

УДК 541.64:547 (313.2+315.2)

**ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ПРОПИЛЕНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ ТРИБЕНЗИЛТИТАН**

Смирнова Л. В., Яценко Л. А., Болдырев А. Г.,
Венедиктова Н. А., Кропачева Е. Н.

Изучена сополимеризация бутадиена и пропилена под влиянием катализитических систем, содержащих $(C_6H_5CH_2)_3Ti$ и алкилалюминийгалогениды или соединения Ti^{4+} , а также их спектры ЭПР. В зависимости от природы компонентов каталитической системы и условий формирования катализитического комплекса образуются сополимеры с чередующимися последовательностями $(C_4H_6-C_3H_6)_n$, содержащие эквимольные количества бутадиена и пропилена или избыток одного из мономеров. Установлена взаимосвязь между характером спектров ЭПР и направлением процесса сополимеризации.

Настоящая работа проведена с целью выяснения состава комплексов индивидуальных соединений Ti^{3+} , инициирующих чередующуюся сополимеризацию бутадиена и пропилена. Полимеризацию проводили с использованием катализитических систем на основе $(C_6H_5CH_2)_3Ti$ и алкилалюминийгалогенидов — (*изо*- $C_4H_9)_2AlCl$, (*изо*- $C_4H_9)_{1,5}AlCl_{1,5}$, *изо*- $C_4H_9AlCl_2$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$, а также соединений Ti^{4+} — $(CH_3)_3SiCH_2TiCl_3$, $C_3H_5TiCl_3$, $TiCl_4$. Взаимодействие компонентов систем изучали методом ЭПР-спектроскопии. В результате лигандного обмена в исследованных катализитических системах могут возникать индивидуальные бензилхлорпропизводные Ti^{4+} , ЭПР-спектры которых в литературе не описаны, поэтому предварительно нами синтезированы $(C_6H_5CH_2)_2TiCl$ и $C_6H_5CH_2TiCl_2$.

Исследования проводили в общепринятых для работы с металлоорганическими соединениями условиях по методикам, приведенным в работе [1]. $(C_6H_5CH_2)_3Ti$, $(C_6H_5CH_2)_3Ti$ и $(C_6H_5CH_2)_{3-n}TiCl_n$ ($n=1, 2$) синтезировали методами [2–4] соответственно. $C_3H_5TiCl_3$ получали как в работе [5], исключая стадию выделения конечного продукта в виде комплекса с дипиридилом. Изучали также $(CH_3)_3SiCH_2\cdot TiCl_3$ и $[(CH_3)_3SiCH_2]_2Ti^+$. Спектры ЭПР регистрировали на приборе «РЭ-1307» по методике [6].

Судя по составу продуктов (табл. 1), при взаимодействии $(C_6H_5CH_2)_3Ti$ с хлористым водородом в зависимости от соотношения исходных компонентов образуются моно- или дихлорид трибензилтитана (табл. 1).

Таблица 1

Результаты анализа продуктов взаимодействия трибензилтитана с хлористым водородом в толуоле при $HCl : (C_6H_5CH_2)_3Ti = 1$ и 2

Общее содержание Ti , моль/л	Количество Ti^{3+}	Количество Ti^{4+}	Содержание Cl , г-экв/л	Количество связей $Ti-C$ на 1 моль $R_3 - nTiCl_n$
	моль/л	моль/л		
0,053	0,051	0	0,049	2,09
0,050	0,052	0	0,104	0,96

¹ Авторы выражают благодарность Л. И. Вышинской и С. Я. Тимошенко за предоставленные образцы.

Таблица 2

Состав продуктов сополимеризации бутадиена и пропилена, полученных в присутствии катализитических систем $(C_6H_5CH_2)_3Ti - R_{3-n}AlCl_n$
 $([C_6H_5CH_2]_3Ti) = 0,007$; $[C_4H_6] = 0,9$ и $[C_3H_6] = 3,6$ моль/л)

Опыт, №	Катализитическая система	Мольное соотношение Al : Ti	Температура формирования, °C	Продолжительность формирования, ч	Температура полимеризации, °C	Продолжительность полимеризации, ч	Выход, вес. %	Микроструктура по данным ИК-спектроскопии, мол. % звеньев				Состав продукта сополимеризации по данным ПМР, мол. %		
								1,2-	trans-1,4-	cis-1,4-	винилиденовые	$-(-C_4-C_3-)_n-$	$-(-C_4-)_n-$	$-(-C_3-)_n-$
1	I	1	-78	-	-15	87	8	57	9	34	0	-	-	-
2	I	2	-78	-	-15	90	11	2	88	10	0	96	2	2
3	I	2	-78	-	0	48	85	53	23	24	0	26	66	14
4	II	1	-15	3	-15	66	9	62	14	24	0	38	49	13
5	II	2	-78	-	-15	48	4	3	75	22	0	88	4	12
6	II	2	-15	1	-15	64	7	4	83	13	0	96	4	0
7	II	2	-15	17	-15	42	17	3	80	16	1	98	2	0
8	II	2	-15	67	-15	45	10	3	82	14	1	96	4	0
9	II	2	-78	-	0	48	42	12	65	23	0	84	9	7
10	II *	2	-15	20	-15	55	27	3	80	16	1	96	4	0
11	III	1	-78	-	-15	69	36	64	18	18	0	-	-	-
12	III	2	-78	-	-15	111	14	5	92	3	0	94	2	4
13	III	2	-78	-	0	12 сут	10	7	61	32	0	46	4	50
14	III	2	-78	-	20	12 сут	100 **	5	68	27	0	36	3	61
15	$(C_6H_5CH_2)_3Ti - (C_2H_5)_2AlCl$	2	-78	-	0	45	18	36	55	9	0	78	15	7
16	$(C_6H_5CH_2)_3Ti - (C_2H_5)_2AlCl$	4	-78	-	-15	120	5	5	74	21	0	70	8	22
17	$(C_6H_5CH_2)_3Ti - (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$	2	-78	-	-15	168	15	4	79	16	1	70	8	22

* Фильтрат, $[Ti] = 0,01$ моль/л.

** 54% нерастворимого полипропилена.

Примечание. В опытах 1—3, 5, 9, 11—17 мономеры вводили непосредственно после смешивания компонентов при -78° .

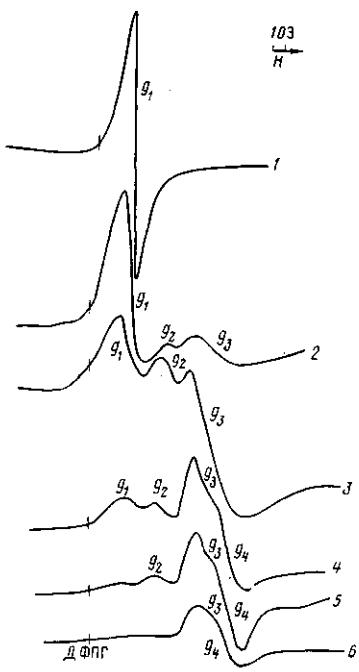


Рис. 1

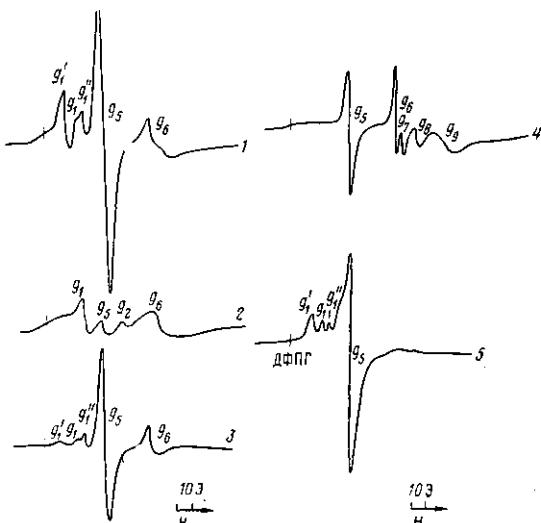


Рис. 2

Рис. 1. ЭПР-спектры трибензилтитана (1) и продуктов его взаимодействия с хлористым водородом при $\text{HCl} : (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti} = 0,3$ (2); 1 (3); 1,5 (4); 2 (5) и 4 (6); растворитель толуол, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}] = 0,03 - 0,05$ моль/л, продолжительность взаимодействия 1,5 ч при $- (30 - 35)$; температура регистрации спектров -30° . Здесь и на рис. 2, 3 ДФПГ — дифенилпикрилгидразин

Рис. 2. ЭПР-спектры каталитических систем на основе трибензилтитана и $\text{R}_{3-n}\text{AlCl}_n$. $\text{R}_{3-n}\text{AlCl}_n = (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}_n$ ($\text{Al} : \text{Ti} = 2$) (1); $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ ($\text{Al} : \text{Ti} = 1$) (2); $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ ($\text{Al} : \text{Ti} = 2$) (3); $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)\text{AlCl}_2$ ($\text{Al} : \text{Ti} = 2$) (4); $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ($\text{Al} : \text{Ti} = 2$) (5); 1—4 — продолжительность взаимодействия компонентов ~ 15 ч при -15° ; $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}] = 0,02$ моль/л, температура регистрации спектров -15°

Однако, как следует из спектров ЭПР (рис. 1), продукты реакции представляют собой смесь нескольких соединений $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_{3-n}\text{TiCl}_n$ ($n = 0 - 3$). Сигнал исходного трибензилтитана имеет $g_1 = 1,986$ [7—9]. ЭПР-спектры продуктов взаимодействия $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}$ с HCl при соотношении $\text{Cl} : \text{Ti} = 0,3$ и 1 состоят из трех широких линий с $g_1 = 1,986$, $g_2 = 1,965$ и $g_3 = 1,945$. При изменении температуры от -78 до -30° ($\text{Cl} : \text{Ti} = 1$) положение линий спектра в магнитном поле сохраняется, а соотношение интегральных интенсивностей меняется. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый спектр ЭПР представляет собой не один сигнал сложной структуры, а состоит из трех независимых компонент. Положение сигналов g_2 и g_3 в магнитном поле и характер их изменения с изменением отношения $\text{HCl} : (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}$ от 0,3 до 4 позволяет отнести их к моно- и дихлориду соответственно, сигнал с $g_4 = 1,937$ отнесен к TiCl_3 [10].

В присутствии каталитической системы $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti} - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{-AlCl}$ (I) ($\text{Al} : \text{Ti} = 1$) и смеси C_4H_6 и C_3H_6 образуется главным образом полибутадиен, содержащий следы пропиленовых звеньев. Содержание 1,2-звеньев составляет 57% (табл. 2, опыт 1), в то время как в отсутствие пропилена образуется полибутадиен, содержащий 38% 1,2-звеньев, 22% транс-1,4-звеньев и 40% цис-1,4-звеньев [4]. При соотношении $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl} : (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti} = 2$ возрастает относительная реакционноспособность пропилена и образуются диады $(\text{C}_4\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_6)_n$ (табл. 2, опыт 2). В спектре ЭПР (рис. 2) продуктов взаимодействия компонентов изучаемой системы при соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 2$ кроме известных сигналов, характерных для $\text{R}_3\text{Ti}(g_1, g_1', g_1'')$, появляются новые сигналы с $g_5 = 1,974$ и $g_6 = 1,952$. Общая концентрация частиц относительно исходной концентрации трибензилтитана в растворе составляет $\sim 10\%$.

Изучение сополимеризации бутадиена и пропилена под действием катализитической системы $(C_6H_5CH_2)_3Ti - (изо-C_4H_9)_{1,5}AlCl_{1,5}$ (II) показало, что в отличие от системы I при соотношении компонентов, равном единице, образуются и чередующиеся последовательности $(C_4H_6 - C_3H_6)_n$ (табл. 2, опыт 4). В ЭПР-спектре данной катализитической системы в этих условиях появляется сигнал с $g_s=1,974$. Сигнал с $g_s=1,986$, соответствующий $(C_6H_5CH_2)_3Ti$ имеет интенсивность, в ~3 раза большую, чем сигнал с $g_s=1,974$ (рис. 2, спектр 2). При увеличении соотношения $(изо-C_4H_9)_{1,5} \cdot AlCl_{1,5} : (C_6H_5CH_2)_3Ti$ до двух селективность системы в процессе образования диад $(C_4H_6 - C_3H_6)_n$ резко увеличивается (табл. 2, опыт 5). Следует отметить, что при повышении температуры до -15° в сополимере увеличивается содержание диад до 96% (табл. 2, опыт 6). При этом в ЭПР-спектре основным сигналом является сигнал с $g_s=1,974$ (рис. 2, спектр 3). Количество частиц, обладающих сигналом ЭПР, составляет ~5% от исходной концентрации $(C_6H_5CH_2)_3Ti$. В области трехалкильных производных титана наблюдаются слабые сигналы (3% от интенсивности сигнала с $g_s=1,974$). При взаимодействии компонентов системы во времени уменьшается интенсивность сигнала с g_s и возрастает интенсивность сигнала с g_e . Увеличение продолжительности взаимодействия компонентов катализитической системы от 1 до 67 ч при -15° практически не влияет на содержание диад бутадиен – пропилен (табл. 2, опыты 6–8). В изученной системе в процессе взаимодействия компонентов образуется осадок, неактивный при полимеризации, содержание Ti в осадке составляет ~4% от исходного (табл. 2, опыт 10).

При проведении сополимеризации бутадиена и пропилена под действием катализитической системы $(C_6H_5CH_2)_3Ti - изо-C_4H_9AlCl_2$ (III) ($Al : Ti = 1$), как и в случае системы I, был получен продукт, содержащий следы пропиленовых звеньев и большое количество 1,2-звеньев бутадиена (табл. 2, опыт 11). Повышение отношения $Al : Ti$ до 2 превращает исследуемую систему в высокоселективную в процессе чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом (табл. 2, опыт 12). В ЭПР-спектре после взаимодействия $(C_6H_5CH_2)_3Ti$ и $изо-C_4H_9AlCl_2$ при -15° практически отсутствуют сигналы трехалкильных производных титана, преобладают сигналы с g_s и g_e и появляется серия сигналов с $g = 1,93 - 1,94$, характерных, как известно, для $TiCl_3$ (рис. 2, спектр 4). Увеличение температуры сополимеризации до 0 и 20° приводит к повышению содержания пропиленовых звеньев (табл. 2, опыты 13, 14). Изучение методом ЭПР-спектроскопии взаимодействия катализитических систем II и III со смесью бутадиена и пропилена показало, что сигнал с $g_s=1,974$ в спектрах исчезает и возникает новый широкий сигнал, интенсивность которого растет во времени, с $g_s'=1,983$, отнесенный в соответствии с данными работы [11] к производным Ti^{3+} , содержащим π -кетильный лиганд.

Катализитические системы, полученные при использовании этильных алюминийорганических производных, как и в случае изобутильных производных, селективны в процессе чередующейся сополимеризации C_4H_6 и C_3H_6 (табл. 2, опыты 15–17). ЭПР-спектр системы $(C_6H_5CH_2)_3Ti - (C_2H_5)_2AlCl$ подобен спектру системы I (рис. 2, спектр 5). Взаимодействие компонентов систем I, II и III с различной скоростью ($I > II > III$) приводит к образованию комплексов, соответствующих основным сигналам в спектрах ЭПР с $g_s=1,974$ и $g_e=1,952$. Указанные системы обладают практически одинаковой высокой селективностью, содержание диад составляет 94–98%. На примере $(изо-C_4H_9)_{1,5}AlCl_{1,5}$ установлено, что увеличение соотношения $Al : Ti$ от 1 до 2 приводит к росту относительной интенсивности сигнала с g_s в спектре ЭПР. Нами было показано, что при $Al : Ti = 1$ взаимодействие компонентов системы II протекает очень медленно, и в отличие от $Al : Ti = 2$ при -50 и -30° в спектре ЭПР сохраняется сигнал исходного трибензилтитана.

Сополимеризация бутадиена и пропилена была изучена также в присутствии систем, не содержащих алюминийорганических производных. Катализически активной в процессе чередующейся сополимеризации ока-

Таблица 3

Состав продуктов сополимеризации бутадиена и пропилена, полученных под влиянием соединений титана (III) и (IV)
 $[R_nTi] = 0,007$; $[C_4H_6] = 0,9$ и $[C_3H_6] = 3,6$ моль/л)

Опыт, №	Каталитическая система	Соотношение компонентов	Температура полимеризации, °C	Продолжительность полимеризации, ч	Выход, вес. %	Микроструктура по данным ИК-спектроскопии, мол. % звеньев				Состав продукта сополимеризации по данным ПМР, мол. %		
						1,2-	транс-1,4-	цикло-1,4-	винилидевые	$\text{--}(-\text{C}_4-\text{C}_3-\text{)}_n\text{--}$	$\text{--}(-\text{C}_4-\text{)}_n\text{--}$	$\text{--}(-\text{C}_3-\text{)}_n\text{--}$
1	IV	1 : 1	-15	45	8	4	48	48	0	62	22	16
2	IV	1 : 1,5	-15	66	20	9	81	9	1	72	24	4
3	IV	1 : 2	-15	68	34	3	32	64	1	52	37	11
4	Осадок IV	1 : 2	-15	66	46	5	59	32	4	0	16	84
5	$(C_6H_5CH_2)_4Ti - TiCl_4$	1 : 1	-15	63	4	8	60	26	6	82	18	0
6	$(C_6H_5CH_2)_3Ti - (CH_3)_3SiCH_2TiCl_3$	1 : 1	0	45	12	13	28	59	0	50	42	8
7	$(C_6H_5CH_2)_3Ti - C_3H_5TiCl_3$	1 : 1	20	75	26	49	32	19	0	44	56	0
8	$[(CH_3)_3SiCH_2]_3Ti - HCl$	1 : 1	20	2 мес.	30	14	56	26	1	72	12	16
9	$[(CH_3)_3SiCH_2]_3Ti - HCl$	1 : 2	20	2 мес.	59	7	68	22	3	32	8	60
10	$(C_6H_5CH_2)_4Ti - HCl$	1 : 1	20	21	27	25	41	34	0	73	14	13

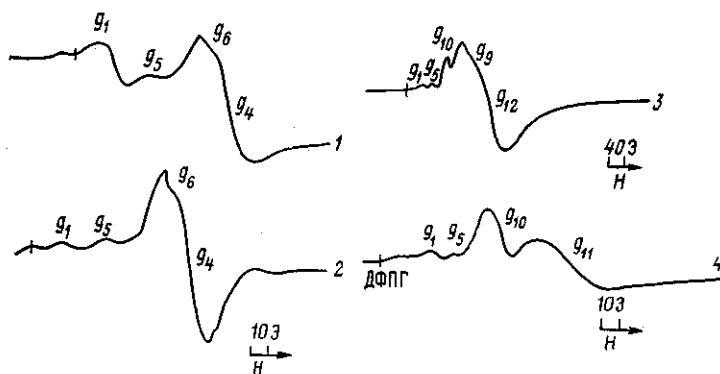


Рис. 3. ЭПР-спектры катализитических систем на основе производных титана $(C_6H_5CH_2)_3Ti - TiCl_4$ ($Ti^{4+} : Ti^{3+} = 1$) (1); $(Ti^{4+} : Ti^{3+} = 1,5)$ (2); $[(C_6H_5CH_2)_3Ti] = 0,04$ моль/л, -15° ; $(C_6H_5CH_2)_4Ti - TiCl_4$ (1:1) (3), -78° ; $(C_6H_5CH_2)_4Ti - HCl$ ($Cl : Ti = 1$) (4), -15° ; $[(C_6H_5CH_2)_4Ti] = 0,04$ моль/л

заялась система $(C_6H_5CH_2)_3Ti - TiCl_4$ (IV) при соотношении компонентов $Ti^{4+} : Ti^{3+} = 1; 1,5; 2$ (табл. 3, опыты 1–3). Система IV гетерогенна, общее содержание титана в осадке (при $Ti^{4+} : Ti^{3+} = 2$), определенное трилонометрическим методом, составляет 95%, а соотношение $Cl : Ti = 3$. Мелкодисперсный осадок вызывает в основном полимеризацию пропилена (табл. 3, опыт 4). В ЭПР-спектре системы IV наряду с другими сигналами был обнаружен сигнал с $g_5 = 1,974$ (рис. 3); общая концентрация сигналящих частиц составляет 1% от исходной концентрации $(C_6H_5CH_2)_3 \times Ti$.

Высокой селективностью при образовании чередующихся последовательностей бутадиена и пропилена обладает система $(C_6H_5CH_2)_4Ti - TiCl_4$, однако ее активность мала (табл. 3, опыт 5) и обусловлена, вероятно, образованием в процессе распада $(C_6H_5CH_2)_4Ti$ трибензилтитана, который далее взаимодействует с имеющимися в смеси хлорпроизводными Ti^{4+} . В ЭПР-спектре данной системы зарегистрирован слабый сигнал с $g_5 = 1,974$ (рис. 3).

В качестве компонентов катализитических систем были использованы также $(CH_3)_3SiCH_2TiCl_3$ и $C_3H_5TiCl_3$ (табл. 3, опыты 6, 7), неактивные в индивидуальном состоянии в сополимеризации бутадиена и пропилена в исследованных условиях. Образование диад $(C_4H_6 - C_3H_6)_n$ наблюдается при сополимеризации под действием систем с сухим газообразным хлористым водородом: $[(CH_3)_3SiCH_2]_3Ti - HCl$ (1:1 и 1:2) и $(C_6H_5CH_2)_4Ti - HCl$ (1:1) (табл. 3, опыты 8–10). ЭПР-спектр системы $(C_6H_5CH_2)_4Ti - HCl$ (1:1), содержащий слабый сигнал с $g_5 = 1,974$, приведен на рис. 3. Продукт сополимеризации, полученный под влиянием системы $(C_6H_5CH_2)_4Ti - HCl$ (1:2), содержит 70% бутадиеновых звеньев и 30% пропиленовых диады $(C_4H_6 - C_3H_6)_n$ отсутствуют.

Независимость селективности систем I, II и III от природы алюминийорганического соединения (табл. 2, опыты 2, 8, 12) и наличие в ЭПР-спектрах перечисленных систем и систем, не содержащих алюминийорганических производных, сигнала с $g_5 = 1,974$, исчезающего при введении сомономеров, позволяет высказать предположение, что активные центры чередующейся сополимеризации C_4H_6 и C_3H_6 представляют собой ассоциаты нескольких соединений $R_{3-n}TiCl_n$, либо соединений титана различной степени окисления (Ti^{3+} и Ti^{4+}).

ЛИТЕРАТУРА

1. Венедиктова Н. А., Кропачева Е. Н., Смирнова Л. В., Вышинская Л. И., Тимошенко С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 977.
2. Zucchini U., Albizzati E., Giannini U. // J. Organomet. Chem. 1971. V. 26. № 3. P. 357.
3. Dolgoplosk B. A., Tinjakova E. I., Guzman I. Sh., Afionogenova L. L. // J. Organomet. Chem. 1983. V. 244. № 2. P. 137.

4. Tinjakova E. I., Afinogenova L. L., Guzman I. Sh., Dolgoplosk B. A. // Intern. Symp. Macromolec. V. 2. Italy, 1980. P. 75.
5. Thiele K.-H., Jacob K. // Z. anorgan. und allgem. Chem. 1968. B. 356. № 3/4. S. 195.
6. Яценко Л. А., Болдырев А. Г., Жучихина И. Г., Кропачева Е. Н. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 5. С. 1353.
7. Thiele K.-H., Schäfer W. // Z. anorgan. und allgem. Chem. 1970. B. 379. № 1. S. 63.
8. Нестеров Г. А., Захаров Г. А., Максимов Н. Г., Дудченко В. К., Гольштейн С. Б., Гузман И. Ш., Ермаков Ю. И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 808.
9. Смирнова Л. В., Венедиктова Н. А., Кропачева Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1676.
10. Ono J., Keii T. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. № 10. P. 2441.
11. Hirai H., Hiraki K., Noguchi J., Inone T., Makishima S. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 9. P. 2393.

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

Поступила в редакцию
22.XII.1987

**COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE AND PROPYLENE
UNDER THE ACTION OF CATALYTIC SYSTEMS
CONTAINING TRIBENZYL TITANIUM**

Smirnova L. V., Yatsenko L. A., Boldyrev A. G.,
Venediktova N. A., Kropacheva Ye. N.

Summary

Copolymerization of butadiene and propylene under the action of catalytic systems containing $(C_6H_5CH_2)_3Ti$ and alkylaluminium halides or Ti^{4+} compounds and ESR spectra of products have been studied. Depending on the nature of catalytic system components and on conditions of the catalytic complex formation copolymers containing the alternating $(C_4H_6-C_3H_6)_n$ sequences are formed either with equimolar butadiene and propylene amounts or with excess of one of the monomers. The correlation between the character of ESR spectra and direction of copolymerization is shown.