

УДК 541.64:547.256.2

**КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ НА ОСНОВЕ
ГАЛОГЕНИДОВ ТИТАНА И КОМПЛЕКСОВ
АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С АЛКИЛАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Бреслер Л.С., Кисин К.В., Лубнин А.В.

Изучено восстановление $TiCl_4$ под действием комплексных соединений $5MgBu_2 \cdot AlEt_3$ и $Ca[AlEt_4]_2$. Продукты реакции, не содержащие четырехвалентного титана, испытаны в качестве катализаторов полимеризации 1,3-бутадиена. Каталитические системы, полученные при восстановлении $TiCl_4$ и TiI_4 , приводят к образованию 1,4-полибутадиена с преимущественным содержанием *цис*-1,4-звеньев, если соотношение числа металл-углеродных связей и молекул галогенида титана в катализаторе не превышает 10. При значительном повышении концентрации $Ca[AlEt_4]_2$ происходит образование 1,2-полибутадиена, и полимер структурируется за счет участия в сополимеризации боковых винильных групп.

Ранее [1] нами было установлено, что применение магнийорганических соединений или их комплексов с алкилами алюминия для восстановления четыреххлористого титана позволяет получить каталитические системы, способные полимеризовать изопрен в *цис*-1,4-полиизопрен. Низкая активность таких систем в полимеризации изопрена (в отличие от этилена) указывает на то, что эти два мономера полимеризуются на различных активных центрах. В настоящей работе исследовалось поведение титан-магниевых катализаторов при полимеризации бутадиена, а также влияние природы щелочноземельного металла на активность и стереоспецифичность катализатора.

Методики синтеза магний-алюминийорганического соединения, приготовления катализаторов на его основе, проведения полимеризации и характеристики полимеров описаны в предыдущей статье [1]. Бутадиен чистоты выше 99% применяли в виде толуольного раствора концентрации 1,2 моль/л. Микроструктуру полимера изучали по ИК-спектрам [2]. *Бис*-тетраэтилаланат кальция готовили по методу [3]. Взаимодействие этого соединения с $TiCl_4$ при приготовлении катализатора проводили при -78° в течение 30 мин с последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 10 мин. Таким же образом получали образцы для определения степени восстановления титана в катализаторе при взаимодействии $TiCl_4$ с $Ca[AlEt_4]_2$ и $5MgBu_2 \cdot AlEt_3$. Содержание $Ti(II)$ и $Ti(III)$ определяли окислительно-восстановительным титрованием по способу [4].

Известно [5, 6], что при низких соотношениях $Mg-R : Ti$ в системе $TiCl_4$ — магнийорганическое соединение полизопрен и полибутадиен образуются путем полимеризации по катионному механизму. Стереоспецифическая полимеризация протекает лишь тогда, когда в системе нет производных четырехвалентного титана [5]. Поэтому для выбора соотношения компонентов каталитических систем исследовано восстановление четыреххлористого титана комплексными соединениями $Ca[AlEt_4]_2$ и $5MgBu_2 \cdot AlEt_3$. Результаты приведены в табл. 1. Полное восстановление $TiCl_4$ в случае магниевого комплекса достигается при соотношении $MR : Ti = 1,5$, а для кальциевого комплекса — при $MR : Ti = 2$ (MR — связь металл — углерод). При дальнейшем повышении соотношения $MR : Ti$ продукты реакции содержат по 10–15% $Ti(II)$; более глубокое восстановление не наблюдается. Наоборот, при больших значениях $MR : Ti$ определяется меньшее количество двухвалентного титана. Поскольку такое явление обнару-

Таблица 1

**Восстановление $TiCl_4$ комплексными металлоорганическими соединениями
(30 мин при -78° и 10 мин при $+20^\circ$)**

Соединение	MR : Ti	Содержание титана в катализаторе, %			Соединение	MR : Ti	Содержание титана в катализаторе, %		
		Ti(IV)	Ti(III)	Ti(II)			Ti(IV)	Ti(III)	Ti(II)
$Ca[AlEt_4]_2$	1,0	55	45	—	$5MgBu_2 \cdot AlEt_3$	0,3	77	23	—
	1,5	26	74	—		0,7	42	58	—
	2,0	—	99	1		1,0	11	89	—
	3,0	—	97	3		1,5	—	98	2
	4,0	—	93	7		2,5	—	84	16
	7,0	—	91	9		4,0	—	92	8
	12,0	—	90	10		6,5	—	97	3
	20,0	—	93	7		10,0	2	98	—

Таблица 2

**Полимеризация бутадиена на катализаторе $5MgBu_2 \cdot AlEt_3 - TiCl_4$
(Растворитель толуол, $[M]=1,2$ моль/л, $[Ti]=1,2$ ммоль/л, 2 ч, 20°)**

MR : Ti	Выход, %	Растворимость в CCl_4 , %	Микроструктура растворимой фракции, % звеньев *		
			1,4-цис	1,4-транс	1,2
1,5	30	42	92	7	1
2,5	40	38	71	26	3
4	20	31	82	9	9
10	2	—	Не определили	—	—
50	0	—	—	—	—

* По данным ПМР непредельность растворимой фракции образца при $MR : Ti = 4$ составляла 96%.

жено и при исследовании взаимодействия $TiCl_4$ с AlR_3 [4], можно предположить, что принятая методика анализа не дает надежных результатов в случае продуктов взаимодействия $TiCl_4$ с большим избытком металлоорганических соединений [7].

Результаты применения титан-магниевого катализатора для полимеризации бутадиена приведены в табл. 2. Активность катализатора, как и в случае полимеризации изопрена [1], оказалась невысокой. Кроме того, полимер в значительной степени структурирован. Можно полагать, что большие колебания в микроструктуре полимеров связаны с наличием двух фракций — с преобладанием цис-1,4- и транс-1,4-звеньев, как это установлено, для полибутадиена, синтезированного в присутствии системы $TiCl_4 - AlR_3$ [8]. Если это справедливо, то относительное количество активных центров, вызывающих образование двух различных стереоизомеров полибутадиена, в случае титан-магниевых катализаторов зависит от соотношения $MR : Ti$.

В табл. 3 и 4 представлены данные по полимеризации бутадиена на катализаторах, полученных из бис-тетраэтилаланата кальция и $TiCl_4$ или TiI_4 , соответственно. Скорость полимеризации ниже, чем на титан-магниевом катализаторе: для получения сравнимого выхода полимера потребовалось повысить концентрацию $TiCl_4$ в системе в 10 раз. В области соотношений $MR : Ti \leq 10$ микроструктура растворимого полимера соответствует той, которая получается на катализаторах из $TiCl_4$ [8] или TiI_4 [9] с AlR_3 . Однако при увеличении соотношения $MR : Ti$ полимер заметно обогащается 1,2-звеньями при использовании как $TiCl_4$, так и TiI_4 .

Для катализитической системы $Ca[AlEt_4]_2 - TiCl_4$ с повышением соотношения $MR : Ti$ возрастает выход полибутадиена, а его растворимость значительно снижается. Нерастворимая часть полимеров также содержит в основном 1,2-звенья, что было установлено по ИК-спектру среза нерастворимой фракции. Если при неизменном соотношении $MR : Ti$ снизить

Таблица 3

Полимеризация бутадиена на катализаторе $\text{Ca}[\text{AlEt}_4]_2 - \text{TiCl}_4$ (Растворитель толуол, $[M]=1,2$ моль/л, 2 ч, 20°)

MR : Ti	[Ti], ммоль/л	Выход, %	Растворимость в CCl_4 , %	Микроструктура растворимой фракции, % звеньев		
				1,4-цис	1,4-транс	1,2
3	12	18	79	73	24	3
4	12	24	92	65	30	5
7	12	28	85	57	21	22
12	12	49	32	52	5	43
20	12	69	17	Не определяли		
40	12	85	15	18	2	80
40	6	37	16	25	2	73
40	3	20	12	32	1	67
40	1,5	9	13	42	1	57

Таблица 4

Полимеризация бутадиена на катализаторе $\text{Ca}[\text{AlEt}_4]_2 - \text{TiI}_4$ (Растворитель толуол, $[M]=1,2$ моль/л, $[Ti]=6$ ммоль/л, 2 ч, 20°)

Температура приготовления катализатора, $^\circ\text{C}$	MR : Ti	Выход, %	Растворимость в CCl_4 , %	Микроструктура растворимой фракции, % звеньев		
				1,4-цис	1,4-транс	1,2
20	6	3	68	91	8	1
-78	6	95	100	88	8	4
20	40	34	36	36	1	63
-78	40	8	45	Не определяли		

концентрацию каталитического комплекса, то содержание 1,2-звеньев в цепи заметно уменьшается (табл. 3). Этот результат показывает, что образование 1,2-звеньев связано с высокой концентрацией $\text{Ca}[\text{AlEt}_4]_2$ в системе. В то же время отдельным опытом было показано, что в принятых нами условиях $\text{Ca}[\text{AlEt}_4]_2$ сам по себе не вызывает полимеризацию бутадиена. Можно предположить, что при большом избытке *бис*-тетраэтилаланата кальция он способен блокировать одно из двух свободных координационных мест активного центра, на котором может происходить рост 1,4-полибутадиена. Тогда молекула бутадиена вступает в комплекс по одной двойной связи и образуется 1,2-полибутадиен.

Если эта модель справедлива, то различие, наблюдаемое в поведении комплексов магния и кальция (отсутствие полимеризации при больших соотношениях MR : Ti в случае магниевого комплекса) может быть вызвано тем, что магниевый комплекс способен блокировать оба вакантных координационных места активного центра.

При увеличении соотношения MR : Ti растворимость полибутадиена уменьшается симбатно с возрастанием содержания 1,2-звеньев. Мы предположили, что в данном случае растворимость снижается за счет участия в реакции роста цепи боковых винильных групп полимера с образованием трехмерной сетки. Такой механизм подтверждается результатами по сополимеризации пердейтеробутадиена с гексеном-1, взятым в качестве монофункциональной модели полимерной цепи. Под действием каталитической системы $\text{Ca}[\text{AlEt}_4]_2 - \text{TiCl}_4$ получается сополимер бутадиена с гексеном-1. По мере повышения доли последнего увеличивается растворимость полимера при неизменном соотношении 1,4- и 1,2-звеньев в бутадиеновой части цепи (табл. 5). Определение содержания гексена в сополимере и микроструктуры бутадиеновых звеньев сделано по ПМР-спектрам сополимера. Для идентификации пиков гексена снят спектр ПМР гомополимера, полученного на каталитической системе $\text{Al}(\text{изо}-\text{Bu})_3 - \text{TiCl}_4$ [10]. Отнесение сигналов протонов гексеновых звеньев проводилось по отношению площадей (табл. 6). Содержание 1,2-звеньев в бутадиеновой части цепи сополимера рассчитывали по площадям сигналов остаточных

Таблица 5

Сополимеризация гексена-1 с 1,3-бутадиеном- $^2\text{H}_6$ в присутствии катализатора $\text{Ca}[\text{AlEt}_4]_2 - \text{TiCl}_4$
(Растворитель толуол, $\text{MR} = 40$, $[\text{Ti}] = 12$ моль/л, 2 ч, 20°)

[гексен-1] МОЛЬ/Л	[1,3-бутадиен]	Растворимость в CCl_4 , %	Содержание гексе- на-1 в сополимере, МОЛ. %	Содержание 1,2-зве- ньев в бутадиено- вой части цепи, %
0	1,2	15	0	80
1	1	20	9	82
5	0,5	37	21	81

Таблица 6

Химические сдвиги протонов в ПМР-спектрах гомополимера гексена-1 и его сополимера с 1,3-бутадиеном- $^2\text{H}_6$
(Растворитель $\text{CCl}_4 : \text{CDCl}_3 = 1 : 1$ (по объему), 270 МГц, 20°)

Тип звена	Группа атомов	Величина δ , м. д.	
		полигексен	сополимер
1,4-бутадиеновое	=CH-	-	5,35
1,2-бутадиеновое	=CH-	-	5,35
	=CH ₂	-	4,90
Гексеновое	-CH ₂ - (в основной цепи)	1,02	1,50
	-CH- (в основной цепи)	1,22	1,50
	-CH ₂ - (в боковой цепи)	1,22	1,24
	-CH ₃ (в боковой цепи) *	0,89	0,89

* Триплет.

протонов в олефиновой области спектра (дайтеробутадиен содержал 97% дайтерия). Мольную долю гексена в сополимере определяли по площадям сигналов в алифатической и олефиновой областях с учетом изотопного состава дайтеробутадиена.

Сдвиг в слабое поле сигналов протонов гексеновых звеньев, находящихся в основной цепи, свидетельствует о том, что гексен в конечном продукте находится рядом со звеньями бутадиена: в сополимере в β -положении к гексеновым звеньям находятся двойные связи.

Полимеризация бутадиена и изопрена [1] на титан-магниевых и титан-кальциевых катализаторах показала справедливость той точки зрения, что катализаторы Циглера для разных мономеров содержат активные центры различной структуры. Активные центры катализаторов, обладающих сверхвысокой активностью при полимеризации этилена, не способны вызывать рост цепи 1,4-полизопрена или 1,4-полибутадиена, хотя обычная каталитическая система $\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_4$ полимеризует и этилен, и изопропен, и бутадиен.

Отсюда очевидно, что высокую активность титан-магниевых катализаторов для этилена не следует объяснять лишь увеличением числа атомов титана на поверхности за счет разбавления аморфным или изоморфным по отношению к треххлористому титану хлоридом магния, как это иногда делают [11], поскольку для диенов такой прием не дает положительного эффекта. Скорее можно предположить, что в присутствии хлорида магния происходит стабилизация (возможно, путем комплексообразования) тех нестойких титанорганических соединений, в которые по связи $\text{Ti}-\text{C}$ может внедряться этилен, но не молекулы изопрена или бутадиена.

ЛИТЕРАТУРА

- Бреслер Л.С., Кисин К.В., Лубнин А.В., Марасанова Н.Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2103.
- Исаакова Н.А., Белова Г.А., Фихтенгольц В.С. Контроль производства синтетических каучуков. Л.: Химия, 1980, с. 201.

3. Lehmkuhl H., Eisenbach W. Lieb. Ann. Chemie, 1967, B. 705, № 5, S. 42.
4. Martin H., Stedefeder J. Lieb. Ann. Chemie, 1958, B. 618, № 1-3, S. 21.
5. Ямада Исао. Юки Госэй Караку Кайси, 1968, т. 26, № 2, с. 167.
6. Gaylor N. G., Kössler I., Stolka M., Vohdehnal J. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 9, p. 3969.
7. Ziegler K., Martin H., Stedefeder J. Tetrahedron Letters, 1959, № 20, p. 12.
8. Natta G., Porri L., Mazzei A., Morero D. Chimica e industria, 1959, v. 41, № 5, p. 398.
9. Zelinski R. P., Smith D. R., Nowlin G., Lyons H. D. Pat. 551851 (Belg), 1957. Printed in Chem. Zentralblatt, 1962, B. 133, № 21, S. 7715.
10. Badin E. J. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 24, p. 6549.
11. Tait P. J. In Developments in Polymerisation. L.: Appl. Sci. Publ., 1979, v. 2, p. 81.

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

Поступила в редакцию
9.III.1983

**CATALYSTS OF DIENE POLYMERIZATION ON THE BASIS
OF TITANIUM HALIDES AND COMPLEXES OF ORGANOALUMINIUM
COMPOUNDS WITH ALKYLS OF ALKALINE-EARTH METALS**

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

Summary

Reduction of $TiCl_4$ under the action of complex compounds $5MgBu_2 \cdot AlEt_3$ and $Ca[AlEt_4]_2$ has been studied. The products of the reaction without tetravalent titanium are tested as catalysts of polymerization of 1,3-butadiene. The catalytic systems obtained by reduction of $TiCl_4$ and TiI_4 permit to synthesize 1,4-polybutadiene with predominant content of *cis*-1,4-units if the ratio of the number of metal-carbon bonds and molecules of titanium halide in the catalyst is ≤ 10 . At significant enhancing of $Ca[AlEt_4]_2$ concentration 1,2-polybutadiene is formed, and structurization of the polymer proceeds as a result of participation in copolymerization of side vinyl groups.