

И. Ш. ГУЗМАН, О. К. ШАРАЕВ, Е. И. ТИНЯКОВА,
академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА И ДРУГИХ МОНОМЕРОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ БЕНЗИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИТАНА**

Роль циглеровских титансодержащих систем в стереоспецифическом катализе велика, поэтому использование титаноорганических соединений для инициирования полимеризации бутадиена представляет большой интерес. Тетрабензилтитан, синтезированный из пиридината четыреххлористого титана и бензилмагнийхлорида в среде диэтилового эфира, достаточно устойчивое соединение при обычных температурах (1). В работе (2) была показана принципиальная возможность полимеризации бутадиена под влиянием тетрабензилтитана.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования полимеризации бутадиена и других мономеров под влиянием бензильных производных титана. Тетрабензилтитан, полученный по (1), перекристаллизовывался из пентана. Трибензилтитаниодид получался взаимодействием тетрабензилтитана с эквимолекулярным количеством иода в толуольном

Таблица 1

Полимеризация бутадиена в присутствии бензильных производных титана
(концентрация бутадиена 4—7 мол/л)

Растворитель	Конц. катализатора мол. % к C_6H_6	Т-ра полимеризации, °С	Продолжит. полимеризации, час	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		
					1,2-	1,4-цис	1,4-транс
$Ti(CH_2C_6H_5)_4$							
Пентан	0,20	23	6	10,5	57,0	27,0	16,0
	0,20	23	6	10,0	60,5	20,5	19,0
	0,33	50	3	31,5	63,0	19,5	17,5
Толуол	0,33	51	3	40,0	59,0	26,0	15,0
	0,20	50	6	43,0	56,0	18,0	26,0
	0,20	50	4,5	36,7	58,5	24,0	17,5
$Ti(CH_2C_6H_5)_3I$							
Толуол	0,40	22	5,5	90,0	3,5	95	1,5
	0,08	40	2,5	30,0	2	96,5	1,5

растворе. Процесс полимеризации проводили в растворе пентана или ароматических углеводородов.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие микроструктуру полибутадиена. Полимер, образующийся под влиянием тетрабензилтитана, содержит около 60% 1,2-звеньев и примерно равные количества 1,4-цис- и 1,4-транс-звеньев. Температура стеклования полимера равна $-60^\circ C$.

Стереоспецифичность действия тетрабензилтитана резко меняется при замене одной бензильной группы на атом галогена. Полибутадиен, образующийся в присутствии трибензилтитаниодида, построен преимущественно из 1,4-цис-звеньев, а содержание 1,2-звеньев снижается до 2—4% (см. табл. 1).

Тетрабензилтитан вызывает также полимеризацию акрилонитрила и метилметакрилата. Температура размягчения полиметилметакрилата, определенная на приборе Лауркина, оказалась равной $+70^\circ$.

Для выяснения природы активного центра, ведущего полимеризацию бутадиена под влиянием тетрабензилтитана, в ходе процесса была изучена кинетика расхода бензильных групп. Расход их характеризовался по убыли количества толуола, определявшегося после разложения реакционной смеси на разных глубинах полимеризации. Разложение проводили обескислороженным водным раствором серной кислоты в атмосфере аргона. Выделяющийся при этом толуол определяли хроматографически по методу внутреннего стандарта (хроматограф ЛХМ-7А, двухметровая колонка, заполненная сферохромом, пропитанным апиезоном-Л). В качестве внутреннего стандарта использовался *n*-декан. Процесс полимеризации проводился в *o*-ксилоле при 50°С.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, показывают, что выход толуола резко падает на начальной стадии процесса, достигая 75% от теории при глубине полимеризации 10—15%, и остается практически на том же уровне при дальнейшем увеличении глубины полимеризации. Отсюда следует, что каталитический комплекс, ведущий процесс полимеризации, содержит три бензильные группы и одну растущую полибутадиеновую цепь

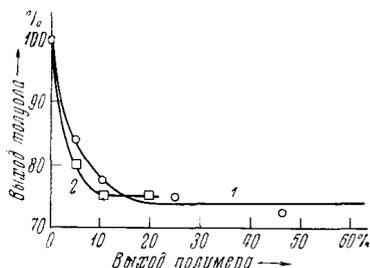
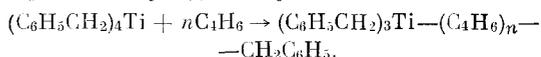


Рис. 1. Расход бензильных групп в процессе полимеризации бутадиена в присутствии тетрабензилтитана. Температура 50°С; растворитель *o*-ксилол, $[C_4H_6] = 3$ мол/л; $[R_3Ti] = 0,0075$ (1) и 0,005 мол/л (2)

Отсутствие сигнала э.п.р. * на разных стадиях полимеризации указывает на то, что реакционный центр не содержит $Ti(III)$. Наличие у титана трех бензильных групп при глубоких конверсиях мономера показывает, что в изученных условиях реакция роста в основном протекает по σ -связи Ti —полимерная цепь. Вследствие медленно протекающей реакции инициирования, кинетические кривые характеризуются наличием индукционного периода и постепенным возрастанием скорости полимеризации во времени.

На основании изложенного можно заключить, что полимеризация под влиянием тетрабензилтитана протекает по поляризованной σ -связи углерод—металл аналогично тому, как это имеет место в случае координационно-анионной полимеризации под влиянием RLi и ряда других металлоорганических соединений. Однако в отличие от систем последнего типа, в которых высокое содержание 1,2-звеньев достигается только в сильно сольватирующих средах, в случае тетрабензилтитана образование 1,2-звеньев связано с координационным механизмом полимеризации. Это положение подтверждается значением констант сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием данной системы (3).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. S. Voustanu, K. Bernauer, A. Jacot-Guillarmod, *Helv. chim. acta*, **50**, 1305 (1967). ² И. Ш. Гузман, О. К. Шараев и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 3, 661 (1971). ³ Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгопосок, *ДАН*, **202**, № 5 (1972).

* Авторы выражают благодарность за снятие спектров э.п.р. Г. П. Карпачевой.