

УДК 541.64:542.952:542.971.547.315

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ, Ю. Б. МОНАКОВ,
Я. Х. БИЕШЕВ, И. Ф. ВАЛИТОВА, Ю. И. МУРИНОВ,
Г. А. ТОЛСТИКОВ, Ю. Е. НИКИТИН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА НА СОЕДИНЕНИЯХ ПОДГРУППЫ ЛАНТАНА

Имеются сведения (¹⁻³), что соединения подгруппы лантана могут входить в каталитические системы для координационной полимеризации. Так, например, в работе (³) было показано, что нафтенаты лантаноидов в сочетании с триалкилами алюминия и алкилалюминийгалогенидами полимеризуют изопрен. Образующийся 1,4-цис-полиизопрен обладает высокой характеристической вязкостью и низким содержанием гелевой фракции. Однако сведений о влиянии природы металла и его окружения, соотношения компонент и условий приготовления комплекса на активность и стереоспецифичность каталитических систем, содержащих соединения лантаноидов, не приводится. Данная работа восполняет этот пробел.

В работе использованы ацетилацетонаты (AcAc), стеараты (St) и соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (ДЭГФК) некоторых лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Каталитический комплекс готовили смешением толуольных растворов соединения лантаноида (Ln), триизобутилалюминия (ТИБА) и диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) и выдерживали при комнатной температуре в течение часа. Приготовленный таким образом каталитический комплекс добавляли к гептановому раствору изопрена и проводили полимеризацию при 50°C в течение 3 час. ТИБА и ДЭАХ использовали продажные, содержащие основного вещества не менее 95%. Приготовление комплекса и проведение полимеризации осуществляли в условиях, исключающих попадание в систему влаги и воздуха. Полимеризацию прекращали добавлением этанола. Микроструктуру полиизопрена определяли из данных и.к. и я.м.р. спектроскопии (⁴).

На рис. 1 приведена зависимость конверсии изопрена от соотношения ДЭАХ:LaSt₃ (при соотношении ТИБА:LnSt₃=20). Как видно из рис. 1, наибольшая каталитическая

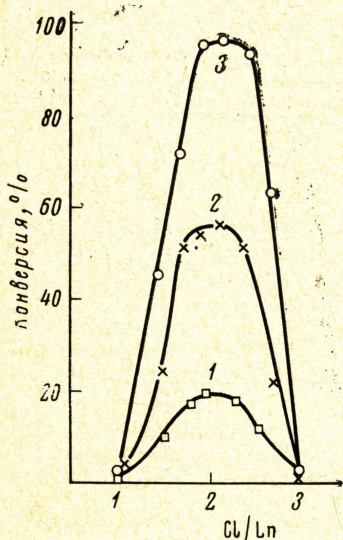


Рис. 1. Зависимость конверсии изопрена (за 3 час. при 50°C) от соотношения ДЭАХ/LnSt₃: 1 — LaSt₃; 2 — CeSt₃; 3 — NdSt₃. Соотношение ТИБА: Ln=20, концентрация изопрена — 2,5 мол/л, LnSt₃ — 3,3 ммол/л

активность наблюдается при соотношении Cl:Ln=2–2,5. На рис. 2, 1 представлены данные по влиянию соотношения ТИБА:CeSt₃ на конверсию изопрена (при соотношении ДЭАХ:CeSt₃=2,25), из которых следует, что при соотношениях ТИБА:CeSt₃, больших 20, каталитическая активность системы мало меняется, а при соотношениях, меньших 5, полимеризация не протекает. Аналогичные зависимости по влиянию соотношения

ДЭАХ:LnSt₃:ТИБА были получены и для других исследованных катионов. Следует отметить, что микроструктура полиизопрена, полученного на каталитических системах, содержащих лантаноиды, не зависит от соотношения компонент каталитического комплекса (94–95% 1,4-цис-, 1–2% 1,4-транс- и 4–5% 3,4-звеньев).

Время выдержки каталитического комплекса (рис. 2, 2) оказывает значительное влияние на каталитическую активность только в течение первых 50 мин.

Использование вместо ДЭАХ этилалюминийдихлорида (ЭАДХ) не приводит к изменению положения максимума каталитической активности,

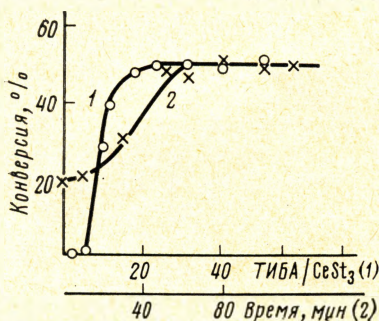


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость конверсии изопрена от соотношения ТИБА: CeSt₃ (1) и от времени выдержки комплекса (2). Соотношение ДЭАХ/CeSt₃=2, концентрация изопрена – 2,5 мол/л, ClSt₃ – 3,3 ммол/л

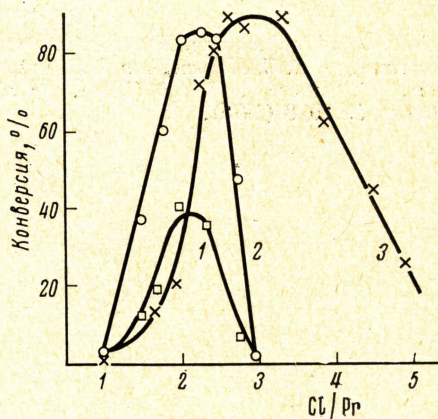
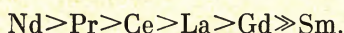


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость конверсии изопрена от соотношения ДЭАХ/Pr: 1 – Pr(AcAc)₃ · H₂O; 2 – PrSt₃; 3 – Pr (Д2ЭГФК)₃. Концентрация изопрена 2,5 мол/л, PrSt₃ – 3,3 ммол/мл

но расширяет рабочую область мольного соотношения Cl/Ln (1–4) и снижает каталитическую активность (62% конверсии для каталитической системы PrSt₃ – ЭАДХ – ТИБА вместо 86% для PrSt₃ – ДЭАХ – ТИБА при соотношении Cl/Pr=2,5). Замена гептана на толуол увеличивает конверсию изопрена (до 96%) при одновременном уменьшении (η).

Исследование влияния природы катиона на конверсию изопрена показало, что по каталитической активности исследованные соли лантаноидов можно расположить в следующий ряд:



В то время микроструктура полиизопрена в пределах ошибок определения не зависит от природы катиона. Соединения европия EuSt₃, Eu(AcAc)₃ · H₂O и Eu (Д2ЭГФК)₃ не вызывают полимеризацию изопрена, что связано с восстановлением Eu³⁺ в Eu²⁺ (³). Было установлено, что соединения лантаноидов, нерастворимые в углеводородах и поэтому плохо реагирующие с алюминийорганическими соединениями, неактивны в процессе полимеризации: изопрен не полимеризовался на таких солях лантаноидов, как LaCl₃, Ce(CH₃COO)₃ · 3H₂O, Pr₂(SO₄)₃ · H₂O и Ce(O₃S–C₆H₄–CH₃)₃. Микроструктура полиизопрена, полученного на растворимых солях лантаноидов – ацетилацетонатах, стеаратах и солях ди-2-этилгексилфосфорной кислоты – не зависит от природы аниона. Однако строение аниона оказывает большое влияние как на каталитическую активность, так и на область мольных соотношений ДЭАХ/Pr (рис. 3). Так, если для ацетил-

ацетонатов и стеаратов празеодима наблюдается одинаковая область рабочих соотношений Cl/Pr , то активности у них различны. И, наоборот, активности PrSt_3 и $\text{Pr}(\text{Д2ЭГФК})_3$ близки, а области мольных соотношений Cl/Pr различны.

Таким образом природа лантаноида и его лигандов, а также соотношение компонент катализатора не влияют на микроструктуру полиизопрена, но определяют активность каталитического комплекса.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
22 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

¹ *M. C. Throckmorton*, Kautsch. u. Gummi Kunststoffe, B. 22, 293 (1969). ² *M. C. Throckmorton, R. E. Mournighan*, U.S. Pat., Cl. 252-431, C, № 3794604, 1974. ³ *Тжунго Кэсюэ*, Sci. Sinica, v. 17, 656 (1974). ⁴ *Ю. И. Котов, Г. М. Мурашова и др.*, Каучук и резина, № 10, 8 (1975).