

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ
ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ

*Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, М. Ф. Колечкова,
Е. Н. Кропачева*

Как известно, относительные активности одной и той же пары мономеров сильно различаются в зависимости от того, по какому механизму протекает полимеризация — радикальному, катионному или анионному. При полимеризации под влиянием катализитических комплексов состав сополимеров может определяться также химической и физической природой компонентов, входящих в его состав, независимо от того, протекают элементарные акты присоединения по катионному или анионному типу.

В то время как сополимеризация под влиянием свободных радикалов изучена для значительного числа мономерных пар, аналогичным процессам под влиянием ионных катализаторов посвящено сравнительно мало работ. Исследование совместной полимеризации под влиянием комплексных металлоорганических катализаторов проводится в основном на α -олефинах [1].

Нами была изучена сополимеризация изопрена и бутадиена в присутствии двух катализитических систем: гетерогенной системы I, образующейся при взаимодействии триизобутилалюминия с четыреххлористым титаном, и гомогенной системы II, возникающей при взаимодействии хлористого диизобутилалюминия и комплекса хлористого кобальта с этиловым спиртом.

Методика исследования

Всю работу проводили в атмосфере аргона при тщательном удалении следов кислорода и влаги из реакционного сосуда, компонентов реакционной смеси и растворителя.

Полимеризацию проводили в терmostатированном автоклаве с мешалкой. Полимер выделяли осаждением этиловым спиртом и высушивали в вакууме до постоянного веса. Для полученных полимеров определяли температуру стеклования по методу Марса [2], эластичность по отскоку на эластометре КС [3] и структуру методом ИК-спектроскопии.

Состав сополимера при изучении констант сополимеризации определяли по радиоактивности полимеров, полученных из смесей изопрена с бутадиеном, меченным C^{14} . Меченный бутадиен синтезирован из смеси радиоактивного и неактивного тетрабромида бутадиена [4]. Активность мономерного бутадиена определяли по радиоактивности полибутадиена [5]. Измерения радиоактивности полимеров производили в пленках в слое полного поглощения излучения изотопа C^{14} с использованием торцовочного счетчика БФЛ-25 со слюдяным окошком толщиной 1,3 mg/cm^2 (статистическая относительная ошибка измерений 1%). Сополимеризацию изопрена с меченным бутадиеном производили в ампулах с перегородкой, которую разбивали после терmostатирования. В одну часть ампулы помещали катализатор и растворитель, в другую на распределительной гребенке дозировали мономеры с точностью $\pm 2\%$ (относительных). При по-

строении кривых зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси вносили поправку в тех случаях, когда выход полимера превышал 10% [6]. Относительные активности мономеров вычисляли методом Файнмана и Росса [7].

Обсуждение результатов

Каталитические системы типа I весьма стереоспецифичны при полимеризации изопрена (полизопрен содержит около 98% *цис*-1,4-звеньев [8]) и менее стереоспецифичны в случае полибутадиена (70% *цис*-1,4-звеньев, 25% *транс*-1,4-звеньев и 5% 1,2-звеньев [9]). Каталитическая система II наиболее стереоспецифична для бутадиена (полибутадиен содержит около 95% *цис*-1,4-звеньев [10]); полизопрен, полученный нами с помощью указанной системы, содержит свыше 30% 3,4-звеньев.

При сополимеризации бутадиена и изопрена с помощью каталитической системы I структура образующегося сополимера практически такая же, как при гомополимеризации (табл. 1). Основная масса мономерных звеньев соединена в положении 1,4, причем сохраняется относительное содержание *цис*- и *транс*-1,4-звеньев в бутадиеновой части цепи.

Таблица 1

Структура полимеров бутадиена и изопрена по данным ИК-спектроскопии *

Каталитическая система	Содержание в полимере звеньев, вес. %		Содержание в полимере звеньев по данным ИК-спектроскопии, вес. %				
	бутадиена	изопрена	1,2-	3,4-	1,4-изопреновых	<i>транс</i> -1,4-бутадиеновых	<i>цис</i> -1,4-бутадиеновых
$\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$. Система I **	100	—	5	—	—	25	70
	72,2	27,8	2	<1	30	16	45
	44,3	55,7	1	2	55	6	24
	22,6	77,4	0,5	2	82	4	10
	—	100	—	2	98	—	—
$\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} + \text{CoCl}_2$ (комплекс с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Система II ***	100	—	4	—	—	4	92
	83	17	14	1	18	6	60
	54,5	45,5	23,6	7	38	2	35
	25	75	9	20	54,3	0	15
	—	100	2	>31	<67	—	—

* Получены Л. С. Скриповой. ** Содержание звеньев бутадиена в сополимерах определено по радиоактивности образцов. Условия полимеризации: суммарная концентрация мономеров в растворе в бензole 10 вес. %; $[\text{TiCl}_4]=0,1$ вес. %. Al: Ti (молярное)=1,1:1; температура 30°. ***Условия полимеризации: суммарная концентрация мономеров в растворе в бензole 10 вес. %; $[\text{CoCl}_2]=0,002$ вес. %. $[\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}] = 0,3$ вес. %, температура 30°.

В присутствии каталитической системы II образуется сополимер, отличающийся по структуре элементарных звеньев от соответствующих гомополимеров, что проявляется в значительном увеличении количества 1,2-звеньев. Поскольку суммарное количество 1,4- и 3,4-звеньев изопрена в полимере приблизительно соответствует известному общему количеству изопреновых звеньев, можно полагать, что 1,2-звенья образовались за счет нарушения регулярности присоединения бутадиеновых звеньев при сополимеризации. Резкое изменение структуры бутадиеновой части цепи происходит при введении около 30 мол. % изопрена и остается на постоянном уровне при дальнейшем увеличении концентрации изопрена до 80 мол. %. Возрастание содержания 1,2-звеньев в бутадиеновой части цепи было отмечено ранее в работе Паскуона с сотрудниками [11] при сополимеризации бутадиена с изопреном под действием диацетилацетоната кобальта и хлористого диэтилалюминия.

Необходимо было доказать, что в рассматриваемых системах образуются сополимеры, а не смесь гомополимеров. С этой целью было проведено сравнение некоторых свойств полученных нами сополимеров со свойства-

ми смесей гомополимеров, приготовленных путем смешения на вальцах или совместным осаждением из раствора. Как следует из табл. 2, температура стеклования (T_c) сополимеров монотонно изменяется в зависимости от содержания каждого из мономеров в полимеризуемой смеси, в то время как T_c смеси гомополимеров соответствует T_c какого-либо из двух гомополимеров, входящих в ее состав. В связи с тем, что при сополимери-

Таблица 2
Температура стеклования сополимеров и смесей
гомополимеров изопрена и бутадиена*

Ката- лити- ческая систе- ма	Содержание в сопо- лимере звеньев, мол. %		T_c сопо- лимера, °C	Содержание в смеси, мол. %		T_c смеси, °C
	бутадиена	изопрена		полибута- диена	полиизо- прена	
I	100	—	110	100	—	110
	76	24	99	70	30	114
	48	52	89	—	—	—
	25	75	76	20	80	73
	—	100	71	—	100	71
II	100	—	112	100	—	112
	84	16	95	75	25	106
	60	40	84	—	—	—
	34	66	73	30	70	54
	—	100	50	—	100	50

* Сополимеры сравниваются со смесями гомополимеров бутадиена и изопрена, полученных с помощью тех же катализаторов.

зации каталитической системой I микроструктура звеньев в цепи сохраняется такой же, как в гомополимерах, представлялось возможным изучить связь между T_c и составом сополимера. В соответствии с установленными ранее зависимостями для других пар мономеров [12, 13] T_c сополимера повышается пропорционально возрастанию в нем содержания изопреновых звеньев (рис. 1). Этот результат согласуется с данными, полученными ранее для *транс*-1,4-сополимеров изопрена и бутадиена [13].

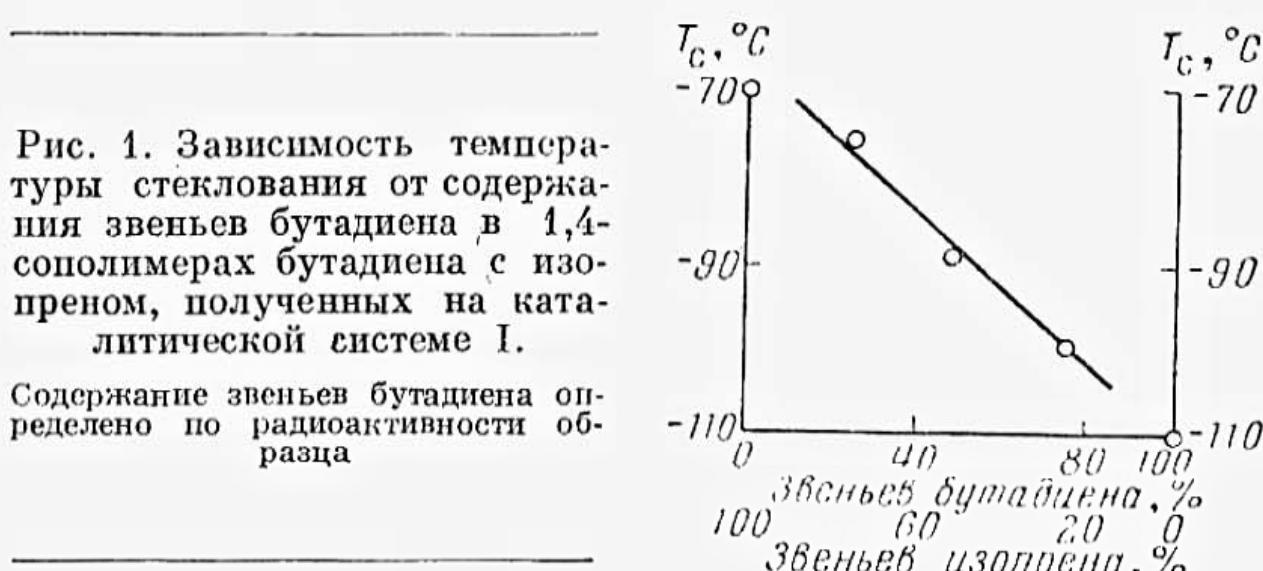


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от содержания звеньев бутадиена в 1,4-сополимерах бутадиена с изопреном, полученных на каталитической системе I.

Содержание звеньев бутадиена определено по радиоактивности образца

Для полученных нами сополимеров Мареем и Сидорович был также изучен ход эластичности каучуков и динамический модуль в зависимости от температуры. На кривых эластичности, полученных при исследовании сополимеров, как и на кривых для гомополимеров, имеется лишь один минимум, и положение его сдвинуто относительно минимумов на кривых, соответствующих гомополимерам (рис. 2, а и б). На кривых эластичности смесей каучуков наблюдаются два минимума, соответствующие обоим минимумам гомополимеров. На кривых динамического модуля различие

между сополимерами бутадиена и изопрена и смесями их гомополимеров выступает так же ясно (рис. 3).

Приведенные факты показывают, что нами действительно были получены сополимеры.

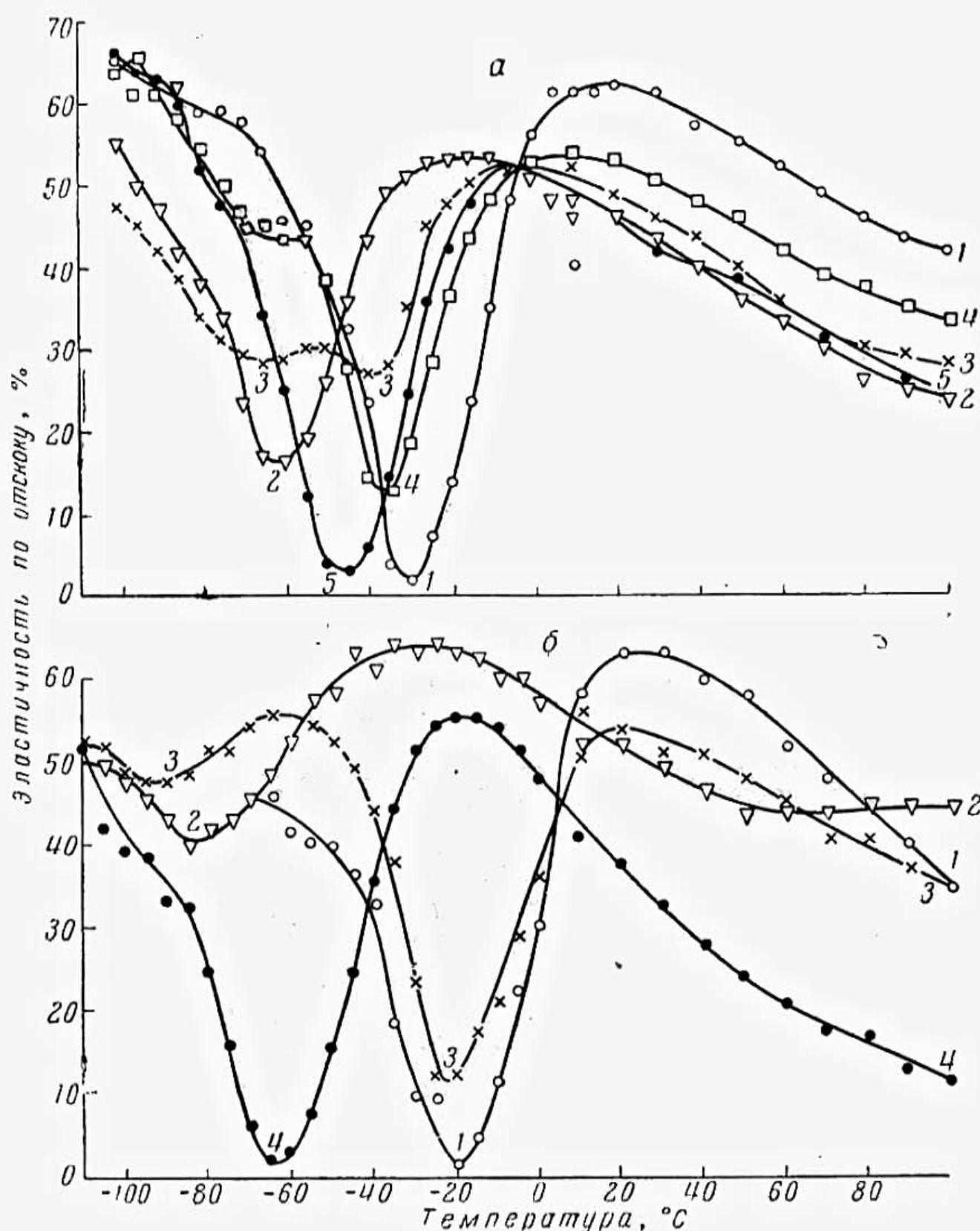


Рис. 2. Изменение эластичности в зависимости от температуры для полимеров: а — полученных с помощью катализитической системы I; б — полученных с помощью катализитической системы II.

а: 1 — для полизопрена; 2 — для полибутадиена; 3 — для смеси 80 мол. % полибутадиена и 20 мол. % полизопрена; 4 — для смеси 55 мол. % полибутадиена и 45 мол. % полизопрена; 5 — для сополимера, содержащего 50% звеньев полибутадиена. б: 1 — для полизопрена; 2 — для полибутадиена; 3 — для эквимолекулярной смеси полибутадиена и полизопрена; 4 — для сополимера, полученного из эквимолекулярной смеси бутадиена и изопрена

Относительные активности изученных мономеров при полимеризации под влиянием катализитической системы I близки к 1, т. е. состав сополимера не меняется с глубиной полимеризации. В присутствии катализитической системы II относительная активность составляет 2,3 для бутадиена и 1,15 для изопрена (табл. 3, рис. 4).

Таким образом, относительная реакционная способность изопрена и бутадиена в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов другая, чем при катионной [10] или обычной анионной [15] полимеризации. По представлениям Марка, Натта и других исследователей [16] в процессе катализитической полимеризации рост цепи протекает по связи металл — углерод в биметаллическом металлоорганическом комплексе,

причем внедрению мономера предшествует стадия образования комплекса мономера с положительно заряженным атомом металла. В случае повышенной электронной плотности у двойных связей мономера (при наличии электронодонорных заместителей) облегчается первая стадия — образование комплекса, но затрудняется вторая стадия — присоединение мономера к отрицательно поляризованному концу цепи. Если обе стадии

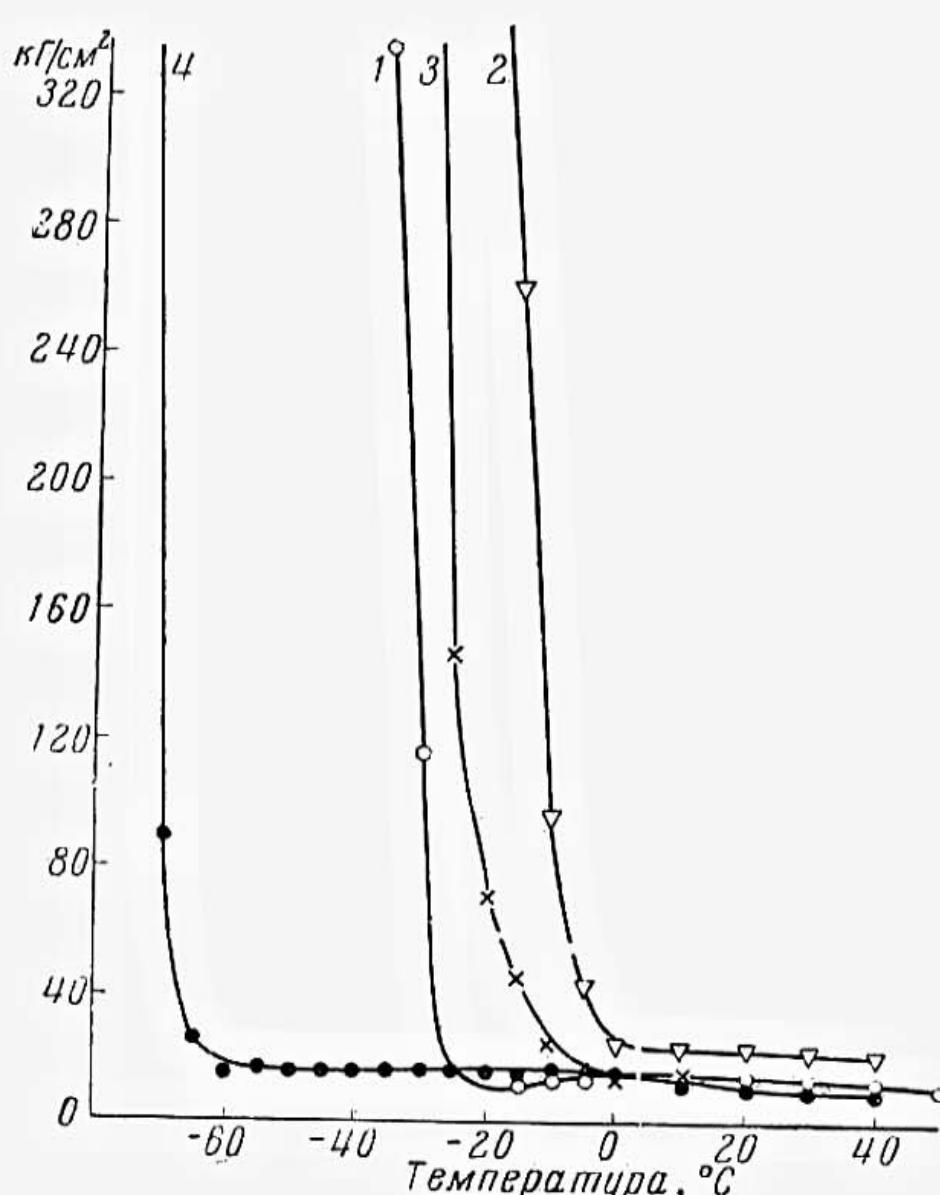


Рис. 3

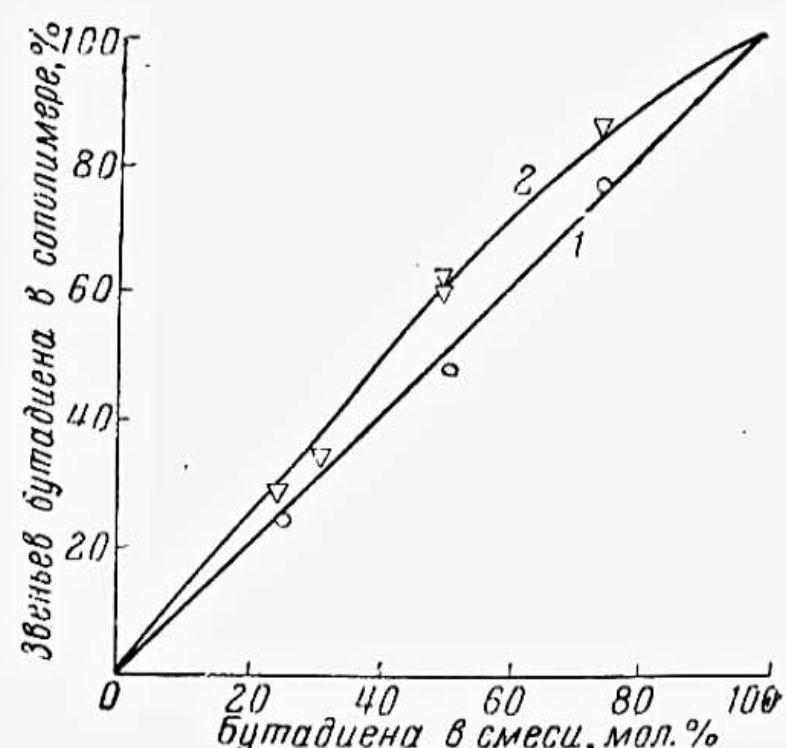


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость динамического модуля от температуры для полимеров, полученных с помощью катализитической системы II:
1 — для полизопрена; 2 — для полибутадиена; 3 — для эквимолекулярной смеси полибутадиена и полизопрена; 4 — для сополимера, полученного из эквимолекулярной смеси бутадиена с изопреном

Рис. 4. Зависимость состава сополимера бутадиена с изопреном от состава мономерной смеси:

1 — для катализитической системы I; 2 — для катализитической системы II

Таблица 3

Зависимость состава сополимеров бутадиена с изопреном от состава мономерной смеси

(Определено по радиоактивности полимеров)

Катализитическая система	Содержание бутадиена в смеси мономеров, мол. %	Конверсия, вес. %	Содержание звеньев бутадиена в сополимере, %	r_1 (для бутадиена)	r_2 (для изопрена)
I	25	6,3	25	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$
	50	10,7	48		
	75	15	76		
II	25	9,3	28,6	$2,3 \pm 0,1$	$1,15 \pm 0,05$
	31	12,5	34,1		
	50	2,10	60; 61,5		
	74,5	10	84,5		

дии процесса протекают с соизмеримой скоростью, то влияние заместителя компенсируется, и два таких мономера, как изопрен и бутадиен, могут оказаться почти одинаково активными при полимеризации с помощью рассматриваемых катализаторов.

Выводы

1. Изучен процесс сополимеризации бутадиена с изопреном под влиянием катализитических систем: триизобутилалюминий — четыреххлористый титан и хлористый диизобутилалюминий — комплекс хлористого кобальта с этиловым спиртом.

2. На основании изучения свойств полученных полимеров и смесей гомополимеров бутадиена и изопрена установлено, что в присутствии указанных катализаторов из смесей изопрена и бутадиена действительно образуются сополимеры.

3. Определены константы сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии указанных катализаторов с использованием методики меченых атомов.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
13 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 88, 1959; Н. М. Егоров и др., Пластич. массы, 1959, № 1, 10.
2. А. И. Марей, Тр. ВНИИСК, вып. 3, Л.—М., 1951, стр. 173.
3. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физ., 26, 878, 1956.
4. И. А. Волжинский, В. Н. Львов, В. О. Рейхсфельд, Руководство к практическим занятиям в лаборатории СК, Л., Госхимиздат, 1955, стр. 62.
5. F. Danusso, G. Raago, D. Sianesi, J. Polymer Sci., 22, 179, 1956.
6. C. G. Overberger, D. Tanner, E. M. Pearce, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4566, 1958.
7. M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
8. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, В. Н. Рейх и др., Хим. наука и пром-сть, 2, 391, 1957; В. Н. Рейх, В. В. Самолетова, Л. С. Иванова, Д. П. Ферингер, В. А. Кормер, Каучук и резина, 1960, № 3, 1.
9. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, Хим. наука и пром-сть, 2, 392, 1957.
10. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Храпникова и др., Докл. АН СССР, 135, 847, 1960.
11. J. Pasquon, L. Roggi, A. Zambelli, F. Ciampelli, Chim. Ind., 43, 509, 1961.
12. А. И. Марей, Каучук и резина, 1960, № 2, 1.
13. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Р. Н. Ковалевская и др., Докл. АН СССР, 129, 1306, 1959.
14. F. R. Mayo, G. Walling, Chem. Revs., 46, 191, 1950.
15. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, Докл. АН СССР, 119, 982, 1958; Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1258, 1959.
16. F. Eigrich, H. Mark, J. Colloid Sci., 11, 748, 1956; J. Natta, Chim. Ind., 42, 1207, 1960; К. С. Минскер, В. К. Быховский, Высокомолек. соед., 2, 535, 1960; М. И. Моссвицкий, Успехи химии, 28, 455, 1959.

COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE AND ISOPRENE WITH THE AID OF COMPLEX ORGANOMETAL CATALYSTS

L. S. Bresler, B. A. Dolgoplosk, M. F. Kolechkova, E. N. Kropacheva

Summary

The copolymerization of butadiene and isoprene with the aid of the two catalytic systems prepared from triisobutylaluminum and titanium tetrachloride I and from diisobutylaluminum chloride and the cobalt chloride-ethyl alcohol complex (II) has been investigated. That the reaction leads to the formation of copolymers rather than mixtures of homopolymers was confirmed by the physical properties of the polymers. The reactivity ratios were determined with the aid of C^{14} labeled butadiene. Both reactivity ratios are 1 in the presence of the system I, whereas in the presence of II the reactivity ratio for butadiene is 2 and for isoprene 0.9. The relative amount of buta-1,2-diene units in the copolymer prepared with the aid of II is higher than in the corresponding homopolymer. The configuration of butadiene units in the copolymers obtained with the aid of I is the same as for the homopolymer.