

УДК 542.952.693:543.422.25

ХИМИЯ

Ю. Б. МОНАКОВ, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ,
А. М. ИВАНОВА, А. А. ПОЗДЕЕВА, Е. Е. ЗАЕВ,
Ю. Г. ГРЕЧИШНИКОВ, Г. С. ИГОШКИНА, М. С. МИФТАХОВ

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРТОТИТАНАТА
НА ИОННО-КООРДИНАЦИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
БУТАДИЕНА**

Растворимые каталитические системы циглеровского типа, содержащие алкоксильные производные титана и алюминийорганические соединения, в последнее время вновь привлекают внимание исследователей⁽¹⁻⁴⁾. В нашем сообщении приводятся результаты исследования влияния длины и строения алкильного *o*-титаната на особенности полимеризации бутадиена.

Для работы использовали бутадиен полимеризационной чистоты, дополнительно переконденсированный через молекулярные сита 5А. Поли-

Таблица 1

Тетраалкоксититан	Конверсия бутадиена за 5 час., %	Содержание звеньев, %		
		1,2-	1,4-цис	1,4-транс
Ti(OCH ₃) ₄ *	36	65	23	12
Ti(OC ₃ H ₇) ₄	27	77	21	2
Ti(<i>n</i> -OC ₄ H ₉) ₄	22	75	22	3
Ti(вт.-OC ₄ H ₉) ₄	13	75	23	2
Ti(трет.-OC ₄ H ₉) ₄	9	74	25	1
Ti(<i>изо</i> -OC ₄ H ₉) ₄	10	76	23	1
Ti(<i>n</i> -OC ₅ H ₁₁) ₄	12	73	23	4
Ti(вт.-OC ₅ H ₁₁) ₄	7	74	22	4
Ti(OC ₆ H ₁₃) ₄	10	72	25	3
Ti(OC ₇ H ₁₅) ₄	11	74	25	1
Ti(OC ₈ H ₁₇) ₄	9	75	23	2
Ti(OC ₉ H ₁₉) ₄	10	73	24	3

* Повышенное содержание 1,4-транс-звеньев в полибутадиене для каталитической системы, содержащей Ti(OCH₃)₄, обусловлено, вероятно, ориентирующим действием поверхности этого нерастворимого катализатора.

меризация проводилась в ампулах при условиях, исключающих попадание в систему следов воздуха и влаги. В качестве титановой компоненты использовали тетраалкоксильные производные титана различной изомерии и длины (табл. 1). Эти соединения, полученные по методике⁽⁵⁾, представляют собой вязкие жидкости (кроме Ti(OCH₃)₄), показатели которых после осушки и вакуумной перегонки соответствовали справочным данным. В качестве сокатализатора использовали триизобутилалюминий (ТИБА). Комплекс готовился введением в толуол вначале расчетных количеств ТИБА, а затем тетраалкоксильного производного титана. Наибольшей активностью при полимеризации бутадиена обладали каталитические системы при мольном соотношении Al/Ti=8, поэтому все исследования приведены при этом соотношении компонентов. Содержание титана различной валентности в системах (как содержащих бутадиен, так и без него) опре-

деляли полярографическим методом. Э.п.р. исследования проводили аналогично (6) на приборе марки ER-9 фирмы «Zeiss Jena». Все измерения проведены при комнатной температуре.

В табл. 1 приведены результаты определения микроструктуры и выхода полимеров для исследованных систем, $[C_4H_6]=1,72$ мол/л, $[Ti(OR)_4]=9$ ммол/л.

Как видно из табл. 1, строение и длина алкоксильного радикала оказывают влияние на выход полимеров. Наибольшей каталитической активностью обладали титанаты нормального строения (содержащие наименее объемные заместители). Проведенные кинетические исследования показыва-

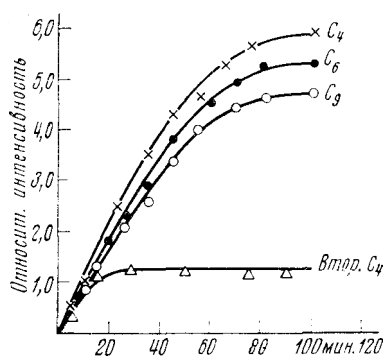


Рис. 1

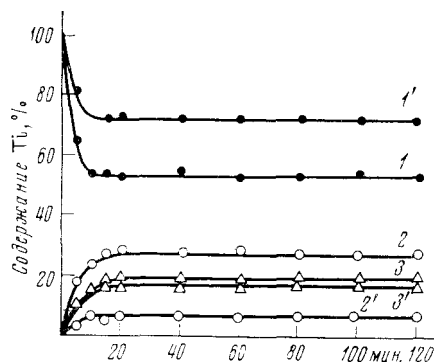


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности сигнала с $g=1,958$ от времени для различных $Ti(OR)_4$. Концентрация $Ti(OR)_4$ 9,0 ммол/л, $Al/Ti=8$

Рис. 2. Изменение различных валентных форм титана во времени для системы $Ti(OC_4H_9)_4$ - ТИБА. 1-3 без бутадиена; 1'-3' с бутадиеном; 1, 1' - $Ti(IV)$, 2, 2' - $Ti(III)$, 3, 3' - $Ti(II)$

ли, что с увеличением длины алкоксильного соединения конверсия бутадиена в единицу времени уменьшается для низших членов гомологического ряда более значительно, а затем, начиная с $Ti(OC_6H_{13})_4$, практически не зависит от длины радикала. В то же время микроструктура полибутадиена, содержащего главным образом 1,2-звенья, не меняется для алкоксититанатов различной длины и изомерии.

Нами был обнаружен сложный по форме сигнал э.п.р., подобный описанному в (2). Форма сигнала э.п.р. не зависит от длины алкоксильного радикала и его изомерии. Если согласиться с мнением (1), что форма сигнала э.п.р. отражает наличие каталитического комплекса, определяющего структуру звеньев в полимере, то становится понятным неизменность формы сигналов э.п.р. для различных алкоксильных производных титана, по-видимому, образующих комплекс одной структуры.

Форма сигнала э.п.р. для различных тетраалкоксильных производных титана не меняется во времени, что позволяет сравнивать интенсивности сигналов, пропорциональных числу парамагнитных частиц. Для сравнения мы выбрали компоненту сигнала с g -фактором 1,958, описанную в (2, 7). Было установлено, что интенсивность сигнала вначале растет во времени, а через 20-40 мин. от начала опыта достигает постоянной величины, зависящей от длины и строения органического радикала (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что при увеличении длины алкоксильного радикала концентрация парамагнитных частиц уменьшается, что свидетельствует о меньшей степени восстановления $Ti(IV)$. Известно, что большинство соединений $Ti(III)$ имеют g -фактор в пределах 1,86-2,01 (8), зависящий от природы соединения и условий эксперимента. Соединения $Ti(II)$ имеют короткое время спин-решетчатой релаксации, которое может быть обнаружено методом э.п.р. лишь при низких температурах (9). Поэтому получен-

ные спектры э.п.р. не дают представления о наличии различных валентных форм титана в каталитической системе при комнатной температуре. Мы проследили за изменением во времени содержания $Ti(IV)$, $Ti(III)$ и $Ti(II)$ полярографическим методом. Оказалось, что через 10–20 мин. от начала опыта соотношение концентрации титана различной валентности достигает своей стационарной (в течение 2–3 час.) величины, зависящей от природы радикала тетраалкоксипроизводного титана.

На рис. 2 в качестве примера приведены кривые изменения содержания титана различной валентности для каталитической системы *n*-бутил-ортотитанат — ТИБА в присутствии бутадиена и без него. Из рис. 2 видно, что доли $Ti(IV)$ и $Ti(III)$ зависят от наличия в системе мономера, в то время как содержание $Ti(II)$ остается практически постоянным.

Так, если без бутадиена содержание $Ti(IV)$, $Ti(III)$ и $Ti(II)$ в системе соответственно 54; 27 и 19%, то с мономером — 75; 7 и 18%, т. е. в присутствии бутадиена восстановление $Ti(IV)$ замедляется. Полярографические исследования подтверждают данные э.п.р. о меньшей степени восстановления титана в случае с алкоксильными радикалами большей длины. Например, для системы, содержащей $Ti(OC_9H_{19})_4$ без мономера, содержащие $Ti(IV)$, $Ti(III)$ и $Ti(II)$ равно соответственно 64; 17 и 19%. Интересно отметить, что концентрация $Ti(II)$ мало зависит от длины алкоксильного радикала.

Таким образом, строение и длина алкоксильного радикала при атоме титана определяют скорость полимеризации бутадиена, не изменяя при этом микроструктуру полимера. По-видимому, это связано с тем, что природа органического радикала оказывает влияние на кинетику образования комплекса, вследствие различной глубины восстановления титановых соединений, которая уменьшается с увеличением длины алкоксильного радикала или объема заместителя. В то же время строение этого комплекса, определяющего формирование микроструктуры полимера, вероятно, одинаково для различных производных титана.

Институт химии
Башкирского филиала
Академии наук СССР
Уфа

Поступило
5 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Hirai, K. Hiraki et al., J. Polym. Sci., A-1, v. 8, 147 (1970). ² H. Hirai, K. Hiraki et al., J. Polym. Sci., A-1, v. 8, 2393 (1970). ³ S. E. Horne, Ch. J. Carman, J. Polym. Sci., A-1, v. 9, 3039 (1971). ⁴ Л. С. Бреслер, И. Я. Поддубный и др., ДАН, т. 210, 847 (1973). ⁵ И. Сингара, В. Т. Шварцли, Х. В. Пост, Усп. хим., т. 34, 44 (1965); Р. Филд, П. Коув, Органическая химия титана, 1969. ⁶ Л. С. Бреслер, И. Я. Поддубный, И. Ю. Церетели, Высокомолек. соед., г. Б11, 151 (1969). ⁷ Т. С. Джабиев, Р. Д. Сабирова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, т. 5, 441 (1964). ⁸ Landol-Börnstein, Neue Serie Gruppe II, B. 2, Berlin, 1966, S. 4-1. ⁹ R. J. Kokes, Experimental Methods in Catalysis Research, N. Y., Ch. 11, 1968.