

УДК 541.64:547 (315+25)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА СИСТЕМАХ  
АЛКИЛ-*o*-ТИТАНАТ — ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ**

*Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков, А. М. Иванова,  
А. А. Панасенко, Г. А. Толстиков, А. А. Поздеева,  
Е. Е. Заев, Р. З. Лукманова, Г. С. Игошкина*

Исследована полимеризация бутадиена на катализитической системе  $Ti(OR)_4$  — триизобутилалюминий, где  $R=C_4H_9-C_9H_{19}$ . Установлено, что на содержание титана разной валентности оказывает влияние строение радикала при атоме титана, соотношение  $Al/Ti$ . Показано, что в присутствии мономера восстановление  $Ti$  (IV) замедляется. Для соотношения  $Al/Ti=8$ , при котором наблюдается наибольшая скорость полимеризации, концентрация  $Ti$  (III) и парамагнитных центров достигает максимального значения.

Полимеризация сопряженных диенов в присутствии катализаторов на основе тетраалкоголятов титана и триалкилов алюминия была впервые описана Натта [1—3].

Изучение гомогенных систем алкил-*o*-титанат — триалкилалюминий позволяет проследить химическое превращение компонентов катализатора как в ходе полимеризации, так и в отсутствие мономера. В работах [4, 5] различными методами исследовано строение комплексов, образующихся при взаимодействии тетрабутооксититана с триэтилалюминием. Авторы работы [6] методом ЯМР определили строение продуктов взаимодействия триметилалюминия с трет.бутилтитанатом. Японские исследователи [7, 8] показали, что составы комплексов, образующихся при взаимодействии  $Ti(OC_4H_9)_4$  и триэтилалюминия, как в ходе полимеризации, так и в отсутствие мономера, зависят от соотношения  $Al/Ti$ , времени и температуры.

Однако в литературе практически отсутствуют данные о влиянии размеров (длины или объема) органического радикала одной химической природы у атома переходного металла на особенности ионно-координационной полимеризации диенов. Ранее нами было показано [9], что увеличение размеров углеводородного радикала в алкил-*o*-титанатах не приводит к изменению микроструктуры полибутадиена (ПБ). В данном сообщении приводятся результаты исследования полимеризации бутадиена на катализитической системе  $Ti(OR)_4$  — триизобутилалюминий (ТИБА) ( $R=C_4H_9-C_9H_{19}$ ).

Полимеризацию бутадиена проводили при  $22\pm0,1^\circ$  в дилатометрах и ампулах в условиях, исключающих попадание в систему влаги и кислорода. Использовали очищенный бутадиен, переконденсированный через колонку, заполненную молекулярными ситами размером 5 Å. Толуол марки х. ч. очищали от сернистых соединений, сушили и перегоняли над металлическим натрием в атмосфере аргона. Растворы бутадиена, титанатов и ТИБА в толуоле дозировали из сосудов Шленка. Полимеры осаждали этанолом, содержащим стабилизатор (ионол) и сушили в вакууме. Микроструктуру ПБ определяли методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20. Производные титана синтезировали и чистили по известным методикам [10]. Данные элементного анализа и характеристики алкил-*o*-титанатов соответствовали вычисленным значениям и справочным данным. ЭПР-исследования проводили при  $22^\circ$  аналогично [11] на спектрометре ER-9 с ошибкой, не превышающей возможности

метода ЭПР. Содержание титана различной валентности ( $Ti(IV)$ ,  $Ti(III)$ ,  $Ti(II)$ ) определяли полярографическим методом по модифицированной методике [12] с использованием полярографа типа ОН-102 [13].

Как видно из рис. 1, скорость полимеризации через 10—20 мин. от начала опыта достигает стационарных значений, причем, при увеличении длины радикала скорость полимеризации вначале уменьшается (до  $C_6$ ) более значительно, а затем эти изменения менее заметны.

Такое замедление скорости процесса полимеризации при увеличении длины алcoxильного радикала, вероятно, связано со стерическими затруднениями при восстановлении  $Ti(IV)$  и формировании активных центров — комплексов  $Ti(III)$ .

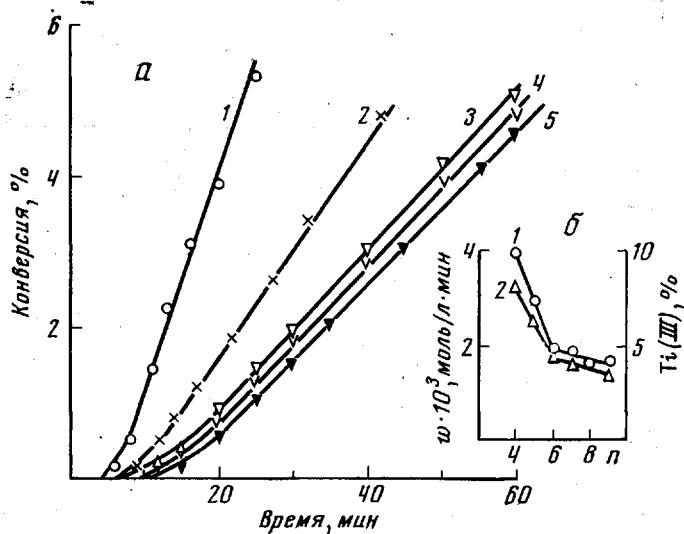


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бутадиена в присутствии алкил-*o*-титанатов с  $R=C_4H_9$  (1),  $C_5H_{11}$  (2),  $C_6H_{13}$  (3),  $C_7H_{15}$  (4) и  $C_8H_{19}$  (5) (а); зависимость скорости (1) и содержания  $Ti(III)$  (2) от числа атомов углерода  $n$  в алcoxильной группе  $Ti(OR)_4$  (б); концентрации  $Ti(OR)_4=15$  ммоль/л; бутадиена — 1,72 моль/л

Из рис. 2 видно, что наибольшей активностью обладает катализитическая система  $Ti(OCH_3)_4$  — ТИБА при соотношении  $Al/Ti=8$ . При таком же соотношении наблюдались максимальные скорости полимеризации для других алкил-*o*-титанатов. Следует отметить, что микроструктура ПБ не зависит от конверсии мономера и соотношения  $Al/Ti$  (~70% 1,2-звеньев). Однако, если заменить часть алcoxильных групп в  $Ti(OCH_3)_4$  на заместили другой химической природы, то изменяются и конверсия бутадиена и микроструктура полимера (табл. 1).

Представлялось интересным проследить за изменением соотношения валентных форм титана, определенных полярографическим методом, в широкой области соотношений  $Al/Ti$  для различных алкил-*o*-титанатов как в присутствии бутадиена, так и без него. Было установлено, что концентрация алкил-*o*-титаната в системе (10—50 моль/л) практически не влияет на содержание относительных долей титана разной валентности. На рис. 3 приведены в качестве примера кинетические кривые изменения содержания титана различных валентных форм для алкил-*o*-титанатов с одинаковой длиной, но различной изомерией радикала. Как видно из рис. 3, через 10—13 мин. от начала опыта (т. е. к тому времени, когда полимеризация начинает протекать со стационарными скоростями) устанавливается постоянная концентрация титана разной валентности, причем,

Таблица 1

**Влияние природы заместителя на выход и микроструктуру полибутадиена**

(Концентрация  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{X}_2 = 0,010$ ; бутадиена – 1,72 моль/л,  
соотношение  $Al/Ti=8$ )

Катализатор	Конверсия бутадиена за 20 час., %	Содержание звеньев, %		
		1,2-	1,4-чис	1,4-транс
$Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	75	73	25	2
$Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ (оксихинолят) <sub>2</sub>	42	79	17	4
$Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ (ацетилацетонат) <sub>2</sub>	53	49	46	5
$Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$	12	48	21	31

Таблица 2

**Содержание  $Ti(IV)$ ,  $Ti(III)$  и  $Ti(II)$  при различных соотношениях  $Al/Ti$**   
(Концентрация  $Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 = 50$  мкмоль/л; бутадиена 1,72 моль/л, 40 мин.)

Валентность титана	Соотношение											
	1	4	6	8	10	12	1	4	6	8	10	12
	без бутадиена						с бутадиеном					
$Ti(II)$	11	17	19	19	31	48	9	10	16	17	25	37
$Ti(III)$	1	6	18	27	27	42	1	2	4	8	5	3
$Ti(IV)$	88	77	63	54	47	40	90	88	80	75	70	60

для  $Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  с нормальным строением радикала содержание  $Ti(III)$  выше, чем для вторичного. Ранее [9] нами было показано, что скорость полимеризации при прочих равных условиях больше для алкил-*o*-титанатов с нормальным строением заместителя.

Из табл. 2, в которой приведены результаты определения относительного содержания титана (%) для системы  $Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  – ТИБА, видно, что с повышением соотношения  $Al/Ti$  увеличивается расход  $Ti(IV)$ , причем, он ниже при наличии мономера в системе (особенно при повышенных соотношениях  $Al/Ti$ ). Уменьшение степени восстановления  $Ti(IV)$  в присутствии мономера было обнаружено и в работе [14].

В то же время доля  $Ti(II)$  от общего содержания прореагированного  $Ti(IV)$  возрастает в присутствии бутадиена. Так, например, при соотношениях  $Al/Ti=4$ , 8 и 12 эти доли составляют 74, 41 и 80% для каталитических систем без мономера и 83, 68 и 92% при наличии бутадиена соответственно.

Вероятно, условия формирования каталитической системы на основе  $Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  – ТИБА по-разному сказываются на смещении равновесия  $Ti(IV) \rightleftharpoons Ti(III) \rightleftharpoons Ti(II)$ . В присутствии мономера равновесие 1 более сильно смешено влево, а равновесие 2 вправо, чем в отсутствие бутадиена.

Как видно из табл. 2, с увеличением соотношения  $Al/Ti$  содержание  $Ti(III)$  вначале возрастает ( $Al/Ti=1$ –8), а затем (при  $Al/Ti>8$ ) понижается. В то же время доля  $Ti(III)$ , восстановленного в  $Ti(II)$  (равновесие 2), вначале уменьшается (до  $Al/Ti \leq 8$ ), а затем возрастает, т. е. концентрация стабилизированного  $Ti(III)$  максимальна при соотношении  $Al/Ti=8$  как в присутствии мономера, так и без него.

Из сравнения кривых 1 и 2 рис. 2 вытекает, что, чем больше концентрация  $Ti(III)$  в системе, тем выше скорость полимеризации. Аналогичные выводы можно сделать из данных рис. 1, б. Уменьшение скорости полиме-

ризации с увеличением длины алcoxильного радикала при атоме титана протекает параллельно изменению содержания Ti(III) в системе. Это позволяет предположить, что ответственными за образование активных центров полимеризации являются соединения Ti(III).

Проведенные нами ЭПР-исследования показали, что в зависимости от концентрации титаната, соотношения Al/Ti и наличия мономера в системе  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$  — ТИБА в спектрах ЭПР появляются различные сигналы.

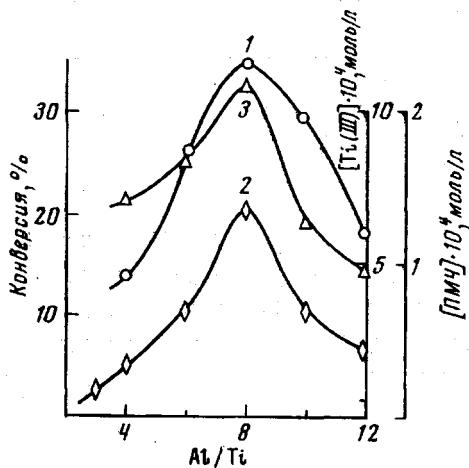


Рис. 2

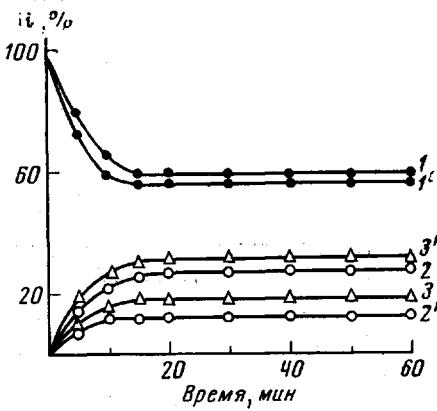


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость конверсии бутадиена за 5 час. (1), концентрации Ti(III) (2) и парамагнитных частиц (3) от соотношения Al/Ti для системы  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$  — ТИБА; концентрация  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$  = 10 моль/л, бутадиена = 1,72 моль/л

Рис. 3. Изменение во времени содержания титана различных валентных форм:  
1—3 —  $Ti(n\text{-O}\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ; 1'—3' —  $Ti(\text{втор-}O\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ; 1, 1' — Ti(IV); 2, 2' — Ti(III); 3, 3' — Ti(II); концентрация  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$  = 50 моль/л; Al/Ti = 8

В отсутствие мономера и концентрации титаната 0,010 моль/л при соотношениях  $Al/Ti=2-8$  после смешения  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$  с ТИБА сразу появляется один сигнал ЭПР, разрешенный на 11 компонент с  $g$ -фактором 1,958, подобный описанному в работах [4, 5]. При соотношениях  $Al/Ti \geq 10$ , наряду с 11-компонентным сигналом, появляется еще один слабый сигнал без сверхтонкой структуры с  $g$ -фактором 1,983.

Увеличение концентрации тетрабутооксититана приводит к тому, что неразрешенный сигнал с  $g$ -фактором 1,983 начинает появляться при меньших соотношениях Al/Ti: для концентрации  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$  = 0,025 моль/л при  $Al/Ti \geq 8$ , а для 0,050 моль/л при соотношении  $Al/Ti \geq 5$ . Появление этого сигнала, вероятно, можно связать с образованием комплексов с мостичной связью  $Ti(III)-O\text{C}_4\text{H}_9-Ti(III)$  [7, 15]. Эта форма Ti(III) составляет незначительную часть продуктов взаимодействия  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$  с ТИБА, поэтому сигнал с  $g$ -фактором 1,983 появляется (обнаруживается) при увеличении концентрации тетрабутооксититана для меньших соотношений Al/Ti.

Зависимость стационарной концентрации сигнала с  $g$ -фактором 1,958 (интенсивность этого сигнала достигает постоянного значения за 90—120 мин. от начала опыта) от соотношения Al/Ti описывается кривой с максимумом при соотношении  $Al/Ti=8$ .

Аналогичные результаты были получены нами и для других алкил-о-титанатов.

В присутствии бутадиена спектры ЭПР имеют более сложную картину. При концентрации  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$  = 0,010 моль/л и соотношениях  $Al/Ti \leq 3$  в спектрах имеется только один сигнал с  $g$ -фактором 1,958, разрешенный на

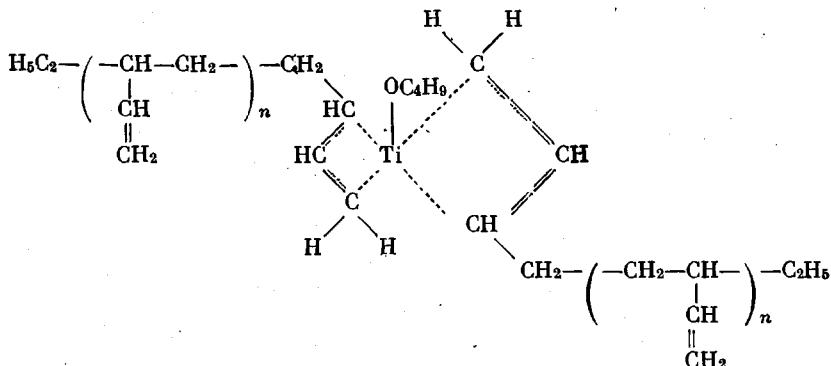
11 компонент, подобный сигналу, найденному для данных катализитических систем в отсутствие мономера. Этот сигнал появляется сразу после введения катализитической системы в раствор мономера. Следует заметить, что при соотношениях  $Al/Ti \leq 3$  бутадиен на такой катализитической системе не полимеризуется.

При соотношении  $Al/Ti \geq 5$  в спектрах ЭПР имеется два сигнала: с  $g$ -фактором 1,983, разрешенный на 7 компонент, и неразрешенный сигнал с  $g$ -фактором 1,958.

Интересна трансформация сигнала с  $g$ -фактором 1,983; сразу же после введения всех компонент возникает неразрешенный слабый сигнал, который лишь одновременно с началом протекания полимеризации со стационарными скоростями (10—40 мин. в зависимости от соотношения  $Al/Ti$ ) становится разрешенным на 7 компонент. Форма 7-компонентного сигнала постоянна во времени и одинакова для алкил- $\alpha$ -титанатов с различной длиной радикала. Интенсивность сигнала с  $g$ -фактором 1,983 растет во времени в течение 60—120 мин. и зависит от длины алкооксильного радикала при атоме титана и соотношения  $Al/Ti$ , проходя через максимум при соотношении  $Al/Ti = 8$ .

Неразрешенный сигнал с  $g$ -фактором 1,958 появляется через 50—70 мин., интенсивность его очень мала (10—20% от интенсивности сигнала с  $g$ -фактором 1,983) и лишь немного возрастает к 100—120 мин. от начала опыта. Изменение соотношения  $Al/Ti$  и длины углеводородного радикала практически не влияет на интенсивность сигнала с  $g$ -фактором 1,958 в присутствии мономера.

В работе [8] возникновение 7-компонентного сигнала с  $g$ -фактором 1,983 связывают с образованием активных центров, в которых существует связь  $Ti(III)$  с бутадиеном по типу  $\pi$ -аллильных комплексов



В ИК-спектрах системы  $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$  — ТИБА, содержащей бутадиен, мы обнаружили полосы поглощения 475, 760, 1050 и 1470  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для  $\pi$ -аллильных комплексов переходных металлов [16].

Авторами [8] было показано, что концентрация парамагнитных частиц (ПМЧ), отвечающих изображенной структуре, совпадает с концентрацией полимерных цепей. Однако в этой работе приводятся корреляционные данные до соотношений  $Al/Ti \leq 4,8$ , т. е. для той области соотношений  $Al/Ti$ , где возрастает конверсия мономера в единицу времени. Поэтому представлялось интересным проследить за концентрацией ПМЧ с  $g$ -фактором 1,983 в более широкой области соотношений  $Al/Ti$ . Зависимость концентрации ПМЧ от соотношения  $Al/Ti$  представлена на рис. 2 (кривая 3).

Видно, что в изученном диапазоне соотношений  $Al/Ti$  наблюдается корреляция между конверсией мономера и концентрацией  $Ti(III)$  и ПМЧ. Однако сравнение концентраций  $Ti(III)$  и ПМЧ показывает, что количество  $Ti(III)$ , обнаруживаемое методом ЭПР ( $(1-3) \cdot 10^{-4}$  моль/л), составляет  $\sim 30-40\%$  от общего содержания  $Ti(III)$  ( $(2-7) \cdot 10^{-4}$  моль/л), определяемого полярографическим методом. В то же время в отсутствие мономе-

ра данные по определению Ti(III) методами ЭПР и полярографии хорошо совпадают. Так, например, при соотношении Al/Ti=8 по результатам ЭПР-спектроскопии доля Ti(III) в системе составляет 20–25% от взятого Ti(IV), а по данным полярографии – 27%.

Доказательством того, что приведенный комплекс является активным центром полимеризации, явилось совпадение числа полимерных цепей, определенных по результатам вискозиметрии, с концентрацией парамагнитного Ti(III) [8]. Однако, если исходить из этой структуры комплекса, то число полимерных цепей должно быть в 2 раза больше концентрации Ti(III). Кроме того, расчет числа полимерных цепей (активных и неактивных [17]), по данным средневязкостной молекулярной массы, не учитывает возможного увеличения полидисперсности за счет явления передачи цепи [18]. Наши результаты показали, что с увеличением концентрации ТИБА (соотношения Al/Ti при постоянной концентрации  $Ti(OCH_3)_4$ ) значения характеристической вязкости уменьшаются. Поэтому комплекс Ti(III), дающий 7-компонентный сигнал с g-фактором 1,983, возможно, и не является активным центром при полимеризации бутадиена на системе  $Ti(OCH_3)_4$  – ТИБА, его образование может протекать параллельно с образованием активных центров другой природы.

Все это указывает на сложность в выявлении строения активных центров, однако не подлежит сомнению тот факт, что активными центрами полимеризации на системе  $Ti(OCH_3)_4$  – ТИБА являются соединения Ti(III).

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., 48, 219, 1960; G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, Makromolek. Chem., 67, 225, 1963.
2. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Stoppa, Makromolek. Chem., 77, 114, 1964.
3. G. Natta, L. Porri, S. Valenti, Makromolek. Chem., 77, 126, 1964.
4. Т. С. Джабиев, Р. Д. Сабирова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 5, 441, 1964.
5. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Ж. физ. химии, 41, 2515, 1967.
6. Л. С. Бреслер, И. Я. Поддубный, Т. К. Смирнова, А. С. Хачатуров, Н. Ю. Церегели, Докл. АН СССР, 210, 847, 1973.
7. H. Hirai, K. Niraki, J. Noguchi, S. Makishima, J. Polymer Sci., 8, A-1, 147, 1970.
8. H. Hirai, K. Hiraki, J. Noguchi, T. Inoue, S. Makishima, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2393, 1970.
9. Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков, А. М. Иванова, А. А. Поздеева, Е. Е. Заев, Ю. Г. Гречишников, Т. С. Игошкина, М. С. Ми�향ов, Докл. АН СССР, 218, 353, 1974.
10. И. Синхара, В. Т. Шварцли, А. В. Пост, Успехи химии, 34, 44, 1965; Р. Филд, П. Коув, Органическая химия титана, «Мир», 1969.
11. Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, А. Мужай, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A11, 1165, 1969.
12. А. В. Хорошин, В. С. Фихтенгольц, Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства синтетического каучука, Госхимиздат, 1961, стр. 3.
13. А. М. Иванова, Р. З. Лукманова, Ю. Г. Гречишников, В сб. Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимия, Уфа, 1975, стр. 65.
14. L. Kollar, A. Simon, I. Osvath, J. Polymer Sci., 6, A-1, 919, 1968.
15. M. Takeda, K. Jimura, G. Nozawa, K. Mikiharu, J. Polymer Sci., C 23, 741, 1968.
16. О. Н. Яковлева, О. К. Шараев, К. Г. Мессеров, Г. К. Выдринова, Г. Н. Бондаренко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 218, 593, 1974.
17. А.Л. А.Л. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
18. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Успехи химии, 41, 377, 1971.