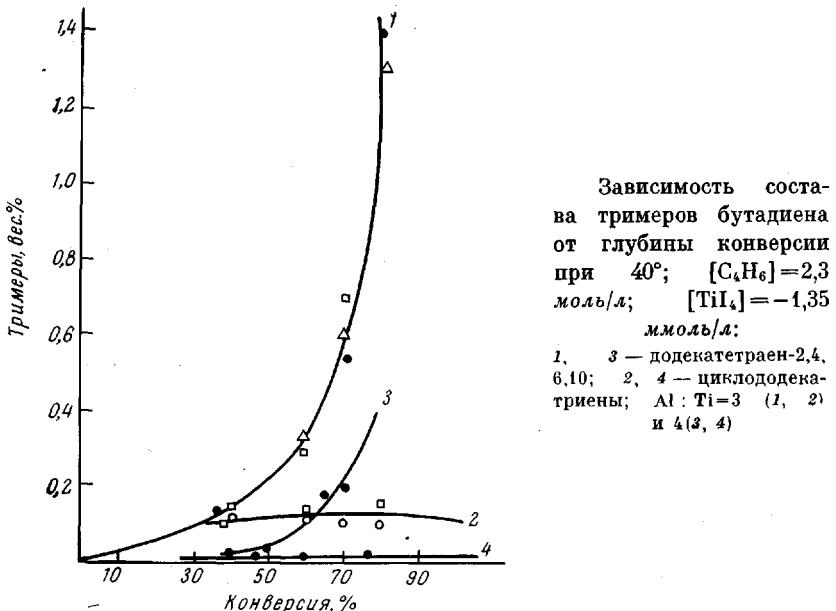
Состав катализатора	Al:Ti	Выход, % на введенный бутадиен		Количество додекатетраена, % на прореагированный бутадиен	Состав тримеров, %		
		полимера	тримеров		транс-транс-транс-додекатриен	транс-цикло-додекатриен	додекатетраен-2,4,6,10
$\text{TiI}_4 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	2	76	5,7	6,5	0	7,0	93,0
	3	88	3,5	3,1	2,5	4,0	83,5
	4	78	3,0	3,1	6,0	14,0	80,0
	5	70	0,6	0,4	15,0	35,0	50,0
	6	68	0,3	0,2	0	50,0	50,0
	TiBr <sub>4</sub> + (изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al	2	68	7,9	5,3	5,0	45,0
	3	69	9,6	2,2	45,0	36,0	19,0
	4	58	8,0	0,7	61,0	33,0	6,0
	6	51	0,6	0	66,0	34,0	0
	8	35	0,1	0	60,0	40,0	0
	TiCl <sub>4</sub> + (изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al	2	57	34,8	4,5	21,0	67,0
	3	37	21,7	1,1	73,0	23,0	4,0
	4	12	1,7	0	77,0	23,0	0
	6	Следы	--	--	--	--	--

бутадиена наблюдался при низком мольном соотношении Al/Ti (не более 3–4). Количество додекатетраена-2,4,6,10 при соотношении Al:Ti=2 составляет 4,5–6,5% и практически не зависит от природы галогенида титана. В то же время образование циклических тримеров в этих условиях резко возрастает при переходе от тетраиодида титана к тетрабромиду и особенно к тетрахлориду. Повышение мольного соотношения Al:Ti от 3–4 до 6 приводит к резкому сокращению общего количества олигомеров, при этом доля линейного тримера уменьшается и возрастает содержание циклододекатриена. В случае тетрахлорида и тетрабромида этому сопутствует также и понижение скорости полимеризации.

Повышение относительной доли циклических тримеров наблюдается также с увеличением концентрации каталитического комплекса. При изменении содержания TiI<sub>4</sub> с 1,7 до 5,1 ммоль/л и мольном соотношении Al:Ti=4 относительная доля изомеров циклододекатриена возрастает от 20 до 80% соответственно при сохранении общего количества тримеров на

одном уровне. Повышение температуры полимеризации бутадиена в присутствии четырехиодистого титана приводит к резкому увеличению количества линейного тримера — додекатетраена-2,4,6,10 — и мало влияет на процесс циклической олигомеризации.

Состав олигомеров также зависит от степени превращения мономера. В начале процесса полимеризации линейные и циклические тримеры образуются в сравнимых количествах. С повышением конверсии бутадиена



количество олигомеров увеличивается, причем реакция тримеризации проходит преимущественно в направлении образования линейного олигомера — додекатетраена-2,4,6,10 (рисунок).

Как было показано ранее [4], процессы циклической и линейной олигомеризации диеновых соединений протекают по разным механизмам и, по-видимому, требуют для своего осуществления различных активных центров. Учитывая, что степень восстановления галогенидов титана при постоянном соотношении  $Al : Ti$  убывает в ряду  $Cl > Br > I$ , можно предположить, что для циклической олигомеризации требуется комплекс, содержащий атом титана в более восстановленной форме, чем для линейной тримеризации. Слабая способность  $TiI_4$  к восстановлению обусловливает весьма низкие выходы циклических тримеров, а также сравнительно незначительные изменения конверсии бутадиена. В случае  $TiBr_4$  и особенно  $TiCl_4$ , когда наблюдается повышенная способность к восстановлению, процесс олигомеризации протекает в основном с образованием изомеров циклододекатриена и сопровождается понижением конверсии бутадиена.

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

Поступила в редакцию  
18 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. J. Wilke, Angew. Chem., 69, 11, 397, 1957; H. G. Breil, P. Hembach, Makromolek. Chem., 69, 18, 1963.
2. B. A. Кроль, Г. А. Парфенова, Г. В. Бурова, Р. Н. Карелина, В. С. Фихтенгольц, Л. С. Скрипова, Пром-сть синтетич. каучука, 8, 9, 1972.
3. B. A. Кроль, Г. А. Парфенова, Г. В. Бурова, Л. С. Скрипова, В. С. Фихтенгольц, Докл. АН СССР, 185, 398, 1969.
4. G. J. Wilke, J. Polymer Sci., 38, 45, 1959; D. H. Wittenberg, Angew. Chem., 75, 1124, 1963.