

**БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ИНИЦИАТОРЫ АНИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Кристалльный Э. В., Нахманович Б. И., Басова Р. В.,  
Арест-Якубович А. А.**

Хорошо известно, что большинство комплексных катализаторов полимеризации, содержащих переходные металлы, включает в себя в качестве одного из компонентов алюминийалкилы [1, 2]. Недавно была показана каталитическая активность комплексных инициаторов, содержащих алюминий в сочетании со щелочноземельными металлами [3]. Что касается щелочных металлов, то до последнего времени считалось общепринятым, что их комплексы с алюминием типа  $MAIR_4$  не способны инициировать анионную полимеризацию углеводородных мономеров [4–6], и поэтому подобные системы почти не исследовали. Лишь недавно нами было найдено, что соединение лития такого типа вызывает полимеризацию бутадиена, изопрена и стирола, хотя и уступает в активности свободным литийалкилам [7].

В ходе дальнейшей работы было найдено, что активность биметаллического инициатора может быть существенно повышена путем добавления алкоголята лития (таблица). При этом как по стереоспецифичности, так и по поведению в сополимеризации бутадиена со стиролом (начальный сополимер содержит 3,1 мол.-% стирола при исходном отношении мономеров 1:1) такая система подобна обычным литийорганическим инициаторам. Близкие данные приведены недавно в патенте фирмы «Michelin» [8]. Причиной ускоряющего действия алкоголятов, вероятно, является протекание обменной реакции с вытеснением свободного литийалкила вследствие высокого сродства алюминия к кислороду



Подобное явление было ранее описано на примере металлирования бензола натрийалюминийтетраэтилом [9].

По всей вероятности, сходными причинами (протекание обменных реакций с образованием свободных или связанных с алюминием металлоалкилов) объясняется каталитическая активность своеобразных систем, состоящих из триалкилалюминия и алкоголятов щелочных металлов (таблица), в которых ни один из компонентов, взятый по отдельности,

**Полимеризация бутадиена под действием биметаллических инициаторов  
в гептане при 80°**

Инициатор	Концен- трация, моль/л	Время полими- резации, час	Выход полими- ра, %	Микроструктура, %		
				1,4-чис-	1,4-транс-	1,2-
LiAIR <sub>4</sub> * [7]	0,06	32	80	41	50	9
LiAIR <sub>4</sub> * + LiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (1 : 1)	0,06	7	78	36	55	9
LiAIR <sub>4</sub> * + LiO ( <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) (1 : 1)	0,04	12	31	34	50	16
Al( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> + LiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (1 : 2,4)	0,05	59	71	37	51	12
Al( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> + LiO ( <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) (1 : 2)	0,05	52	81	35	52	13
Al( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> + NaO ( <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) (1 : 3)	0,07	10	75	20	11	69

\* R<sub>4</sub> = (*изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

не является инициатором полимеризации. Преимуществом систем этого типа является то, что они позволяют использовать алкоголяты щелочных металлов вместо значительно менее доступных (особенно в случае натрия и калия) алкильных соединений [10].

Таким образом, все вышеприведенные данные свидетельствуют о необходимости пересмотра сложившегося представления о роли алюминий-алкилов только как ингибиторов анионной полимеризации.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию  
26 XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Гейлорд, Г. Марк*, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. *H. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель*, Комплексные металлоорганические катализаторы, «Химия», 1969.
3. *З. М. Байдакова, Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович*, Высокомолек. соед., A16, 2267, 1974.
4. *F. J. Welch*, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6000, 1960.
5. *M. Шварц*, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 499.
6. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, «Химия», 1976.
7. *Э. В. Кристальныи, Р. В. Басова, Б. И. Науманович, А. А. Арест-Якубович*, Высокомолек. соед., B20, 643, 1978.
8. Пат. США, 4110525, 1978.
9. *H. Lemkuhl, R. Schafer*, Ann., 705, 32, 1967.
10. Пат. США, 4107081, 1978.