

УДК 541.64:547 (315.2+313.3+256.2)

**ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ТРИ-изо-БУТИЛАЛЮМИНИЯ
НА ПРОЦЕСС ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА С ПРОПИЛЕНОМ**

Яценко Л. А., Жучихина И. Г., Кропачева Е. Н.,
Болдырев А. Г., Ганкина Э. С., Ефимова И. И.

Исследовано влияние количества три-изо-бутилалюминия на селективность, стереоспецифичность и активность катализитической системы $TiCl_4 - C_6H_5COCH_3(изо-C_4H_9)_3Al$ в процессе сополимеризации бутадиена с пропиленом. Методами ТСХ и ПМР-спектроскопии доказано образование наряду с сополимерами бутадиена с пропиленом гомополимеров бутадиена, структура звеньев которых отличается от структуры звеньев бутадиена в диадах $C_4 - C_3$. Предложена схема реакций, протекающих при взаимодействии компонентов исследуемой системы при разном содержании три-изо-бутилалюминия.

Ранее было показано, что структура сополимеров бутадиена с пропиленом, полученных под влиянием катализитической системы $TiCl_4(Ti) - C_6H_5COCH_3(D) - (изо-C_4H_9)_3Al(Al)$, в значительной степени зависит от условий проведения процесса сополимеризации [1, 2]. Изучение методом ЭПР состава продуктов, образующихся при взаимодействии компонентов данной катализитической системы в условиях, при которых в присутствии мономеров инициируется чередующаяся сополимеризация бутадиена с пропиленом, свидетельствует о многообразии протекающих при этом реакций [3, 4].

Настоящее исследование направлено на установление взаимосвязи между количеством три-изо-бутилалюминия, составом продуктов взаимодействия компонентов исследуемой катализитической системы и структурой сополимеров бутадиена с пропиленом, образующихся в этих случаях.

Компоненты катализатора ($TiCl_4C_6H_5COCH_3, (изо-C_4H_9)_3Al$), растворитель и мономеры подвергали осушке и очистке по методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями.

Сополимеризацию проводили в толуоле при -35° в атмосфере сухого аргона в стеклянных ампулах по методике [1].

Состав и структуру сополимеров устанавливали методами ТСХ, ИК-, 1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии.

Для изучения состава продуктов, образующихся при взаимодействии компонентов исследуемой катализитической системы, использовали методы окислительно-восстановительного титрования, описанного в работе [5], и ЭПР-спектроскопии.

Спектроскопические исследования проводили на приборах UR-10, «Bruker-HX-270» при частоте 270 МГц на ядрах 1H и частоте 67,88 МГц с фурье-преобразованием на ядрах ^{13}C и на ЭПР-спектрометре марки РЭ-1301 по методике [3].

При изучении влияния отношения $Al : Ti$ на скорость процесса сополимеризации бутадиена с пропиленом было установлено, что при эквимольных количествах компонентов катализитической системы $TiCl_4 - C_6H_5COCH_3 - (изо-C_4H_9)_3Al$ процесс сополимеризации бутадиена с пропиленом и процессы гомополимеризации бутадиена и пропилена не протекают. Сополимеризация бутадиена с пропиленом начинает осуществляться с отношения $Al : Ti = 2,5 - 3,0$. Максимальная скорость процесса достигается при отношении $Al : Ti = 3$ (рис. 1, кривая 1). Дальнейшее увеличение отношения $Al : Ti$ приводит к снижению скорости процесса сополимеризации бутадиена с пропиленом (рис. 1, кривая 3). Увеличение количества три-изо-бутилалюминия в катализитической системе приводит также к снижению характеристической вязкости сополимеров (таблица).

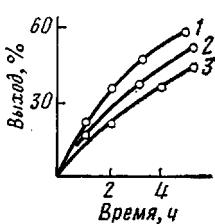


Рис. 1

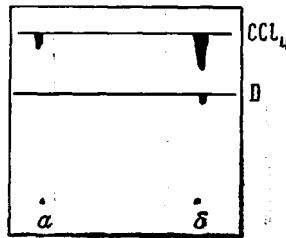


Рис. 2

Рис. 1. Изменение выхода сополимера в процессе сополимеризации бутадиена с пропиленом. $[TiCl_4]=0,01$ моль/л; температура процесса -35° ; D : Ti = 1; Al : Ti = 3,0 (1), 2,5 (2) и 10,0 (3)

Рис. 2. ТСХ образцов сополимеров бутадиена с пропиленом, полученных под влиянием каталитической системы $TiCl_4 - C_6H_5COCH_3 - (изо-C_4H_9)_3Al$. $[TiCl_4]=0,01$ моль/л; D : Ti = 1; C₃ : C₄ = 4; Al : Ti = 3 (а) и 10 (б)

Из спектров ЯМР ¹H сополимеров бутадиена с пропиленом, полученных при отношении Al : Ti = 3, следует, что в цепях макромолекул содержится до 94% диад C₄ – C₃ и 7–8% последовательностей (C₄)_n (таблица, опыт 2). Исследование образца сополимера бутадиена с пропиленом в этом случае методом ТСХ показало, что брутто-полимер представляет собой чистый сополимер, так как на пластине с силикагелем KSF с фронтом растворителя движется сополимер, а на старте не остается пятна, отвечающего примеси гомополимера бутадиена (рис. 2, а) [6, 7]. По данным ТСХ образец, полученный при отношении Al : Ti = 10, содержит два компонента, один из которых соответствует сополимеру бутадиена с пропиленом, а другой по месту расположения на пластине отвечает гомополимеру бутадиена (рис. 2, б), при этом выход полибутадиена составляет 15–20%.

На рис. 3 представлены алифатические области спектров ЯМР ¹³C брутто-полимера и выделенного методом ТСХ сополимера бутадиена с пропиленом. Уменьшение интенсивностей пиков при 27,5 и 33,2 м.д., относящихся к 1,4-цик- и 1,4-транс-метиленовым углеродам последовательностей (C₄)_n, на рис. 3, б по сравнению с таковыми в случае брутто-полимера (рис. 3, а) подтверждают данные ТСХ об образовании в случае отношения Al : Ti = 10 в каталитической системе наряду с сополимером бутадиена с пропиленом гомополимера бутадиена. Доказательство было получено также с помощью метода ПМР-спектроскопии.

На рис. 4 приведены ПМР-спектры сополимера бутадиена с пропиленом, полученного в этом случае (спектр а), и примеси, выделенной с помощью ТСХ (спектр б). Как видно из этого рисунка, в спектре примеси присутствуют лишь сигналы, отвечающие метиновым и метиленовым про-

Влияние количества три- и изо-бутилалюминия в каталитической системе $TiCl_4(Ti) - C_6H_5COCH_3(D) - (изо-C_4H_9)_3Al(Al)$ на структуру сополимеров бутадиена с пропиленом
($[TiCl_4]=0,01$ моль/л; C₃H₆ : C₄H₆ = 2; D : Ti = 1; -35° , продолжительность 2 ч)

Опыт, №	Al : Ti	[η], дж/г	Количество звеньев (%) по спектрам							
			ЯМР ¹ H		ЯМР ¹³ C			ИК (в брутто-полимере)		
			—C ₄ —C ₃ —	C ₄ : C ₃	(C ₄) _n	1,4-цик в C ₄ —C ₃	1,4-цик в (C ₄) _n	1,2	1,4-цик	1,4-транс
1	1–2									
2	3	1,7	95	1,01	6	7	24	2	6	92
3	5	0,6	89	1,2				5	18	76
4	10	0,3	80	0,88	12	20	19	6	24	70
5 *	10		79	1,5	19	20	32	7	27	66

* Структура брутто-полимера.

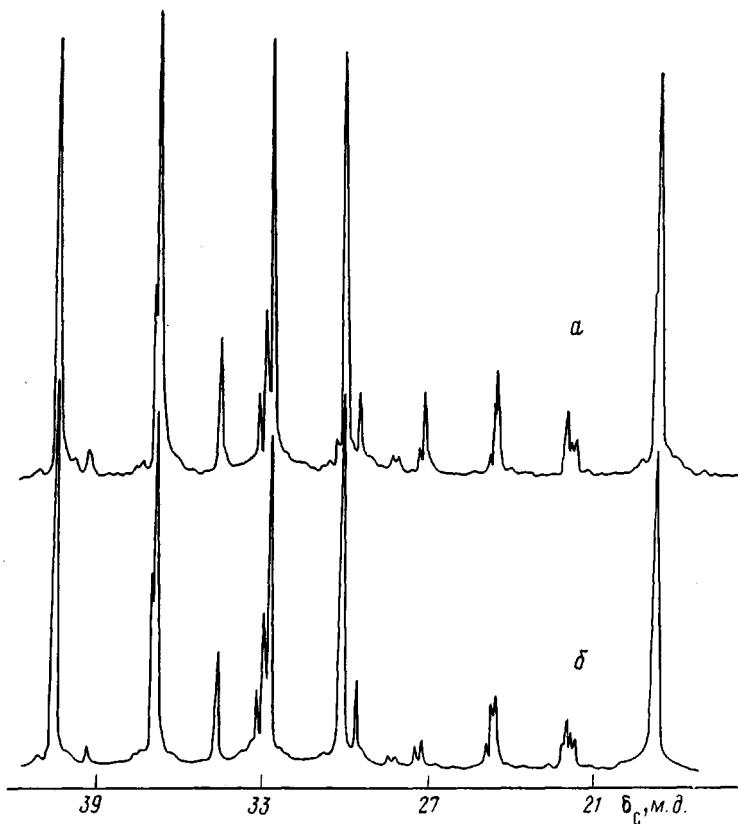


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C брутто-полимера (a) и сополимера бутадиена с пропиленом, выделенного методом ТСХ (b) (алифатическая область). Каталитическая система $\text{TiCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$; D : Ti = 1; Al : Ti = 10; 20%-ный раствор в CDCl_3

тонам бутадиенового звена в полибутадиене. В ПМР-спектре сополимера бутадиена с пропиленом наряду с сигналами протонов бутадиенового звена (рис. 4, a, сигналы 1–3) наблюдаются сигналы метиновых, метиленовых и метильных протонов пропиленового звена (рис. 4, a, сигналы 4–6).

Количественная оценка содержания диад $\text{C}_4 - \text{C}_3$, по данным ПМР-спектров, в выделенном методом ТСХ сополимере бутадиена с пропиленом (получен под влиянием исследуемой каталитической системы при отношении Al : Ti = 10) показала, что в цепи сополимера понижается содержание чередующихся последовательностей $(\text{C}_4 - \text{C}_3)$ до 86–80 % (таблица, опыты 3 и 4) по сравнению с сополимерами бутадиена с пропиленом, полученными при отношении Al : Ti = 3 (опыт 2). Уменьшение степени чередования мономерных звеньев в сополимере бутадиена с пропиленом, полученным при отношении Al : Ti = 10, сопровождается увеличением содержания последовательностей $(\text{C}_4)_n$, входящих в сополимер. По данным спектров ЯМР ^{13}C сополимеров бутадиена с пропиленом, синтезируемых при отношении Al : Ti = 3, в диадах $\text{C}_4 - \text{C}_3$ – в основном преобладают звенья бутадиена, находящиеся в транс-конфигурации, и образуется незначительное количество 1,4-циклических звеньев бутадиена (опыт 2). При отношении Al : Ti = 10 в диадах $\text{C}_4 - \text{C}_3$ доля 1,4-транс-звеньев бутадиена уменьшается до 80 %. При этом наблюдается увеличение количества 1,4-циклических звеньев бутадиена до 20 % (опыт 4).

Строение звеньев полибутадиена также зависит от относительного содержания три-изо-бутилалюминия в каталитической системе. Гомополимер бутадиена, полученный при отношении Al : Ti = 3, содержит 18 % 1,2-, 65 % 1,4-циклических и 17 % 1,4-транс-звеньев, тогда как в полибутадиене, синтезированном при отношении Al : Ti = 10, количество 1,4-циклических звеньев составляет лишь 22 %, а содержание звеньев бутадиена, находящихся в транс-конфигурации, увеличивается до 60 %; количество 1,2-структур при

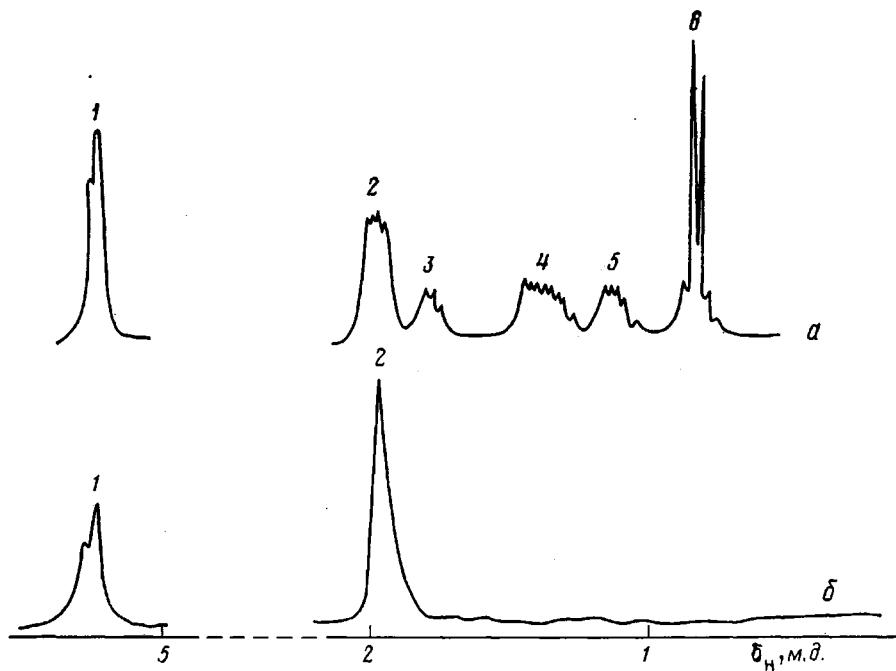
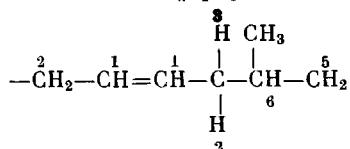


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H выделенных ТСХ фракций брутто-полимеров, полученных под влиянием катализитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$: 2%-ные растворы в CCl_4 ; $[\text{TiCl}_4] = 0,01$ моль/л; $D : \text{Ti} = 1$; $\text{Al} : \text{Ti} = 10$; температура процесса -35° . *a* — сополимер бутадиена с пропиленом; *б* — полибутадиен. Обозначения сигналов по формуле



этом остается неизменным. Различия в структуре звеньев бутадиена в последовательностях $(\text{C}_4)_n$ в сополимере и в гомополимере при варьировании отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ свидетельствуют о том, что гомополимер бутадиена и сополимер бутадиена с пропиленом образуются под влиянием различных активных центров.

Таким образом, проведенное исследование показало, что количество три-изо-бутилалюминия в катализитической системе влияет на регулярность чередования мономеров в цепи сополимеров бутадиена с пропиленом, на соотношение цис-транс-звеньев бутадиена в диадах $\text{C}_4 - \text{C}_3$, а также на возможность протекания наряду с процессом сополимеризации побочного процесса гомополимеризации бутадиена. Чем больше $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ в катализитической системе, тем большее доля гомополимера бутадиена в брутто-полимере и тем меньше количество диад $\text{C}_4 - \text{C}_3$ в цепи сополимера. Увеличение количества 1,4-цис-звеньев бутадиена в цепи сополимера при увеличении отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ в катализитической системе обусловлено как увеличением содержания блоков бутадиена в сополимере, так и увеличением количества 1,4-цис-звеньев бутадиена в диадах $\text{C}_4 - \text{C}_3$. Увеличение количества 1,2-звеньев бутадиена в этом случае только следствие увеличения содержания последовательностей $(\text{C}_4)_n$, входящих в цепь сополимера (таблица).

Ранее было показано, что при взаимодействии компонентов катализитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ при низких температурах могут образовываться как двух-, так и трехъядерные комплексы Ti^{3+} , содержащие и не содержащие во внутренней координационной сфере, Ti^{3+} , молекулу ацетофенона [3, 4].

Дальнейшее изучение методом ЭПР состава и содержания парамаг-

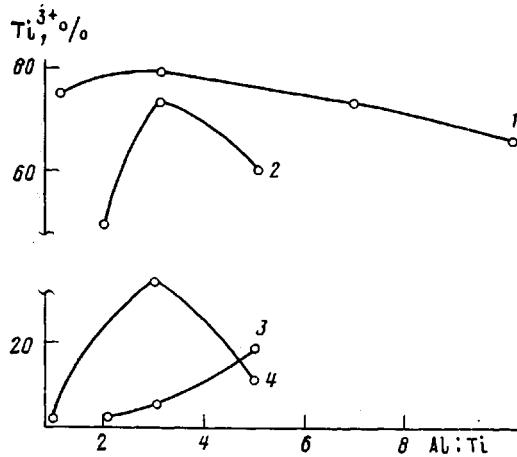
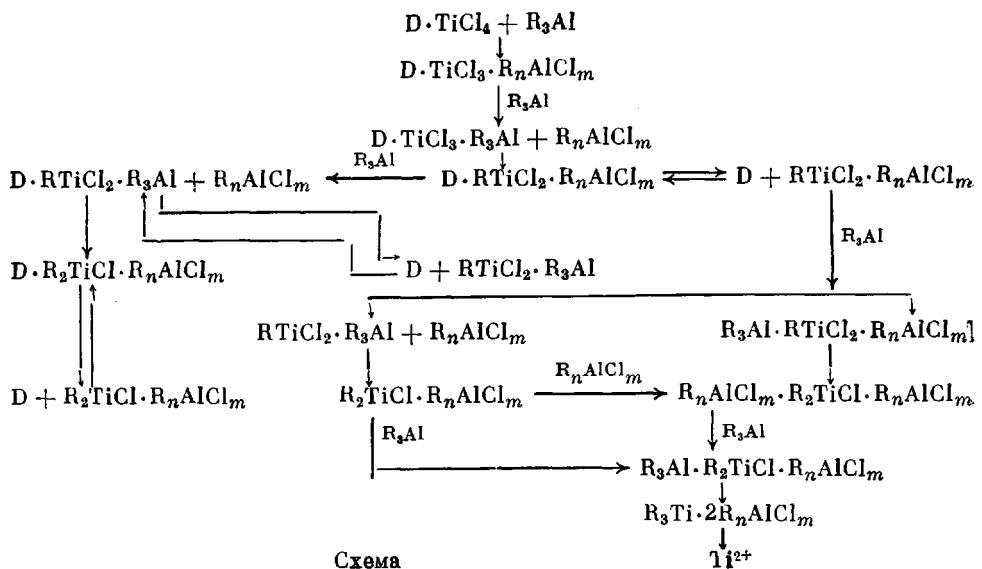


Рис. 5. Зависимость содержания Ti^{3+} в продуктах взаимодействия изучаемой катализитической системы от отношения в ней $Al : Ti$. Температура взаимодействия -78° , длительность 15 мин. 1 — по данным окислительно-восстановительного титрования; 2—4 — из спектров ЭПР (2 — $D \cdot RTiCl_2 \cdot R_nAlCl_m$; 3 — $D \cdot R_2TiCl \cdot R_nAlCl_m$ — от общего содержания всех парамагнитных форм Ti^{3+} ; 4 — всех парамагнитных форм Ti^{3+})

нитных соединений трехвалентного титана, образующихся в процессе взаимодействия компонентов катализитической системы $TiCl_4 - C_6H_5COCH_3 - (изо-C_4H_9)_3Al$, показало, что количество парамагнитных продуктов реакции зависит от исходного отношения $Al : Ti$ (рис. 5, кривая 4). Как следует из рис. 5, максимальное содержание парамагнитных продуктов Ti^{3+} достигается при отношении $Al : Ti = 3$. Уменьшение количества три-изобутилалюминия, как и его увеличение выше отношения $Al : Ti = 3$, вызывает резкое уменьшение содержания парамагнитных продуктов в системе. По данным окислительно-восстановительного титрования при взаимодействии компонентов катализитической системы при -78° максимальное содержание соединений Ti^{3+} наблюдается также в случае отношения $Al : Ti = 3$ (рис. 5, кривая 1).

В случае эквимольных количеств компонентов исследуемой катализитической системы, когда процесс гомополимеризации бутадиена и сополимеризации бутадиена с пропиленом не протекают, в парамагнитных продуктах реакции в основном обнаруживаются комплексы $D \cdot TiCl_2 \cdot R_nAlCl_m$ ($n+m=3$) [3]. В условиях, приводящих к формированию катализатора, инициирующего процесс чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом ($Al : Ti = 3$), в продуктах катализитической системы образуются в основном комплексы алкилированных соединений Ti^{3+} двухъядерного типа [3]. Увеличение отношения $Al : Ti$ от 2 до 10 приводит к изменению относительного содержания комплексов алкилированных соединений Ti^{3+} .

На рис. 5 представлены кривые, характеризующие содержание комплексов алкилированных соединений Ti^{3+} двухъядерного типа $D \cdot RTiCl_2 \cdot R_nAlCl_m$ и $D \cdot R_2TiCl \cdot R_nAlCl_m$ (кривые 2 и 3) при отношении $Al : Ti$ в катализитической системе от 2 до 5, определенные по интегральным кривым спектров ЭПР с использованием математической программы обработки плохо разрешенных спектров для ЭВМ. Как видно из рис. 5 (кривая 2), при отношении $Al : Ti = 3$ основным парамагнитным продуктом является комплекс $D \cdot RTiCl_2 \cdot R_nAlCl_m$. Увеличение количества три-изобутилалюминия в катализитической системе вызывает уменьшение относительного содержания таких комплексов за счет увеличения доли комплексов $D \cdot R_2TiCl \cdot R_nAlCl_m$ (рис. 5, кривая 3). Очевидно, для образования комплексов алкилированных соединений Ti^{3+} необходим избыток $(изо-C_4H_9)_3Al$. Причем стадии алкилирования $TiCl_3$ предшествует обменная реакция между R_nAlCl_m и R_3Al (схема).



Расчет относительных интегральных интенсивностей сигналов, присутствующих в спектрах ЭПР, в случае отношения $\text{Al} : \text{Ti} = 10$ в катализической системе показал, что относительное содержание парамагнитных комплексов алкилированных соединений Ti^{3+} двух- и трехъядерного типов составляет 52% ($\text{D} \cdot \text{RTiCl}_2 \cdot \text{R}_n\text{AlCl}_m$), 21% ($\text{D} \cdot \text{R}_2\text{TiCl} \cdot \text{R}_n\text{AlCl}_m$), 1% ($\text{RTiCl}_2 \cdot 2\text{R}_n\text{AlCl}_m$) и 26% ($\text{R}_2\text{TiCl} \cdot 2\text{R}_n\text{AlCl}_m$).

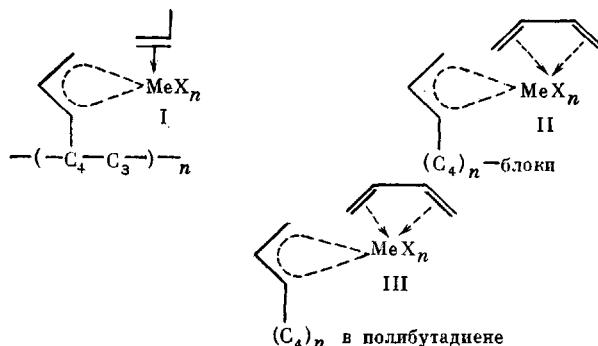
Таким образом, при отношении $\text{Al} : \text{Ti} = 10$ с возрастанием содержания двухъядерных комплексов диалкилированных соединений Ti^{3+} увеличивается количество трехъядерных комплексов алкилированных соединений Ti^{3+} , не содержащих ацетофенона вида $\text{R}_2\text{TiCl} \cdot 2\text{R}_n\text{AlCl}_m$. В присутствии ацетофенона при отношении $\text{Al} : \text{Ti} = 3$, когда в продуктах катализической системы образуется незначительное количество комплексов $\text{D} \cdot \text{R}_2\text{TiCl} \cdot \text{R}_n\text{AlCl}_m$, количество комплексов $\text{R}_2\text{TiCl} \cdot 2\text{R}_n\text{AlCl}_m$ также мало. Увеличение количества комплексов диалкилированных соединений Ti^{3+} , не содержащих ацетофенона, с увеличением отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ в изучаемой катализической системе, а также отсутствие таких комплексов в системе $\text{TiCl}_4 - (\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ обусловлено, видимо, увеличением доли реакции диссоциации комплексов $\text{D} \cdot \text{R}_n\text{TiCl}_{3-n} \cdot \text{R}_n\text{AlCl}_m$ с увеличением степени алкилирования соединений $\text{Ti}^{3+}(n)$ вследствие уменьшения их стабильности. Уменьшение общего содержания парамагнитных комплексов Ti^{3+} при увеличении относительного содержания $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ в катализической системе (рис. 5, кривая 4) также свидетельствует об уменьшении стабильности комплексов Ti^{3+} с увеличением степени их алкилирования. При этом в продуктах взаимодействия компонентов исследуемой системы возможно образование промежуточных двухъядерных комплексов алкилированных соединений Ti^{3+} , не содержащих ацетофенона, которые генерируют в присутствии избытка $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ трехъядерные комплексы Ti^{3+} вида $\text{R}_n\text{TiCl}_{3-n} \cdot 2\text{R}_n\text{AlCl}_m$, где $n=1, 2$, склонность которых к ассоциации, по-видимому, больше, чем двухъядерных комплексов, содержащих электронодонорное соединение.

Таким образом, образование продуктов Ti^{3+} разного состава зависит от количества три-изо-бутилалюминия и может быть представлено приведенной выше схемой.

Из сопоставления данных таблицы с полученными нами данными о составе продуктов Ti^{3+} , образующихся в катализической системе при разных отношениях $\text{Al} : \text{Ti}$, следует, что процесс чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом, а также образование гомополимера бутадиена протекают лишь в присутствии комплексов алкилированных соединений Ti^{3+} . Причем в процессе сополимеризации, видимо, участвуют комплексы вида $\text{D} \cdot \text{R}_n\text{TiCl}_{3-n} \cdot \text{R}_n\text{AlCl}_m$, а гомополимеризация бутадиена осуществляется под влиянием трехъядерных комплексов алкилированных

соединений Ti^{3+} , не содержащих во внутренней координационной сфере Ti^{3+} молекулу электронодонорного соединения (ацетофенона).

Различия в структуре звеньев бутадиена в диадах C_4-C_3 , $(C_4)_n$ в сополимере и $(C_4)_n$ в полибутадиене обусловливаются различиями в продолжительности жизни π -комплексов I и II в процессе сополимеризации, где $MeX_n = D \cdot R_n TiCl_{3-n} R_n AlCl_m$ ($n=1$ или 2), и комплексов III в процессе гомополимеризации бутадиена, где $MeX_n = R_n TiCl_{3-n} \cdot 2R_n AlCl_m$.



Ранее было показано, что основным фактором, влияющим на образование звеньев бутадиена определенной конфигурации в строго чередующихся последовательностях C_4-C_3 , является наличие олефина и его природа, изменяющие продолжительность жизни концевого π -аллильного звена до внедрения олефина по связи $Me - C$ и соответственно глубину процесса антисинизомеризации [1, 2]. Исходя из результатов настоящего исследования, можно полагать, что изменение степени алкилирования n в соединениях $D \cdot R_n TiCl_{3-n} R_n AlCl_m$ также способствует изменению продолжительности жизни концевого π -аллильного звена за счет различной стабильности π -комплекса I до внедрения молекулы олефина. Этот вывод подтверждается увеличением количества *цис*-звеньев бутадиена в строго чередующихся последовательностях C_4-C_3 в сополимерах бутадиена с пропиленом с увеличением количества $(iso-C_4H_9)_3Al$ в изучаемой системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жучихина И. Г., Кропачева Е. Н., Яценко Л. А., Нельсон К. В., Новикова Н. Н., Хачатуров А. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2259.
2. Кропачева Е. Н., Жучихина И. Г., Яценко Л. А. // Каучук и резина. 1981. № 2. С. 7.
3. Яценко Л. А., Болдырев А. Г., Жучихина И. Г., Кропачева Е. Н. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 5. С. 1353.
4. Яценко Л. А., Болдырев А. Г., Жучихина И. Г., Иванова С. В., Кропачева Е. Н. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С. 2.
5. Martin H., Stedefeder J. // Ann. Chemie. 1958. B. 618. S. 17.
6. Ганкина Э. С., Беленъкий Б. Г. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 7. С. 1293.
7. Donhai N., Murayama N., Miyamoto T., Inagaki H. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. S. 187.

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

Поступила в редакцию
19.VII.1985

INFLUENCE OF TRI-*iso*-BUTYL ALUMINIUM AMOUNT ON ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH PROPYLENE

Yatsenko L. A., Zhuchikhina I. G., Kropacheva Ye. N.,
Boldyrev A. G., Gankina E. S., Yefimova I. I.

Summary

The influence of the amount of tri-*iso*-butyl aluminum on selectivity, stereoselectivity and activity of the $TiCl_4 - C_6H_5COCH_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$ catalytic system in copolymerization of butadiene with propylene has been studied. The formation besides copolymers of homopolymers of butadiene having the units structure differing from the structure of butadiene units in C_4-C_3 diads was proved by thin-layer chromatography and PMR spectroscopy methods. The scheme of reactions proceeding during interaction of catalytic system components for various content of tri-*iso*-butyl aluminum was proposed.