

УДК 541.64:547(254.6+256.2)

**ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
И АЛКИАЛЮМИНИЙМАГНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ  
В КАТАЛИЗАТОРЕ ЦИГЛЕРА ДЛЯ СИНТЕЗА  
*цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА**

***Бреслер Л.С., Кисин К.В., Лубнин А.В.,  
Марасанова Н.Н.***

Изучена полимеризация изопрена на катализаторах Циглера, полученных восстановлением четыреххлористого титана магнийбромфенилом, приготовленным в углеводородном растворе, или комплексным магний-алюминийорганическим соединением. В отличие от полимеризации этилена дополнительное введение в каталитическую систему алюминийорганических соединений приводит не к повышению, а к снижению активности катализатора. Микроструктура образующегося полимера определяется соотношением  $[R\text{-Mg}] : [\text{TiCl}_4]$ . Введение алюминийорганических соединений на структуре полимеров не сказывается.

В последнее время разработаны сверхактивные катализаторы Циглера — Натта для полимеризации этилена, характерным признаком которых является присутствие в качестве носителя соединений магния [1]. Распространенный способ приготовления таких катализаторов состоит в восстановлении четыреххлористого титана безэфирными магнийорганическими соединениями или комплексными магнийалюминийорганическими соединениями [2, 3] с последующей активацией катализатора алкилами алюминия. Следует отметить, что если после восстановления четыреххлористого титана не ввести дополнительно алюминийорганическое соединение, то катализатор не проявляет повышенной активности в полимеризации этилена [4].

Полимеризация диенов под влиянием Циглеровских катализаторов, полученных из четыреххлористого титана и магнийорганических соединений, протекает значительно медленнее [5, 6], чем на катализаторе, приготовленном из  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{изо-} \text{Bu})_3$  [7, 8]. 1,4-Полимеры изопрена и бутадиена образуются лишь на том катализаторе, где мольное соотношение  $[RMg] : [\text{TiCl}_4] > 3$ ; при меньших соотношениях идет катионная полимеризация с образованием полимеров смешанной структуры в значительной степени циклизованных [5, 6]. Катализаторы, проявившие столь высокую активность в случае этилена, на изопрене не испытаны. Для полимеризации бутадиена фирма «Сольвей» применила катализатор, состоящий из четыреххлористого или четырехiodистого титана на носителе из магнийорганических соединений и активирующих добавок — алюминийорганических соединений [9]. Активность этих катализаторов не выше, чем у ранее известных [10], а микроструктура полимера указывает на изменение стереоспецифичности процесса. Так, при использовании в качестве активатора триизобутилалюминия в присутствии  $\text{TiCl}_4$ , как и в присутствии  $\text{TiI}_4$ , образуется полибутадиен, содержащий 90—95% *транс*-1,4-звеньев. Лишь активация с помощью смеси  $\text{AlEt}_3$  и  $\text{AlEt}_2\text{I}$  позволяет получить полибутадиен, содержащий 70% *цис*-1,4-звеньев, в то время как любой способ введения иода в катализатор на основе галогенидов титана обычно приводит к содержанию в полибутадиене более 90% *цис*-1,4-звеньев [10].

Интересно было проверить, пригодны ли сверхактивные катализаторы полимеризации этилена для синтеза *цис*-1,4-полиизопрена и как влияет обработка алюминийорганическими соединениями на активность катали-

заторов для синтеза полиизопрена, полученных взаимодействием четыреххлористого титана с магнийорганическими соединениями.

Все опыты проводили в атмосфере чистого сухого аргона. Для приготовления катализатора и полимеризации применяли стеклянные реакторы с мешалкой. Подготовка приборов, растворителей,  $TiCl_4$  и изопрена описана ранее [11].  $Bu_2MgC_6H_5$  получали из порошка магния и бромбензола [6]; использовали толуольные растворы  $Bu_2MgC_6H_5$ . Магнийалюминийорганический комплекс синтезировали из хлористого бутила, магния и триэтилалюминия и применяли в виде раствора в гептане [12]. Вещество по анализу представляло собой  $5Bu_2Mg \cdot AlEt_3$ .

Катализатор готовили при комнатной температуре, подавая толуольный раствор  $TiCl_4$  в раствор магнийорганического соединения, находящийся в реакторе. При полимеризации в другой реактор помещали раствор изопрена в толуоле или изопентане (2 моль/л), добавляя к нему в отдельных случаях алюминийорганические соединения, а затем вводили шприцем суспензию комплекса, полученного восстановлением  $TiCl_4$  с помощью магнийорганических соединений. Концентрация соединений титана в полимеризационной среде составляла  $7,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Полимеризацию обрывали добавлением этанола, полимер осаждали спиртом, отмывали от катализатора и высушивали до постоянного веса в вакууме при  $40^\circ$ . Определяли статическую растворимость полиизопрена в гексане [13] и микроструктуру растворимой части по спектрам ПМР при 270 МГц [11]. Некоторые нерастворимые полимеры характеризовали по ИК-спектрам, которые снимали на спектрофотометре «Specord 75 IR» в области  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . Нерастворимые образцы снимали в таблетках с КBr, растворимые — в пленках.

Результаты опытов по полимеризации изопрена на системах, полученных при восстановлении  $TiCl_4$  безэфириными магнийорганическими соединениями, приведены в табл. 1. Первым был испытан катализатор, который

Таблица 1

**Влияние состава катализаторов на основе четыреххлористого титана и магнийорганических соединений на выход полиизопрена и его структуру ( $20^\circ$ , 2 моль/л изопрена в изопентане,  $7,2 \cdot 10^{-3}$  г-ат/л титана)**

Mg-органическое соединение	[RMg]: :[Ti]	Al-органическое соединение	[Al]: :[Ti]	Время, мин	Выход, %	Растворимость в гексане, %	Микроструктура полимера, %		
							цис-1,4	транс-1,4	3,4
$Bu_2Mg$	1	$Al(iso-Bu)_3$	10	200	27,0	—	10	50	—
$PhMgBr$	3	—	—	120	15,7	81	95	3	2
$PhMgBr$	3	$Al(iso-Bu)_2Cl$	7	120	11,3	80	96	2	2
$PhMgBr$	3	$Al(iso-Bu)_2Cl$	1	20	4,2	79	—	—	—
$PhMgBr$	3	$Al(iso-Bu)_2Cl$	3	20	4,0	84	95,5	3,5	1
$PhMgBr$	3	$Al(iso-Bu)_2Cl$	6	20	4,9	81	—	—	—
$PhMgBr$	3	$Al(iso-Bu)_2Cl$	12	20	4,1	84	—	—	—
$PhMgBr$	3	$Al(iso-Bu)_3$	1	20	3,7	68	—	—	—
$PhMgBr$	3	$Al(iso-Bu)_3$	4	20	3,7	—	—	—	—
$PhMgBr$	3	$Al(iso-Bu)_3$	6	20	3,7	76	—	—	—
$PhMgBr$	3	$Al(iso-Bu)_3$	8	20	3,5	76	96	3	1

является сверхактивным в полимеризации этилена [2]. Он был получен из суспензии  $Bu_2Mg$  в *n*-гептане при добавлении  $TiCl_4$  до соотношения  $[RMg] : [TiCl_4] = 1$  и активирован введением триизобутилалюминия до соотношения  $[Al] : [Ti] = 10$ . Выделенный полиизопрен представлял собою порошок, частично растворимый в бензole. Спектр ПМР растворимой части этого полимера представлен на рис. 1. Спектр сильно отличается от спектров 1,4-полиизопренов [11]. В области, характерной для протонов двойных связей, есть линия, отвечающая 1,4-звеньям ( $\delta 5,28$  м.д.), отсутствует сигнал винилиденовых протонов 3,4-звеньев ( $\delta 4,80$  м.д.), но вместо этого имеется сигнал при  $4,46$  м.д., относящийся, возможно, к протонам при двойных связях циклических структур. Метильные группы рядом с двойными связями дают незначительный пик при  $1,71$  м.д. (цис-1,4-звенья) и интенсивный пик при  $1,57$  м.д. (транс-1,4-звенья и метильные группы при двойных связях в циклах, ибо 3,4-звеньев в полимере нет). Из интенсивностей перечисленных сигналов можно вычислить, что среди

звеньев, содержащих двойные связи, 40% циклизованы, 50% составляют *транс*-1,4-звенья и 10% — *цис*-1,4-звенья. Таким образом, на катализаторе, оптимальном для получения ПЭ, изопрен полимеризуется, по-видимому, по катионному механизму [5].

*Цис*-1,4-полиизопрен удается получить лишь в присутствии катализаторов, где восстановление  $TiCl_4$  проводилось при соотношении  $[RMg] : [TiCl_4] = 3$  (табл. 1). Эти полимеры по микроструктуре и растворимости идентичны *цис*-полиизопрену, получаемому на  $TiCl_4 - Al(iso-Bu)_3$ , [7, 13]. Однако в отличие от полимеризации этилена добавление в катализатор  $Al(iso-Bu)_2Cl$  (и особенно  $Al(iso-Bu)_3$ ) ведет не к повышению, а к понижению активности катализатора.

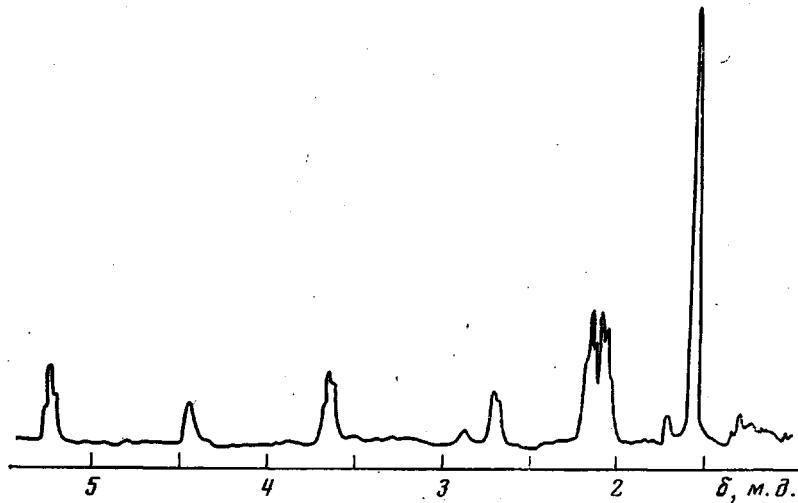


Рис. 1. Спектр ПМР при 270 МГц полиизопрена, полученного в присутствии катализатора из  $TiCl_4$  и  $Bu_2Mg$  при  $[RMg] : [TiCl_4] = 1$ , активированного  $Al(iso-Bu)_3$

зжению активности катализатора по сравнению с каталитической системой  $PhMgBr - TiCl_4$ . Изменение количества алюминийорганического соединения ( $[Al] : [Ti] = 1 - 10$ ) существенным образом не сказывается на активности катализатора, но дезактивирующее действие триизобутилалюминия при этом значительно, чем дизобутилалюминийхлорида. Как видно из табл. 1, присутствие в системе алюминийорганических соединений не при-

Таблица 2

Влияние состава катализаторов на основе  $TiCl_4$  и  $5Bu_2Mg \cdot AlEt_3$  на выход полиизопрена  
(20°, 2 моль/л изопрена,  $7.2 \cdot 10^{-3}$  г-ат/л титана)

$[RMg] : [Ti]$	Растворитель	Время, мин	Выход, %	Растворимость в гексане, %
1	Изопентан	120	1,7	Не растворим
3	»	120	17,8	85
7	»	120	3,1	—
3	»	20	6,8	85
3*	»	120	7,5	—
3	Толуол	120	21,8	81

\* В реакционную смесь добавлен  $Al(iso-Bu)_2Cl$  в семикратном избытке по отношению к  $TiCl_4$ .

водит к изменению микроструктуры полимеров даже при восьмикратном избытке  $Al$  по отношению к  $Ti$ ; в полиизопрене по-прежнему содержится 95% *цис*-1,4-, 3,5% 1,4-*транс*- и 1,5% 3,4-звеньев.

Нами была проведена также полимеризация изопрена в присутствии катализатора, полученного при взаимодействии четыреххлористого титана

с магнийалюминийорганическим комплексом  $5\text{Bu}_2\text{Mg}\cdot\text{AlEt}_3$ . Такие катализаторы по активности и стереоспецифичности тождественны тем, которые образуются при восстановлении  $\text{TiCl}_4$  магнийорганическими соединениями. В табл. 2 приведены данные по выходу и растворимости полизопрена при различных соотношениях  $[\text{RMg}]:[\text{TiCl}_4]$ . Оптимальным является соотношение  $[\text{RMg}]:[\text{TiCl}_4]=3$ , причем, как и в случае катализатора на основе соединений Гриньера [6], выход полимера повышается при использовании в качестве растворителя толуола вместо изопентана;

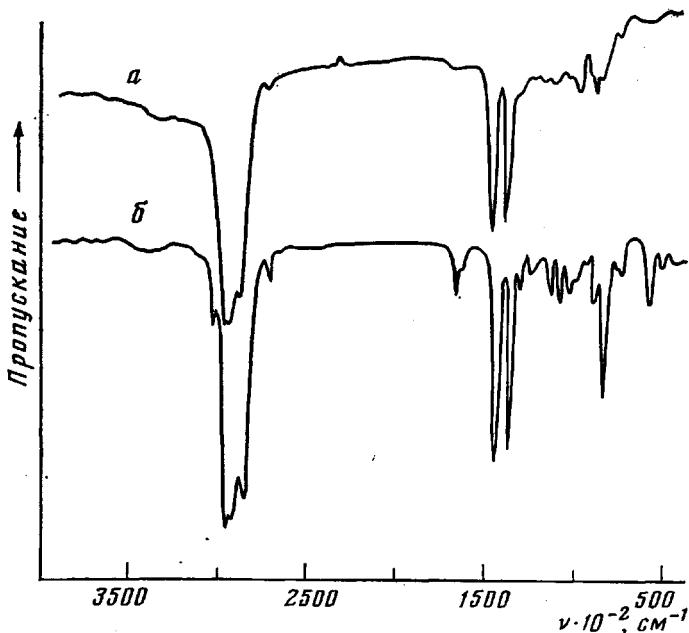


Рис. 2. ИК-спектры полизопрена, полученного в присутствии катализатора  $5\text{Bu}_2\text{Mg}\cdot\text{AlEt}_3\cdot\text{TiCl}_4$  при соотношении  $[\text{RMg}]:[\text{TiCl}_4]=1$  (нерастворимый полимер) (а) и 3 (растворимый полимер) (б)

добавление алюминийорганического соединения в реакционную смесь понижает выход полимера. Стереорегулярность полученных полимеров и в этом случае зависит от соотношения  $[\text{RMg}]:[\text{TiCl}_4]$ . При соотношении  $[\text{RMg}]:[\text{TiCl}_4]=1$  образуется нерастворимый порошкообразный полимер, а при соотношении  $[\text{RMg}]:[\text{TiCl}_4]=3$  растворимая часть полизопрена, составляющая 85%, содержит, по данным ПМР, 95% цис-1,4-звеньев, 3% транс-1,4-звеньев и 2% 3,4-звеньев. ИК-спектры этих полимеров приведены на рис. 2. В спектре порошкообразного полизопрена отсутствуют полосы 1660, 1125 и 835 см $^{-1}$ , относящиеся соответственно к C=C-валентным и CH-деформационным колебаниям в группах  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ . Эти полосы отчетливо проявляются в ИК-спектре цис-1,4-полизопрена. Кроме того, в области CH-валентных колебаний в спектре нерастворимого полимера появляется новая полоса 2870 см $^{-1}$  вместо полосы 2850 см $^{-1}$ , которая, согласно работе [5], принадлежит циклизованным макромолекулам полизопрена. Сравнение ИК-спектров порошкообразного и растворимого полимеров дает основание полагать, что при соотношении  $[\text{RMg}]:[\text{Ti}]=1$  образовался циклизованный полизопрен.

Таким образом, комплексные магнийалюминийорганические соединения в процессе приготовления катализатора Циглера на основе  $\text{TiCl}_4$  для полимеризации изопрена идентичны индивидуальным безэфириным соединениям Гриньера. Активность таких катализаторов существенно ниже, чем активность системы  $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{изо-Ви})_3$ , при использовании которой при комнатной температуре за 20 мин выход достигает 50% [8]. Добавление алюминийорганических соединений к катализатору на основе магнийорганических соединений и  $\text{TiCl}_4$  вызывает снижение скорости полимеризации изопрена. В случае полимеризации этилена этот прием, наобо-

рот, приводит к образованию высокоактивных катализаторов. Поскольку высокую активность катализаторов «второго поколения» в полимеризации этилена приписывают прежде всего увеличению числа активных центров [1], можно предположить, что эти новые центры неактивны в синтезе *cis*-1,4-полиизопрена, и, вероятно, изопрен и этилен полимеризуются на разных активных центрах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tait P. J. In: Developments in Polymerisation. V. 2. L.: Appl. Sci. Publ., 1979, p. 81.
2. Haward R. N., Roper A. N., Fletcher K. L. Polymer, 1973, v. 14, № 8, p. 365.
3. Harris J. J., Hammond R. B. Pat. 4 136 058 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1979, v. 90, p. 152 844 z.
4. Гейлорд Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. М.: Изд-во иностр. лтд., 1962, с. 366.
5. Gaylord N. G., Kössler I., Stolka M., Vodehnal J. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 9, p. 3969.
6. Ямадзи И. Юки госэй кагаку кёкайси, 1968, т. 26, № 2, с. 167.
7. Schoenberg E., Chalphant D. L., Mayor R. H. Rubber Chem. and Technol., 1964, v. 37, № 1, p. 103.
8. Маранджева Е. Н., Зак А. В., Эстрип А. С. Пром-сть синтетического каучука, 1969, № 8, с. 7.
9. Baeklemans P., Leblon E. Offen. 1 951 743 (Germany).—Printed in Chem. Abstrs, 1970, v. 73, p. 16 038 m.
10. Boor J., Jr. Ziegler—Natta Catalysts and Polymerizations. N. Y.: Acad. Press, 1979, p. 143.
11. Исакова Н. А., Белова Г. А., Фихтенгольц В. С. Контроль производства синтетических каучуков. Л.: Химия, 1980.
12. Malpass D. B., Fannin L. W. J. Organ. Chem., 1975, v. 93, № 1, p. 1.
13. Гречановский В. А., Иванова Л. С., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 889.

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

Поступила в редакцию  
30.IX.1982

#### APPLICATION OF ORGANOMAGNESIUM COMPOUNDS AND ALKYLALUMINIUMMAGNESIUM COMPLEXES IN ZIEGLER CATALYST FOR SYNTHESIS OF *cis*-1,4-POLYISOPRENE

Bresler L. S., Kislin K. V., Lubnin A. V., Marasanova N. N.

#### Summary

Polymerization of isoprene on Ziegler catalysts obtained by reduction of titanium tetrachloride by magnesium bromphenyl prepared in hydrocarbon solution or by complex organomagnesium-aluminium compound has been studied. Unlike in the polymerization of ethylene the additional introducing of organoaluminium compounds results not in increasing, but in decreasing of activity of the catalyst. Microstructure of formed polymer depends on the  $[R-Mg] : [TiCl_4]$  ratio. Introducing of organoaluminium compounds does not affect the structure of polymers.