

УДК 541.64:547(315.3+256.2)

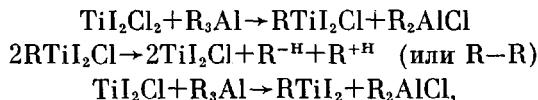
**РОЛЬ ДИАЛКИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА-1,3 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТИТАНОВОЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА**

Мурачев В. Б., Терганова М. В., Шашкина Е. Ф.,

Устенко М. Ю., Бырихин В. С., Праведников А. Н.

Изучены закономерности полимеризации бутадиена-1,3 под действием катализитической системы дииодхлоритан – триизобутилалюминий в присутствии различных количеств дизобутилалюминийхлорида и микроструктура образующегося полимера. Предложен механизм восстановления дииодхлоритана, предполагающий образование интермедиата типа ионной пары.

Катализитическая система циглеровского типа $TiI_2Cl_2 - Al$ (*изо-C₄H₉*)₃ (ДДТ – ТИБА) широко используется в промышленности для получения стереорегулярного *цис*-1,4-полибутадиена (ПБ). Хотя влияние основных компонентов, их соотношения и концентрации продемонстрировано в большом количестве работ, остается неясным вопрос о роли отдельных типов алюминиоганических соединений (АОС), в том числе дизобутилалюминийхлорида (ДИБАХ), образующегося в результате реакций алкилирования соединений титана при мольных соотношениях ТИБА : ДДТ ≥ 2 [1]



где R – алкильный радикал.

В работе [2] предложен несколько иной механизм восстановления тетрагалогенидов титана под действием ТИБА, предполагающий образование в качестве интермедиатов диалкильных производных четырехвалентного титана. Тем не менее состав конечных продуктов, получающихся в соответствии с обоями механизмами, идентичен, т. е. на один атом титана образуются две молекулы ДИБАХ.

Для выяснения возможного влияния ДИБАХ на синтез ПБ нами проведены опыты по полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии различных количеств ДИБАХ.

Полимеризацию бутадиена в толуоле и дозировку катализитических компонентов, мономера и растворителей проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре в условиях глубокого вакуума. Монснер и растворители очищали и сушили в соответствии с работой [3]. Для кинетических исследований применяли толуольный раствор технического ДДТ, отфильтрованный от плама; содержание основного вещества 80–85%, остаточное – остаточный молекулярный иод. Использованные без дополнительной очистки растворы АОС имели 96–98% основного вещества. Предварительно растворы ТИБА, ДИБАХ и ДДТ дозировали по тонкостенным стеклянным шарикам. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Структуру ПБ характеризовали на основе данных ИК-спектроскопии. ММ образцов определяли вискозиметрически при 30° с использованием вискозиметра Уббелоде и рассчитывали по уравнению $[\eta] = 3,05 \cdot 10^{-4} M^{0.725}$.

Электронные спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра «Specord UV-VIS» в кварцевых кюветах, заполнение которых осуществляли в вакууме. Для спектральных опытов из раствора технического ДДТ, содержащего некоторое количество свободного иода (мольное соотношение свободный I₂/Ti ≈ 0,2), переконденсацией в вакууме удаляли все летучие вещества (I₂, толуол). Для растворения оставшегося ДДТ добавляли чистый гексан; раствор затем дозировали по тонкостенным стеклянным шарикам.

Таблица 1

Характеристики образцов ПБ, полученных под действием катализитической системы
ДДТ - ТИБА в присутствии ДИБАХ *
(Мольное соотношение ТИБА : ДДТ-3, 30°)

Опыт, №	Мольное отношение ДИБАХ : ТИБА	$M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	Содержание звеньев, %			Выход ПБ, %
			цис-	транс-	1,2-	
1	0	410	91	6	3	>85
2	0,5	410	91	6	3	>85
3	0,7	330	89	8	3	>85
4 **	1,0	440	91	6	3	>85
5 ***	1,0	360	91	6	3	>85
6	1,3	410	90	7	3	>85
7	1,6	410	89	8	3	>85
8	2,0	480	88	9	3	>85
9	3,0	410	87	10	3	>85
10	5,0	180	84	13	3	16
11	10,0	75	74	23	3	10

* В опытах 1—3 и 6—11 вначале в раствор мономера вводили ДДТ, а затем ТИБА и ДИБАХ.

** В мономерный раствор вводили смесь ТИБА с ДИБАХ, а затем добавляли ДДТ.

*** В мономерный раствор вводили смесь ДДТ с ДИБАХ, а затем добавляли ТИБА.

Таблица 2

Результаты опытов по использованию заранее сформированных и полученных
in situ катализитических систем для полимеризации бутадиена
($[M]_0 = 1,6$ моль/л, продолжительность полимеризации 3 ч, 30°)

Опыт, №	[ДДТ]	[ТИБА]	[ДИБАХ]	Условия формирования катализатора	Выход ПБ, %	[η], дл/г	Содержание звеньев, %		
							цис-	транс-	1,2-
12 *	0,25	—	0,75	В шихте	—	—	—	—	—
13 *	0,40	—	1,20	В шихте	—	—	—	—	—
14	1,0	3,0	—	В шихте	80	1,1	79	16	5
15	1,0	3,0	—	(ДДТ + ТИБА) + + мономер	89	1,7	85	12	3
16	1,0	3,0	3,0	(ДДТ + ТИБА) + + ДИБАХ + мономер	78	1,7	81	16	5
17	1,0	3,0	3,0	(ДДТ + ДИБАХ) + + ТИБА + мономер	78	2,0	79	18	3

* Полимеризация не протекает.

Данные по полимеризации, полученные при варьировании соотношения ДИБАХ : ТИБА, представлены в табл. 1. Из этих данных следует, что вплоть до введения трехкратного избытка ДИБАХ по отношению к ТИБА ощущимых изменений в активности катализитической системы, как и в свойствах получаемого полимера, не наблюдается. Лишь при пятикратном избытке (и при еще более высоких соотношениях ДИБАХ : ТИБА) отмечено замедление реакции, а также уменьшение M_{η} полимера и содержания цис-звеньев. Порядок ввода компонентов катализатора и ДИБАХ не имеет существенного значения для протекания процесса.

Поставлен также ряд опытов по выявлению роли ДИБАХ в полимеризации бутадиена под действием заранее сформированных катализаторов. Результаты приведены в табл. 2. Для сопоставления здесь же представлены результаты по использованию катализитических систем, сформированных непосредственно в шихте.

При смешении ДИБАХ и ДДТ в растворе мономера даже через несколько суток полимер не образуется; то же самое наблюдается при до-

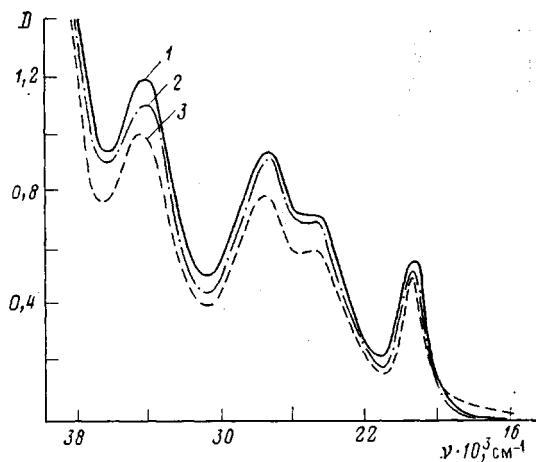


Рис. 1. Электронные спектры поглощения гексанового раствора ДДТ (1) и продуктов его взаимодействия с ДиБАХ после 30 мин (2) и 3 сут (3); [ДДТ]=0,25, [ДиБАХ]=
=0,98 ммоль/л

бавлении мономера к смеси растворов ДиБАХ и ДДТ. Опыт 17 (табл. 2) демонстрирует, что лишь добавление ТИБА к такой смеси приводит к образованию катализически активного комплекса.

Весьма важную информацию дает сопоставление результатов опытов 16 и 17, различающихся порядком смешения ДДТ и АОС; мономер вводили в последнюю очередь. Обе системы обладают одинаковой активностью, а полученные полимеры имеют близкие значения $[\eta]$ и содержания отдельных типов звеньев. Учитывая, что структура ПБ весьма чувствительна даже к небольшим изменениям в составе катализически активных центров [4], можно полагать, что в опытах 16 и 17 работают центры одинаковой природы.

Очевидно, инертность ДиБАХ в процессах полимеризации бутадиена может объясняться либо отсутствием восстановления ДДТ под действием монохлорида, либо образованием восстановленных титановых соединений (или комплексов), неактивных в полимеризации.

Полученные нами ранее данные [5] дают основания полагать, что в состав активных центров, обеспечивающих полимеризацию бутадиена, входят ионы Ti^{3+} . В соответствии с этим роль ДиБАХ можно рассматривать прежде всего с точки зрения его восстанавливющей способности по отношению к ДДТ.

Восстановление ДДТ под действием АОС изучали методом электронной спектроскопии. Опыты с использованием ДДТ, не содержащего свободного иода, проводили в растворе гексана. Добавление ДиБАХ к исходному раствору ДДТ первоначально приводит лишь к некоторому снижению интенсивности полос поглощения за счет разбавления (рис. 1). При выдержке системы в течение 3 сут падение интенсивности уже более заметно. Уменьшение оптической плотности сопровождается образованием темно-коричневого осадка соединения трехвалентного титана. Для его отделения раствор фильтровали через слой стекловаты, однако полностью освободиться от осадка не удалось, что отразилось в появлении в спектре длинноволнового «хвоста» в области 600–800 нм за счет рассеяния света. Каких-либо новых полос, соответствующих восстановленным соединениям титана, в спектре не обнаружено. В целом эти данные свидетельствуют о том, что взаимодействие ДиБАХ с ДДТ приводит к медленному восстановлению соединения титана.

При использовании в качестве восстановителя ТИБА вместо ДиБАХ ($Al:Ti \geq 3$) наблюдали очень быстрое изменение окраски раствора от оранжевой до светло-коричневой, сопровождающееся помутнением, а за-

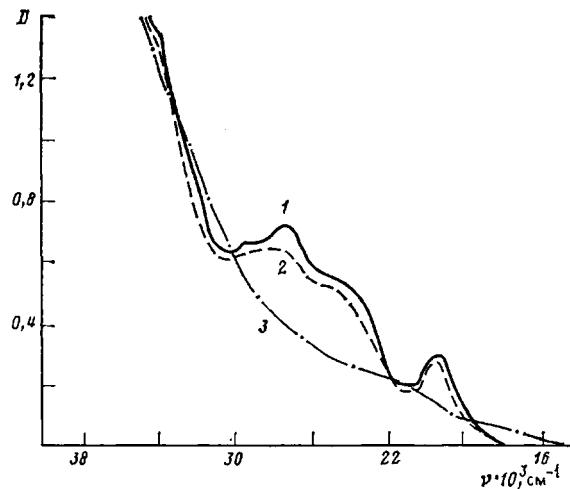
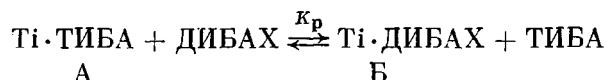


Рис. 2. Электронные спектры поглощения продуктов взаимодействия ДДТ с ДиБАХ (1, 2) и ТИБА (3) в гексановом растворе бутадиена. Продолжительность реакций 3 (1, 3) и 60 мин (2); [ДДТ]=0,25, [ДиБАХ]=[ТИБА]=0,75, [М]==0,8 ммоль/л

тем выпадением коричневого осадка. Указанное явление свидетельствует об очень быстром восстановлении ДДТ под действием ТИБА.

Для подтверждения применимости результатов, полученных на модельной системе, к процессам, происходящим в системах с участием мономера, регистрировали изменение спектра гексанового раствора ДДТ при добавлении ДиБАХ или ТИБА. Через 1 ч после ввода ДиБАХ интенсивность поглощения падает уже весьма заметно (рис. 2). В частности, оптическая плотность полосы 365 нм уменьшилась на ~10%. Очевидно, наличие мономера способствует более быстрому восстановлению титана под действием ДиБАХ. Тем не менее, как показано в табл. 2, полимеризация бутадиена в этих условиях не идет. Последующее введение ТИБА резко изменяет вид спектра, что указывает на протекание быстрого восстановления, сопровождающегося образованием полимера.

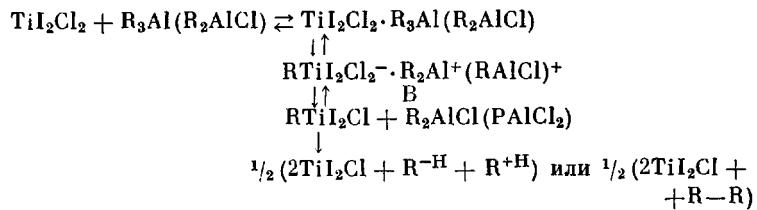
Полученные результаты показали, что ДиБАХ является значительно более слабым восстановителем по отношению к ДДТ по сравнению с ТИБА. Кроме того, даже образующиеся под действием ДиБАХ соединения трехвалентного титана неактивны в полимеризации бутадиена. Влияние добавления ДиБАХ к активной в отношении полимеризации бутадиена системе ДДТ – ТИБА проявляется лишь при больших соотношениях ДиБАХ : ТИБА (табл. 1, опыты 10, 11). Можно полагать, что в активный центр А, обеспечивающий образование *цис*-1,4-полибутадиена, ТИБА входит в качестве лиганда. В присутствии ДиБАХ возможно образование центров типа Б, в которых лигантом является ДиБАХ. Равновесие между двумя типами центров можно представить схемой



Значение K_p , видимо, невелико, поэтому при сопоставимых концентрациях ТИБА и ДиБАХ равновесие в основном смешено влево. Лишь значительный избыток ДиБАХ приводит к существенному возрастанию доли центров Б, неактивных в полимеризации, но, возможно, обеспечивающих протекание процессов анти-син-изомеризации и ограничения роста полимерных молекул.

На основании полученных результатов можно предложить следующий механизм восстановления ДДТ под действием АОС, учитывающий обра-

зование ионных интермедиатов типа В:



Более высокая стабильность интермедиата В, образующегося при использовании в качестве алкилирующего агента R_3Al вместо R_2AlX , обусловлена электронодонорным характером двух алкильных заместителей у атома алюминия в катионном фрагменте ионной пары, тогда как при алкилировании монохлоридом один из заместителей в катионном фрагменте представляет собой электронотягивающий атом галоида,destabilizирующий катионный фрагмент. Подтверждением предложенного механизма могут служить результаты, свидетельствующие, что при электролизе подобной системы TiCl_4 – ТИБА в гептане титансодержащий фрагмент обнаружен в анодном пространстве, указывая на образование ионной пары с вероятной структурой $(\text{RTiCl}_4)^-(\text{R}_2\text{Al})^+$ [6].

Из полученных данных следует, что ДИБАХ может восстанавливать ДДТ, хотя и с невысокой скоростью, однако такая система не вызывает инициирования полимеризации бутадиена. Можно полагать, что необходимость избытка ТИБА в каталитически активной системе ТИБА – ДДТ связана с тем, что ТИБА выполняет роль активирующего лиганда в активном центре. ДИБАХ, образующийся в результате восстановления ДДТ под действием ТИБА, не оказывает какого-либо существенного влияния на процесс полимеризации в указанных условиях.

Схема, объясняющая различие восстанавливающей способности триалкилалюминия и диалкилалюминийхлорида, может быть включена в механизм, предложенный в работе [2], поскольку в обоих случаях лимитирующей стадией, вероятно, является образование интермедиата типа В.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rodrigeus L.* // Tetrahedron Letters. 1959. № 17. Р. 7.
2. Бреслер Л. С., Иванова В. П., Кисин К. В. // Пром-сть ССР. 1981. № 2. С. 3.
3. Терганова М. В., Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Лузина Н. Н., Бырихин В. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 6. С. 473.
4. Natta G. // Gazz. Chim. Ital. 1959. V. 84. № 6. Р. 761.
5. Варламова И. Ф., Мурачев В. Б., Терганова М. В., Бырихин В. С., Праведников А. Н. // Химия и технология органических производств. Т. 8. М., 1978. С. 51.
6. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М., 1976. С. 50.

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

Поступила в редакцию
20.VIII.1985

THE ROLE OF DIALKYLALUMINIUM CHLORIDE IN POLYMERIZATION OF BUTADIENE-1,3 UNDER THE ACTION OF TITANIUM CATALYTIC SYSTEM OF THE ZIEGLER TYPE

Murachev V. B., Terganova M. V., Shashkina Ye. F.,
Ustenko M. Yu., Byrikhin V. S., Праведников А. Н.

Summary

The regularities of polymerization of butadiene-1,3 under the action of the diiododichlorotitanium – triisobutylaluminum catalytic system in the presence of various amounts of diisobutylaluminium chloride and microstructure of the formed polymer have been studied. The mechanism of reduction of diiododichlorotitanium is proposed assuming the formation of the intermediate product of the ionic pair type.