

в том, что для образования одной поперечной связи ПС затрачивается 1400—1800 эВ — это в 30 раз больше, чем для ПЭ (45—60 эВ) [12]. Защитный эффект фенильных групп, по-видимому, проявляется и при формировании радиационного тока утечки в ПС, обусловливая его меньшее амплитудное значение по сравнению с полиэтиленом.

В заключение отметим, что результаты данной работы совпадают с результатами работы [1] при выполнении следующих условий:

$$j_h=0, G_{R1}D_1+G_{Rn}D_n \ll N_0, q \ll N_0, k_2 \gg k_1, k_3 \sim 0.$$

Авторы выражают признательность Б. С. Яковлеву и А. П. Тютневу за обсуждение данной работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шкурпелов А. А., Елохин А. П., Макеев С. Н. Особенности изменения электропроводности органических диэлектриков при импульсном гамма-нейтронном облучении.— Атомная энергия, 1978, т. 44, вып. 5, с. 453.
2. Франкевич Е. Л. О механизме электропроводности наведенной излучением в органических диэлектриках с высокой концентрацией ловушек.— Химия высоких энергий, 1967, т. 1, № 6, с. 572.
3. Франкевич Е. Л. Электропроводность парафина под облучением.— Химия высоких энергий, 1967, т. 1, № 6, с. 567.
4. Франкевич Е. Л., Балабанов Е. И. Исследование движения носителей тока в органических веществах.— Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 6, с. 1667.
5. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976.
6. Funabashi K., Herley P., Baeten M. Luminescence phenomena in  $\gamma$ -irradiated pure alkane glasses. Relaxation mechanisms.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3939.
7. Тальрове В. Л. Химическая природа ловушек, образующихся при радиационном воздействии и их роль в радиационно-химических реакциях.— Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1959, № 2, с. 369.
8. Никольский В. Г., Точин В. А., Бубен Н. Я. Исследование оптическими методами электронов, стабилизированных в некоторых предельных углеводородах. В сб.: Элементарные процессы химии высоких энергий. М.: Наука, 1965, с. 163.
9. Пшежецкий С. Я. Механизм радиационно-химических реакций. М.: Химия, 1968, с. 272.
10. Onsager L. Initial Recombination of Ions.— Phys. Rev., 1938, v. 54, p. 554.
11. Зубов В. В., Зысин Ю. А., Тутуров Ю. Ф., Хохряков В. Ф. Измерение диэлектрических параметров некоторых полимерных материалов при воздействии импульсного  $\gamma$ -нейтронного излучения.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 2634.
12. Романцев М. Ф. Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения. М.: Атомиздат, 1978, с. 95.

Поступила в редакцию  
30.IV.1980

УДК 541.64:547.313

#### О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНОВЫХ ЙОДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Терганова М. В., Муратов В. Б., Варламова И. Ф.,  
Лузина Н. Н., Быригин В. С., Праведников А. Н.

Многочисленные литературные данные по стереоспецифической полимеризации диенов на катализаторах Циглера — Натта свидетельствуют о том, что, как правило, эффективность системы существенно зависит от природы используемого растворителя. Это влияние отражается в изменении скорости, а часто и в нарушении стереорегулярности образующегося

полимера [1]. Вместе с тем причины такого влияния подробно не изучали. С целью выяснения влияния роли растворителя мы исследовали полимеризацию бутадиена под действием катализитической системы  $TiI_2Cl_2 - Al(iso-C_4H_9)_3$ , а также полимеризацию изопрена в присутствии  $TiI_4 - Al(iso-C_4H_9)_3$  в ароматических и алифатических растворителях.

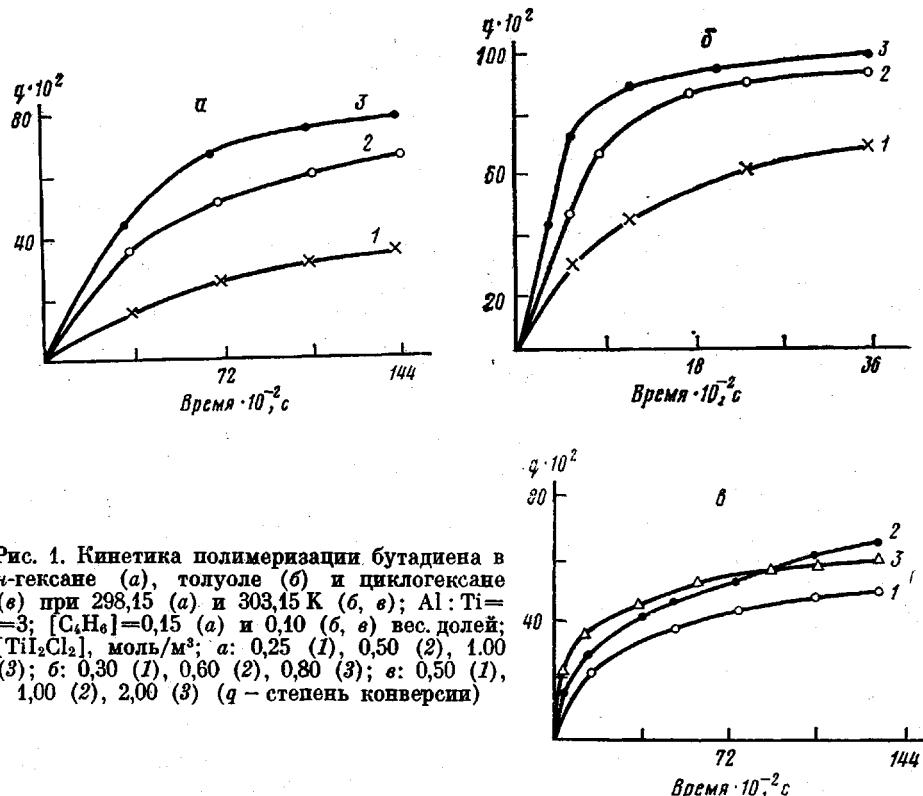


Рис. 1. Кинетика полимеризации бутадиена в *n*-гексане (а), толуоле (б) и циклогексане (в) при 298,15 (а) и 303,15 К (б, в);  $Al : Ti = 3$ ;  $[C_4H_9] = 0,15$  (а) и  $0,10$  (б, в) вес. долей;  $[TiI_2Cl_2]$ , моль/м<sup>3</sup>; а: 0,25 (1), 0,50 (2), 1,00 (3); б: 0,30 (1), 0,60 (2), 0,80 (3); в: 0,50 (1), 1,00 (2), 2,00 (3) ( $q$  — степень конверсии)

На рис. 1, а, б даны примеры кинетики полимеризации бутадиена в *n*-гексане и толуоле. Легко убедиться в гораздо более высокой активности катализатора при проведении процесса в ароматическом растворителе. Одной из причин, определяющих роль растворителя при полимеризации, может быть различие в качестве растворителя по отношению к синтезируемому полимеру. «Ухудшение» растворителя, возможно, приводит к появлению некоторых диффузационных затруднений, повышению вероятности вторичного взаимодействия полимерной цепи с активным центром и т. д., что

Таблица 1

Влияние растворителя на степень конверсии  $q$  изопрена, молекулярную массу и микроструктуру полимера  
( $TiI_4 - Al(iso-C_4H_9)_3$ ,  $[Ti] = 0,42$  моль/м<sup>3</sup>;  $[C_5H_8] = 1,25 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup>; 298,15 К; продолжительность полимеризации  $72 \cdot 10^2$  с)

Растворитель	$Al : Ti$	$q \cdot 10^2$	$[\eta]$ , м <sup>3</sup> /кг	Доля структур $\cdot 10^2$			
				цис-1,4-	транс-1,4-	3,4-	1,2-
Бензол	2	28	0,062	72	22	6	0
<i>n</i> -Гексан	2	12	0,050	31	65	4	0
Бензол	3	7	0,058	75	19	6	0
<i>n</i> -Гексан	3	4	0,060	37	54	7	2

может оказаться как на кинетике полимеризации, так и на свойствах полимера. Для устранения таких различий мы использовали пару растворителей циклогексан — толуол, характеризующихся очень близкой растворяющей способностью по отношению к полибутадиену. Действительно, как показано Дануссо с сотр. [2], для одной фракции *цис*-полибутадиена значения  $[\eta]$  почти совпадают для растворов в циклогексане и в толуоле: 0,130 и 0,144 м<sup>3</sup>/кг соответственно, а константа Хаггинаса в обоих случаях одинакова — 0,33.

На рис. 1, *a* представлено влияние концентрации катализатора на кинетику полимеризации бутадиена в циклогексане. В общем, как можно убедиться при сравнении данных рис. 1, *b* и *c* при сопоставимых концент-

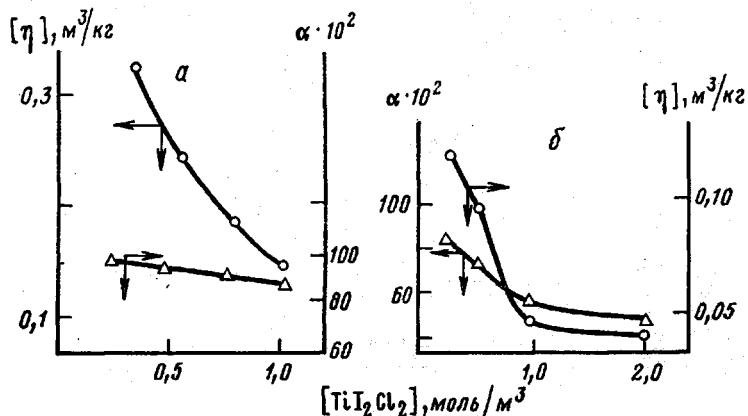


Рис. 2. Влияние концентрации катализатора на характеристическую вязкость растворов и микроструктуру полибутадиенов, полученных в толуоле (*a*) и циклогексане (*b*); Al : Ti = 3;  $[C_6H_6] = 0,10$  вес. долей; 303,15 К ( $\alpha$  — доля 1,4-*цис*-звеньев)

рациях катализатора использование ароматического растворителя обеспечивает значительно более высокую активность системы, чем в случае использования циклогексана.

Независимо от природы растворителя повышение концентрации катализатора приводит к падению характеристической вязкости полимера и содержания *цис*-звеньев (рис. 2). Однако синтезированные в толуоле образцы полибутадиена имеют более высокие значения этих показателей по сравнению с образцами, полученными в циклоалифатическом растворителе. Следует подчеркнуть, что в последнем случае изменение структуры полимера с ростом концентрации катализатора выражено более резко. Наибольшей активностью в обоих случаях обладали системы с мольным соотношением Al : Ti = 3.

Аналогичное влияние типа растворителя на кинетику было отмечено при полимеризации изопрена на катализитической системе  $TiCl_4 - Al(iso-C_4H_9)_3$  (табл. 1). Замена бензола на *n*-тексан приводит к снижению скорости полимеризации, молекулярной массы образующегося полизопрена и содержания 1,4-*цис*-звеньев в полимерной цепи.

Найденные зависимости свидетельствуют о том, что различие «алифатических» и «ароматических» титановых полимеризационных систем нельзя объяснить их гидродинамическими характеристиками.

Можно было предположить, что тип растворителя оказывает влияние на природу активных центров, образующихся при взаимодействии компонентов катализитического комплекса. Для проверки этого предположения катализатор формировали в отсутствие мономера как в циклогексане, так и в толуоле, а полимеризацию бутадиена проводили в циклогексане. Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что природа раствори-

теля, используемого при формировании катализатора, не оказывает существенного влияния на характеристики полимера. Однако следует отметить, что отсутствие мономера при взаимодействии компонентов катализатора приводит к некоторому возрастанию как молекулярной массы поливинилена, так и содержания в нем 1,4-*цис*-звеньев (рис. 2).

Из полученных результатов можно заключить, что замена растворителя не вызывает изменения природы образующихся активных центров и

Таблица 2

Формирование катализатора в отсутствие мономера в циклогексане и толуоле  
 $[\text{TiI}_2\text{Cl}_2]=1 \text{ моль/м}^3$ ;  $[\text{C}_4\text{H}_6]=10^3 \text{ моль/м}^3$ ;  $\text{Al : Ti}=3$ ;  $303,15 \text{ K}$ ;  
 продолжительность полимеризации бутадиена в циклогексане  $36 \cdot 10^2 \text{ с}$

Условия формирования	$q \cdot 10^2$	$[\eta]$ , $\text{м}^3/\text{кг}$	Доля структур $\cdot 10^2$		
			цис-1,4-	транс-1,4-	1,2-
В циклогексане	38	0,405	69	29	2
В толуоле	48	0,109	72	26	2

что роль растворителя должна проявляться непосредственно в актах полимеризации.

Известно, что во многих системах активные центры существуют как в мономерной, так и в ассоциированной формах, резко отличающихся по катализической активности (например, полимеризация на литийалкилах или  $\pi$ -аллильных соединениях переходных металлов). Можно думать, что и при полимеризации на исследованных катализаторах активные центры могут существовать в мономерной или ассоциированной формах. Ранее нами уже было показано [3], что в данных системах в состав активных центров входит  $\text{Ti}^{3+}$ . Движущей силой ассоцииации является склонность соединений трехвалентного титана к спариванию  $d$ -электронов. Вследствие такого взаимодействия парамагнитные соединения  $\text{Ti}^{3+}$  превращаются в диамагнитные [4].

Нами обнаружено, что осадок, образующийся при взаимодействии  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{TiI}_3$  с  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , в отсутствие мономера не дает сигнала ЭПР. При добавлении к осадку бутадиена начинается процесс полимеризации, сопровождающийся визуально наблюдаемым диспергированием осадка, а также появлением сигнала парамагнитных частиц. Очевидно, сигнал связан с переходом в раствор некоторого количества трехвалентного титана, что указывает на непосредственную связь между протеканием полимеризации и наличием сигнала ЭПР.

Для изучаемых полимеризационных систем в ароматических растворителях характерен сигнал ЭПР от соединений трехвалентного титана ( $g$ -фактор 1,98,  $\Delta H=160 \text{ A/m}$ ), интенсивность которого падает во времени симбатно изменению скорости [5]. Однако ввод  $\gamma$ -цикличина на этой стадии, где процесс протекает уже с малой скоростью, приводит к резкому увеличению интенсивности сигнала ЭПР (рис. 3).

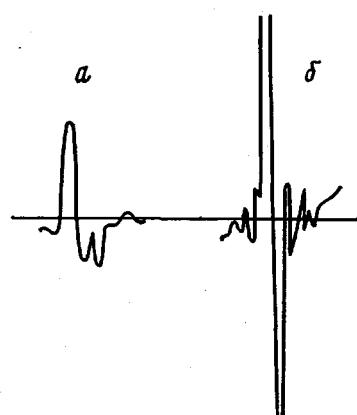


Рис. 3. Спектры ЭПР системы  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2-\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{C}_4\text{H}_6$  в толуоле.  $[\text{TiI}_2\text{Cl}_2]=3 \text{ моль/м}^3$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_6]=0,10 \text{ вес. долей}$ ;  $\text{Al : Ti}=3$ ;  $298,15 \text{ K}$ ; *a* — через  $1,8 \cdot 10^2 \text{ с}$  после введения  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ; *b* — после введения на  $12 \cdot 10^2 \text{ с}$   $\gamma$ -цикличина

Известно, что николины способны разрушать ассоциированные формы соединений  $Ti^{3+}$  с образованием парамагнитных комплексов [6]. Таким образом, возрастание интенсивности сигнала подтверждает присутствие в системе, кроме парамагнитных, диамагнитных ассоциированных форм соединений  $Ti^{3+}$ .

При использовании алифатических растворителей интенсивность аналогичного сигнала при прочих равных условиях проведения процесса примерно на порядок меньше, чем в ароматическом растворителе, и составляет  $\sim 10^{-3}$  от общего количества титана. Однако и в этом случае при введении в систему  $\gamma$ -николина интенсивность сигнала резко возрастает. Этот факт указывает на повышенную склонность парамагнитных центров к ассоциации в алифатических растворителях по сравнению с ароматическими.

Для системы  $Ti_4 - Al(iso-C_6H_5)_3$ , использованной при полимеризации изопрена в бензоле, сигнала ЭПР обнаружить не удалось, но при введении  $\gamma$ -николина он появляется. Отметим, что скорость полимеризации, содержание 1,4-*цис*-структур и молекулярные массы полиизопреновых образцов существенно ниже, чем при полимеризации бутадиена (ср. рис. 1, 6, 2, табл. 1).

Таким образом, полученные данные указывают на корреляцию между интенсивностью сигнала ЭПР и характеристиками полимеризационной системы. Это подтверждает предположение о существовании двух форм активных центров в титановых иодсодержащих каталитических системах. Мономерные парамагнитные центры обладают высокой каталитической активностью и приводят к образованию высокомолекулярного 1,4-*цис*-полидиена. Ассоциированные диамагнитные центры значительно менее реакционноспособны и, по-видимому, ответственны за понижение молекулярной массы и содержания *цис*-звеньев в полимере. Возможность взаимной дезактивации активных центров ранее отмечали в работе [7]. Соотношение мономерной и ассоциированной форм зависит от типа мономера и природы растворителя. В ароматических растворителях оно выше, чем в алифатических, что и является причиной их различного влияния при полимеризации диенов в присутствии титановых иодсодержащих каталитических систем.

Мономеры очищали KOH, сушили  $CaCl_2$ , а затем переиспаряли с литийэтила. Растворители взвалтывали с серной кислотой, промывали раствором соды, водой, перегоняли, сушили  $CaCl_2$ , а затем кипятили их со сплавом KNa. Дозировку мономеров, растворителей, компонентов каталитических систем, опыты по полимеризации и ЭПР-спектроскопии проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре при вакууме  $10^{-4}-10^{-2}$  Па. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. В раствор мономера в дилатометре сначала вводили галогенид титана, а через 60–100 с триалкилалюминий (за исключением опытов, приведенных в табл. 2, в которых катализатор формировался в отсутствие мономера). Вязкость толуольных растворов полибутадиена измеряли при 303,15 К, а бензольных растворов полиизопрена при 298,15 К в вискозиметре Уббелоде. Микроструктуру полимеров рассчитывали из ИК-спектров полимерных пленок, снятых на приборе UR-10 [8, 9]. Спектры ЭПР записывали на спектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cooper W. Polydienes by coordination catalysts. In Stereo rubbers. / Ed. by Saltman W. M. New York – London – Sydney – Toronto: John Wiley & Sons, 1977, p. 21.
2. Danusso F., Moraglio G., Gianotti G. Cis-Taktic polybutadiene: solubility,  $[\eta]$ -M relations in different solvents and molecular conformation. – J. Polymer Sci., 1961, v. 51, № 6, p. 475.
3. Варламова И. Ф., Мурачев В. Б., Терганова М. В., Пебалк А. В., Казакова В. М., Макаров И. Г., Быригин В. С., Праведников А. Н. Валентное состояние титана в активном центре при полимеризации диенов на каталитических системах тетрагалогенид титана — триалкилалюминий. — В кн.: Химия и технология неорганических производств. М.: МИХХТ — МИХМ, 1979, т. 9, вып. 1, с. 25.
4. Coutts R. S. R., Wailes P. C., Martin R. L. Dimeric dicyclopentadienyltitanium (III) Halides. – J. Organomet. Chem., 1973, v. 47, № 2, p. 375.

5. Бреслер Л. С., Поддубный И. Я., Церетели И. Ю. Изучение катализитической системы на основе иодидов титана и триизобутилалюминия методом электронного парамагнитного резонанса.— Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 4, с. 151.
6. Джабиев Т. С., Дьячковский Ф. С., Черная Л. И. Фотополимеризация стирола в присутствии соединений титана.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, № 5, с. 1091.
7. Мужай А., Бреслер Л. С., Гречановский В. А., Поддубный И. Я. Некоторые особенности кинетики и молекулярно-весовых распределений полимеров при стереоспецифической полимеризации бутадиена в присутствии катализаторов на основе иодидов титана.— Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 4, с. 920; Бреслер Л. С., Гречановский В. А., Мужай А., Поддубный И. Я. Исследование механизма гомогенной полимеризации бутадиена под влиянием катализитической системы  $TiI_2Cl_2+Al$  (изо- $C_4H_9$ ).— Высокомолек. соед. А, 1966, т. 11, № 5, с. 1165.
8. Козлова Н. В., Сухов Ф. Ф., Базов В. П. Спектральное определение относительного содержания 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-конфигураций в образцах полибутадиена.— Заводск. лаб., 1965, т. 31, № 11, с. 968.
9. Нельсон К. В., Скрипникова Л. С., Козлова Н. В. Новые методы изучения цис- и транс-конфигураций в синтетических полизопренах по инфракрасным спектрам поглощения.— В кн.: Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. М.-Л.: Химия, 1965, с. 86.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
1.VII.1980