

УДК 541.64:547 (313.3+315.2):546.821

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ДОНОРА НА ПРОЦЕСС  
ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА  
С ПРОПИЛЕНОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЫ  $TiCl_4$  — ЭЛЕКТРОННОДОНОРНОЕ  
СОЕДИНЕНИЕ —  $Al(iso-C_4H_9)_3$**

*Курносова Л. К., Кропачева Е. Н., Жучихина И. Г.,  
Коноваленко Н. А., Аносов В. И., Иконицкий И. А.*

Исследовано влияние природы электронодонорных соединений, содержащих в качестве гетероатома кислород, на активность процесса чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом под влиянием каталитической системы  $TiCl_4$ — $Al(iso-C_4H_9)_3$ , а также на структуру и молекулярную массу образующихся сополимеров. Методом ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие четыреххлористого титана с различными электронодонорными соединениями. Установлено, что с кетонами во всех случаях образуются комплексные соединения, состав которых зависит от природы донора и от исходного соотношения компонентов. Показано, что инициирование чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом осуществляется только в условиях, приводящих к образованию эквимольных комплексов. Изучено также взаимодействие четыреххлористого титана с линейными и циклическими эфирами и с бензальдегидом и их активность и стереоспецифичность в процессе чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом.

В работах [1–5] установлено, что каталитическая система  $TiCl_4$ —триизобутилалюминий—ацетофенон инициирует при низких температурах чередующуюся сополимеризацию бутадиена и пропилена. Звенья бутадиена в сополимерах находятся главным образом в *транс*-конфигурации (85–92%).

В настоящей работе изучено влияние природы электронодонорных соединений, содержащих в качестве гетероатома кислород, на активность процесса чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом под влиянием каталитической системы  $TiCl_4$ — $Al(iso-C_4H_9)_3$ , а также на структуру и ММ образующихся сополимеров.

Сополимеризацию проводили в толуоле при  $-40 \pm 2^\circ$  в атмосфере сухого аргона в терmostатируемом металлическом реакторе, снабженном мешалкой и штуцером для отбора проб. Сополимеры выделяли водной дегазацией, сушили в вакууме. О структуре сополимера судили по данным спектров ЯМР высокого разрешения, снятых на приборе «Bruker HX-270» по методике [4]. Микроструктуру бутадиеновой части цепи оценивали по ИК-спектрам, полученным на приборе «ИКС-14» с призмой NaCl по методике [5]. Характеристическую вязкость сополимера определяли в толуоле при  $25^\circ$ . В работе использовали  $TiCl_4$  и  $Al(iso-C_4H_9)_3$ , перегнанные в вакууме;  $C_6H_5COCH_3$ , осущеный прокаленным  $MgO$  и перегнанный;  $C_6H_5COC_6H_5$ , перекристаллизованный из бензола и перегнанный;  $CH_3COCH_3$ , очищенный от примесей спиртов кипячением над  $KMnO_4$ , осущеный прокаленным  $MgSO_4$  и перегнанный; толуол марки х. ч. Эфиры перед употреблением абсолютизировали. Методом ИК-спектроскопии (прибор фирмы «Perkin-Elmer», модель 577) исследовали взаимодействие четыреххлористого титана с различными электронодонорными соединениями.

Ранее было установлено, что при взаимодействии четыреххлористого титана и ацетофенона в толуоле образуется комплексное соединение. Были

найдены условия, при которых в растворе практически отсутствовали свободные четыреххлористый титан и ацетофенон [3]. Поэтому в данной работе предварительно был изучен состав комплексов, образующихся при взаимодействии четыреххлористого титана с электронодонорами в толуоле. В качестве электронодонорных ( $\Delta$ ) соединений были использованы кетоны (ацетон, метилэтилкетон, ацетофенон, бензофенон), эфиры (ди-

Таблица 1

Частоты полос поглощения электронодонорных соединений  
при комплексообразовании с  $TiCl_4$

Донорное соединение	Отнесение полос поглощения	Частота свободной группы, $\text{см}^{-1}$	Частота связанный группы, $\text{см}^{-1}$	Сдвиг частот при комплексообразовании, $\text{см}^{-1}$
$CH_3COCH_3$	(C=O) (C-C)	1717 1217	1670 1242	-47 +25
$CH_3COC_2H_5$	(C=O) (C-C)	1720 1168	1663 1188	-57 +20
$CH_3COC_6H_5$	(C=O) (C-C)	1690 1264	1623 1288	-67 +24
$C_6H_5COC_6H_5$	(C=O)  (C-C)	1664 1276 1317	1548 1291 1329	-116 +15 +12
$C_2H_5OC_2H_5$ $(CH_2)_4O$	(C-O-C) Кольцо	1120 1065	1015 1005	-105 -60
$C_6H_5COH$	(C=O) (C-C)	1710 1190	1625 1220	-85 +30

фениловый, анизол, диэтиловый, дизопропилющий, тетрагидрофуран, диоксан) и бензальдегид. При изучении взаимодействия четыреххлористого титана с кетонами в толуоле при комнатной температуре методом ИК-спектроскопии было установлено, что во всех случаях образуются комплексные соединения, состав которых зависит от природы донора и исходного отношения компонентов.

Как следует из данных табл. 1 и рис. 1, в ИК-спектрах продуктов реакции исчезают полосы, относящиеся к валентным колебаниям групп C=O и C-C в незакомплексованных кетонах, и появляются интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям связанный карбонильной группы.

При эквимольном отношении компонентов в продуктах реакции присутствуют небольшие количества свободного кетона, уменьшающиеся в ряду бензофенон > ацетофенон > метилэтилкетон > ацетон.

В случае метилэтилкетона и ацетона кетон практически полностью находится в виде комплекса с четыреххлористым титаном.

Изучение ИК-спектров поглощения продуктов взаимодействия кетонов с четыреххлористым титаном в длинноволновой области показало, что комплексные соединения могут существовать в виде аддуктов  $TiCl_4 \cdot \Delta$  и  $TiCl_4 \cdot 2\Delta$ . Направление реакции зависит от природы электронодонорного соединения и отношения  $TiCl_4 : \Delta$  (рис. 2).

Полоса поглощения  $495 \text{ см}^{-1}$  относится к антисимметричному валентному колебанию связи Ti-Cl. При координации с электронодонорными соединениями интенсивность этой полосы уменьшается в зависимости от отношения исходных компонентов в растворе и появляются две новые полосы, частоты которых в зависимости от строения кетона лежат в пределах  $457 - 450$  и  $411 - 402 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих 5-координационному

комплексу  $TiCl_4 \cdot D$ . Появляющаяся третья дополнительная полоса в области  $390 - 385 \text{ cm}^{-1}$  относится к 6-координационному комплексу  $TiCl_4 \cdot 2D$ .

При эквимольном отношении компонентов образуется главным образом комплекс  $TiCl_4 \cdot D$  (рис. 2). Количество комплекса  $TiCl_4 \cdot 2D$  в продуктах

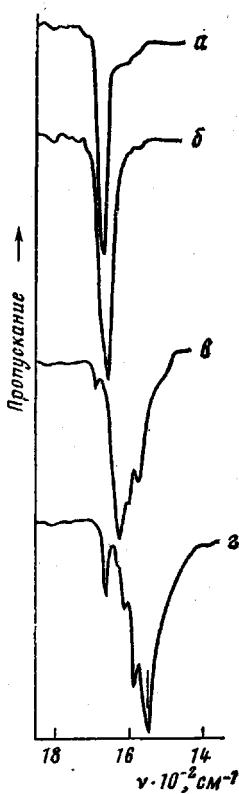


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры продуктов взаимодействия  $TiCl_4$  с кетонами в толуоле ( $Ti : \text{кетон} = 1$ ): *а* – ацетон, *б* – метилэтилкетон, *в* – ацетофенон, *г* – бензофенон

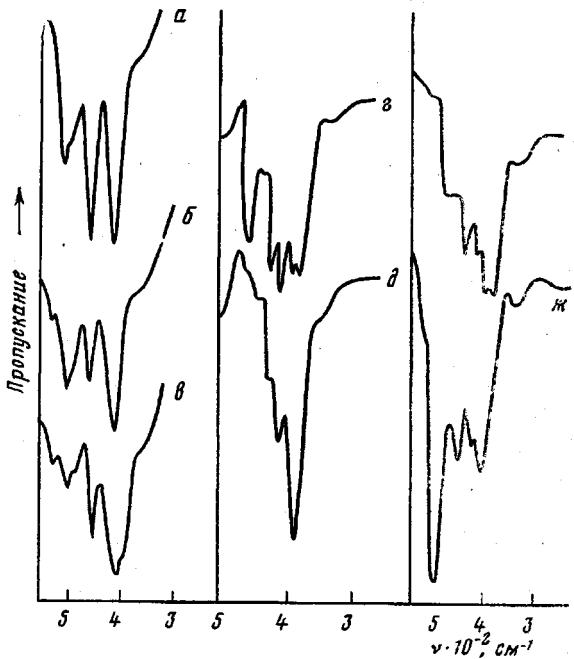


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры продуктов взаимодействия  $TiCl_4$  с кетонами в толуоле. Мольное отношение бензофенон :  $TiCl_4 = 1,0$  (*а*), ацетофенон :  $TiCl_4 = 0,9$  (*б*), ацетофенон :  $TiCl_4 = 1,0$  (*в*), ацетон :  $TiCl_4 = 1,0$  (*г*), ацетон :  $TiCl_4 = 2,0$  (*д*), метилэтилкетон :  $TiCl_4 = 1,0$  (*е*) и 0,5 (*ж*)

реакции уменьшается в ряду ацетон > метилэтилкетон > ацетофенон; такой комплекс отсутствует в случае бензофенона (рис. 2).

В случае ацетофенона комплекс  $TiCl_4 \cdot 2D$  не образуется при соотношении  $D : TiCl_4 = 0,9$ , а в случае ацетона и метилэтилкетона при отношении  $D : TiCl_4 = 0,5$ .

При мольном отношении ацетон :  $TiCl_4 = 2$  в исходной смеси основным продуктом реакции является аддукт  $TiCl_4 \cdot 2D$  (рис. 2, *д*).

Как следует из данных табл. 2 катализитические системы  $TiCl_4$  – кетон –  $AlR_3$  инициируют чередующуюся сополимеризацию бутадиена с пропиленом только в условиях, приводящих к образованию комплекса  $TiCl_4 \cdot D$ .

Катализитические системы  $TiCl_4 \cdot 2D \cdot AlR_3$  неактивны в процессах гомо- и сополимеризации бутадиена с пропиленом (табл. 2). Наличие в смеси с комплексом  $TiCl_4 \cdot D$  также аддукта  $TiCl_4 \cdot 2D$  не оказывает ингибирующего влияния на сополимеризацию бутадиена с пропиленом. Относительная активность катализитических систем  $TiCl_4 \cdot D \cdot AlR_3$  в процессах чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом была изучена при соотношении

нии  $\Delta$ :  $TiCl_4=0,5$ , когда в системе отсутствуют свободный кетон и комплекс состава  $TiCl_4 \cdot 2D$ . Как следует из данных рис. 3, с наибольшей скоростью сополимеризация бутадиена с пропиленом протекает под влиянием каталитической системы  $TiCl_4 - C_6H_5COCH_3 - AlR_3$ .

Отличительной особенностью сополимеризации бутадиена с пропиленом под влиянием каталитической системы  $TiCl_4 - C_6H_5COCH_3 - AlR_3$  яв-

Таблица 2

**Влияние природы электронодонорного соединения на структуру и характеристическую вязкость сополимеров бутадиена с пропиленом ( $M_2$ )**  
(Здесь и в табл. 3 и 4: мольное отношение пропилен : бутадиен = 3;  
[бутадиен] = 1,66,  $[TiCl_4]$  = 0,0063 моль/л; 40°)

Каталитическая система (соотношение компонентов мольное)	Продолжительность, ч	Выход сополиме- ра, вес. %	$[\eta]$ , дл/г	$M_2$ (ПМР), мол. %	Микроструктура бутадиеновой части цепи (количество звеньев, %)		
					1,2- чис-1,4	чис-1,4	транс-1,4
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al = 1 : 2,5$	2 5	3,9 8,0	0,93 1,20		5 4	17 16	78 80
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al : C_6H_5COCH_3 = 1 : 2,5 : 0,5$	4 6	37,5 47,5	2,24 2,35	50	1 1	8 8	91 91
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al : C_6H_5COCH_3 = 1 : 2,5 : 0,9$	2 5	12,0 32,0	1,68 2,27	— 51	— 3	— 11	— 86
$TiCl_4 : Al(iso-C_4H_9)_3 : C_6H_5COCH_3 = 1 : 2,5 : 0,5$	5	33,0	2,39	—	1	7	92
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al : CH_3COCH_3 = 1 : 2,5 : 0,5$	2 5	17,1 25,9	1,63 2,11		1 2	6 6	93 92
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al : CH_3COCH_3 = 1 : 2,5 : 1,0$	2 3,5 5	15,6 23,0 28,2	1,56 1,98 2,03	— 51 —	1 1 1	9 6 8	90 93 91
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al : CH_3COCH_3 = 1 : 2,5 : 2,0$	5	Следы	—		—	—	—
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al : CH_3COC_2H_5 = 1 : 2,5 : 0,5$	5	29,8	2,27		2 1	9 9	89 90
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al : CH_3COC_2H_5 = 1 : 2,5 : 1,0$	3 5	24,0 28,5	1,73 2,01	— 48	1 1	5 7	94 92
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al : CH_3COC_2H_5 = 1 : 2,5 : 1,5$	5	9,0	1,68		2	7	91
$TiCl_4 : (iso-C_4H_9)_3Al : CH_3COC_2H_5 = 1 : 2,5 : 2,0$	5	Следы	—	—	—	—	—

ляется более высокая стабильность процесса во времени. Интересно отметить, что в этом случае реакция протекает с относительно высокой скоростью и при очень малых количествах кетона (рис. 4) с образованием высокомолекулярных сополимеров (рис. 5).

Активность системы  $TiCl_4 - C_6H_5COCH_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$ , ее стереоспецифичность, а также молекулярная масса образующихся сополимеров зависят от соотношения  $Ti : Al$  в системе (табл. 3).

Характеристическая вязкость сополимеров, полученных с использованием каталитических систем  $TiCl_4$  — кетон —  $AlR_3$ , во всех случаях растет

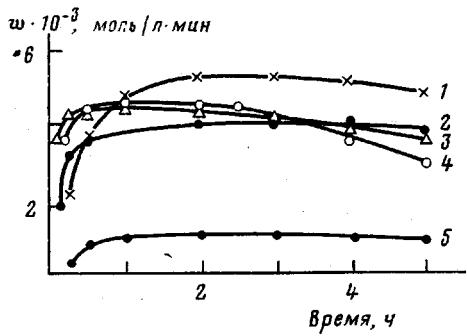


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации от природы электронодонорного соединения: 1 – бензофенон, 2 – ацетофенон, 3 – метилэтилкетон, 4 – ацетон, 5 – без донора. Мольное отношение кетон :  $TiCl_4$  = 0,5; Al : Ti = 2,5; пропилен : бутадиен-3;  $[TiCl_4]$  = 0,0063, [бутадиен] = 1,66 моль/л; 40°

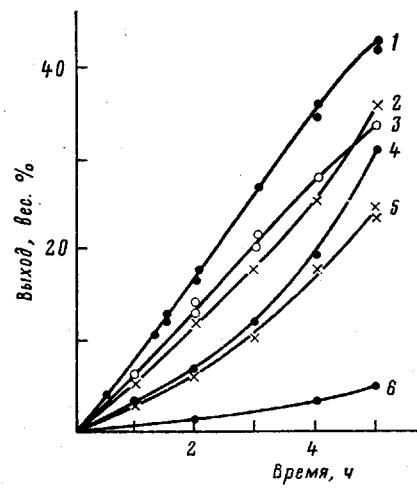


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость выхода сополимера бутадиена с пропиленом от мольного отношения бензофенон :  $TiCl_4$ : 1 – 0,5; 2 – 0,3; 3 – 1,0; 4 – 0,2; 5 – 0,1; 6 – 2,0. Мольное отношение Al : Ti = 2,5; пропилен : бутадиен-3;  $[TiCl_4]$  = 0,0063, [бутадиен] = 1,66 моль/л; 40°

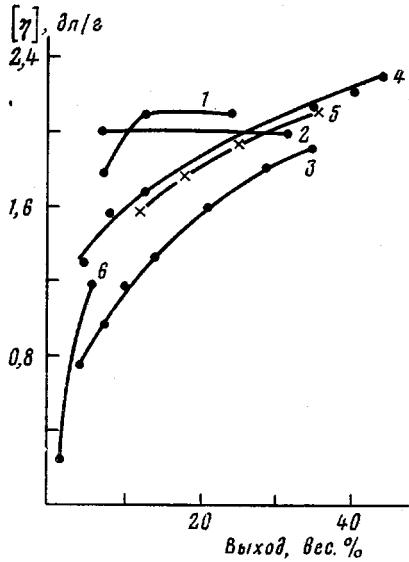


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости сополимера от конверсии при мольном отношении  $C_6H_5COC_6H_5 : TiCl_4$  = 0,1 (1); 0,2 (2); 0,3 (3); 0,5 (4), 1,0 (5) и 4,5 (6). Мольное отношение Al : Ti = 2,5, пропилен : бутадиен = 3;  $[TiCl_4]$  = 0,0063, [бутадиен] = 1,66 моль/л; 40°

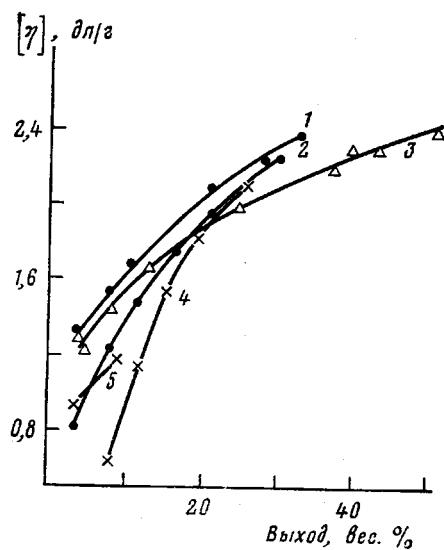


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости сополимера от природы кетона при различных конверсиях: 1 – ацетофенон, 2 – метилэтилкетон, 3 – бензофенон, 4 – ацетон, 5 – без донора. Мольное отношение  $\Delta : TiCl_4$  = 0,5; Al : Ti = 2,5; пропилен : бутадиен = 3;  $[TiCl_4]$  = 0,0063, [бутадиен] = 1,66 моль/л; 40°

с увеличением конверсии (рис. 6). Это позволяет предположить, что сополимеризация при  $-40^{\circ}$  под влиянием изученных систем протекает по механизму «живых цепей». На ранних стадиях сополимеризации в присутствии метилэтилкетона и ацетона молекулярная масса сополимера зна-

Таблица 3

Влияние соотношения  $TiCl_4 : Al(iso-C_4H_9)_3$  на выход, структуру и характеристическую вязкость сополимеров бутадиена с пропиленом ( $M_2$ ), полученных под влиянием катализитической системы  
 $TiCl_4 - C_6H_5COCH_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$

Мольное отношение $TiCl_4$ : донор: $: Al(iso-C_4H_9)_3$	Продолжительность реакции, ч	Выход полимера, вес. %	[ $\eta$ ], дл/г	$M_2$ , мол. %	Микроструктура бутадиеновой части цепи, количество звеньев, %		
					1,2-	чис-1,4	транс-1,4
1,0 : 0,5 : 1,6	5	22,0	2,35				
	10	31,5	2,70		2	6	92
1,0 : 0,5 : 2,0	5	37,0	2,44		1	9	90
1,0 : 0,5 : 2,5	4	40,0	2,30	50	1	8	91
1,0 : 0,5 : 4,0	5	17,8	0,80		2	15	83
1,0 : 0,5 : 5,0	5	13,0	1,02		2	14	86
1,0 : 1,0 : 2,5	5	35,6	2,11	50	2	9	89
1,0 : 1,0 : 4,0	5	14,6	1,53		3	11	86

чительно ниже, чем в случае ацетофенона и бензофенона. Последнее, по-видимому, обусловлено большей скоростью взаимодействия комплексов  $TiCl_4 \cdot D$  с триизобутилалюминием и большей концентрацией активных центров в начале процесса в присутствии ацетона и метилэтилкетона по

Таблица 4

Влияние природы донора на активность, стереоспецифичность сополимеризации бутадиена с пропиленом и характеристическую вязкость сополимера

Катализитическая система (соотношение компонентов мольное)	Продолжительность, ч	Выход, вес. %	[ $\eta$ ], дл/г	Микроструктура бутадиеновой части цепи (количество звеньев, %)		
				1,2-	чис-1,4	транс-1,4
$TiCl_4 : Al(iso-C_4H_9)_3 = 1 : 2,5$	2	3,9	0,93	5	17	78
	5	8,0	1,20	4	16	80
$TiCl_4 : C_6H_5OCH_3 : (iso-C_4H_9)_3Al = 1 : 1,0 : 2,5$	8	7,0	1,30	—	—	—
	15	12,8	2,44	2	12	86
$TiCl_4 : (CH_2)_4O : (iso-C_4H_9)_3Al = 1 : 0,25 : 2,5$	5	4,7	1,22	9	25	66
1 : 0,50 : 2,5	5	9,7	1,48	7	14	79
1 : 1,0 : 2,5	5	4,5	0,92	8	11	81
$TiCl_4 : (C_2H_5)_2O : (iso-C_4H_9)_3Al = 1 : 0,5 : 2,5$	5	8,4	1,59	7	13	80
1 : 1,0 : 2,5	5	8,1	1,38	9	16	75
$TiCl_4 : C_6H_5COH : (iso-C_4H_9)_3Al = 1 : 0,8 : 3,0$	20	38,4	1,46	2	10	88

сравнению с ацетофеноном и бензофеноном. В последних двух случаях наблюдается значительно больший индукционный период (рис. 3). При 20%-ной конверсии мономеров молекулярные массы сополимеров для всех систем практически одинаковы (рис. 6).

Было изучено также взаимодействие четыреххлористого титана с линейными и циклическими эфирами и бензальдегидом. Бензальдегид по склонности к комплексообразованию с четыреххлористым титаном близок к ацетофенону. По данным ИК-спектроскопии было установлено, что в изученных нами условиях дифенилоксид и анизол не образуют комплексов с четыреххлористым титаном. Диизопропиловый эфир и диоксан образуют устойчивые соединения с  $TiCl_4$ , нерастворимые в толуоле. В случае ТГФ и этилацетата при эквимольном отношении их с четыреххлористым титаном в исходной смеси происходит взаимодействие компонентов с образованием в основном аддукта  $TiCl_4 \cdot D$  и незначительного количества  $TiCl_4 \cdot 2D$ . Свободный донор в растворе отсутствует. Для дизетилового эфира при различных отношениях  $(C_2H_5)_2O : TiCl_4$  (от 1 до 3) продукты реакции состоят из равновесной смеси комплекса  $TiCl_4 \cdot D$  и значительного количества свободного эфира.

Каталитические системы  $TiCl_4$ -эфир-AlR<sub>n</sub> обладали низкой активностью и стереоспецифичностью в процессе чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом (табл. 4).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Furukawa J. Alternating Copolymerization of Butadiene and Propylene.— Angew. Makromolek. Chemie, 1972, v. 23, p. 189.
2. Furukawa J., Hirai H., Narahisa M. Alternating Copolymer of Butadiene and Propylene.— J. Polymer. Sci. B, 1969, v. 7, N 9, p. 671.
3. Жучихина И. Г., Кропачева Е. Н., Яценко Л. А., Нельсон К. В., Новикова Н. Н., Хачатуров А. С. Изучение процесса чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом под действием каталитической системы  $TiCl_4$ -Al (изо- $C_4H_9$ )<sub>3</sub>- $CH_3COCH_2H_5$ .— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2259.
4. Кропачева Е. Н., Ковалев Н. Ф., Марей А. И., Хачатуров А. С. Синтез, структура и свойства альтернантных сополимеров бутадиена с пропиленом — нового типа каучуков общего назначения.— Каучук и резина, 1976, № 3, с. 13.
5. Furukawa J. Random Copolymer of Butadiene and Propylene Prepared with  $TiCl_4$ - $Et_3Al$  — Phosgene Catalyst.— J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, N 3, p. 629.

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

Поступила в редакцию  
5.VI.1980

#### STUDY OF THE INFLUENCE OF DONOR NATURE ON THE PROCESS OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH PROPYLENE UNDER THE ACTION OF CATALYTIC SYSTEM $TiCl_4$ /Al (iso- $C_4H_9$ )<sub>3</sub>

*Kurnosova L. K., Kropatcheva Ye. N., Zhutchikhina I. G.,  
Konovalenko N. A., Anosov V. I., Ikonitskit I. A.*

#### Summary

The influence of the nature of electronodonor compounds containing oxygen as a hetero-atom on the process of alternating copolymerization of butadiene with propylene under the action of catalytic system  $TiCl_4$ /Al(iso- $C_4H_9$ )<sub>3</sub> as well as on the structure and on molecular mass of products has been studied. The interaction of  $TiCl_4$  with various electronodonor compounds was studied. The formation of complex compounds with ketones was found with the composition depending on the donor nature and initial components ratio. It was shown that the initiation of alternating copolymerization of butadiene with propylene proceeded only in conditions leading to the formation of equimolar complex. The interaction of  $TiCl_4$  with linear and cyclic esters and with benzaldehyde, their activity and stereoselectivity in the process of alternating copolymerization of butadiene with propylene were also studied.