

УДК 541.64:547.315

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТОВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

***В. С. Бырихин, Н. Н. Лузина, В. А. Тверской,  
Н. П. Федоров, М. О. Васышик,  
А. Н. Праведников***

Рассмотрены процессы гомогенной полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием растворимых катализитических систем на основе  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$ . Показано, что структура образующегося в данных процессах полилизопрена практически не зависит как от типа и концентрации сокаталитической добавки, так и от содержания мономера. Предложен механизм образования различных структур в цепи полидиена, основанный на представлениях о процессах анти-син-изомеризации активного центра полимеризации.

Процессы гомогенной стереоспецифической полимеризации бутадиена под влиянием катализитических систем на основе соединений кобальта или никеля изучены достаточно подробно. В то же время систематических данных о полимеризации изопрена в присутствии катализаторов такого типа в литературе имеется очень мало, что значительно усложняет выяснение причин различного поведения этих мономеров в процессах катализической полимеризации.

В настоящем сообщении приведены некоторые данные по полимеризации изопрена и бутадиена на растворимых комплексных соединениях кобальта. В качестве основного компонента катализитических систем использовали бензольный раствор  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ , так как он способен вызывать образование 1,4-цис-полибутадиена в присутствии не только алюминийорганических соединений, но также некоторых веществ электронодонорного характера и комплексных соединений хлористого алюминия.

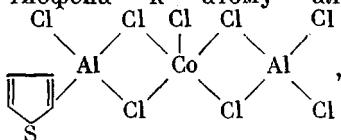
Все операции по очистке и дозировке мономеров, растворителя, исходных веществ для получения катализатора и добавок, приготовление катализатора, а также опыты по полимеризации проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре, тщательно отренированной в условиях глубокого вакуума (остаточное давление  $(2-3) \cdot 10^{-5}$  torr) при нагревании, по методикам [1, 2]. Изопрен обрабатывали 10%-ным раствором щелочи, отмывали водой, после перегонки сушили хлористым кальцием и неоднократно переиспаряли с этиллития.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Микроструктуру полибутадиена (ПБД) и полилизопрена (ПИП) определяли с помощью метода ИК-спектроскопии. Содержание различных звеньев в полимерной цепи определяли для ПБД — по линиям 740 (1,4-цис-звеня), 912 (1,2-) и  $967 \text{ см}^{-1}$  (1,4-транс-звеня); для ПИП — по полосам поглощения 910 (1,2-звеня), 890 (3,4-) и  $840 \text{ см}^{-1}$  (1,4-цис-+1,4-транс-звеня). Для разделения 1,4-структур на цис- и транс-конфигурации применяли метод анализа по полосе  $1100 \text{ см}^{-1}$  [3].

В настоящее время можно считать окончательно установленным, что растворы  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$  в бензоле вызывают образование низкомолекулярного ПБД, содержащего в основном 1,4-цис- и 1,4-транс-звеня. Полимеры

нестереорегулярной структуры образуются и при полимеризации изопрена на данной катализитической системе (таблица).

Можно было предположить, что образование нестереорегулярных полимеров бутадиена и изопрена обусловлено совместным протеканием процессов 1,4-*цис*-стереоспецифической и катионной полимеризации, первый из которых реализуется на катализитическом комплексе, включающем кобальт, а второй — на имеющемся в растворе хлористом алюминии. В пользу подобного предположения мог свидетельствовать тот факт, что введение в исследуемую полимеризационную систему тиофена, который ингибитирует процесс катионной полимеризации, приводило к образованию 1,4-*цис*-ПБД. Однако в [4] было показано, что образование 1,4-*цис*-ПБД под влиянием  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  в сочетании с добавками тиофена связано с присоединением тиофена к атому алюминия, т. е. с образованием комплекса



а не с ингибированием катионной полимеризации.

Образование подобного комплекса, очевидно, происходит также и при введении в полимеризационный раствор, содержащий  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$ , небольших количеств растворимого в бензole аддукта хлористого алюминия с тиофеном, так как и в этом случае при полимеризации бутадиена образуется полимер, содержащий в основном 1,4-*цис*-звенья (таблица).

В отличие от бутадиена добавки тиофена или его аддукта с  $\text{AlCl}_3$  практически не изменяют микроструктуру ПИП, образующегося под влиянием  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$ .

Аналогичные выводы могут быть сделаны и при сравнении данных по полимеризации бутадиена и изопрена на катализитических системах с участием этилалюминийдихлорида и комплекса хлористого алюминия с трифенилфосфином (таблица). ПБД, образующийся на данных катализитических системах, также содержит свыше 95 % 1,4-*цис*-звеньев, а микроструктура ПИП практически не изменяется при введении в систему сокатализитической добавки. Следует отметить также, что все соединения алюминия,

**Структура полимеров, образующихся на катализитических системах  
 $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2 + \text{сокатализитическая добавка}$   
 $([\text{Co}] = 0,1 \text{ моль/л})$**

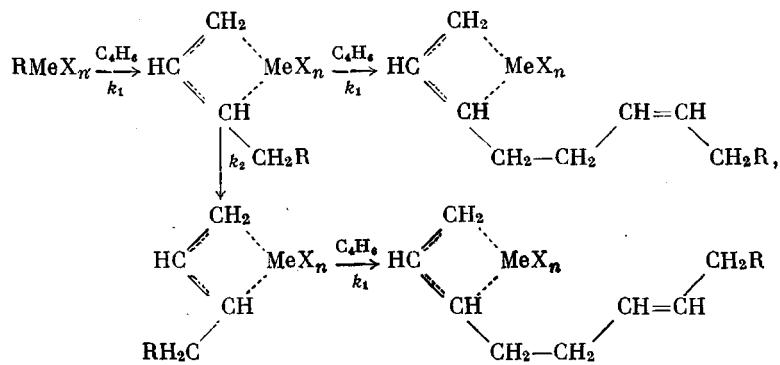
Добавка	Концен- трация добавки, ммоль/л	Мономер	[M], вес. %	Содержание звеньев в полимере, %			
				1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-	3,4-
—	—	Бутадиен	10	58	40	2	—
—	—	Изопрен	2,1	33	52	3	12
—	—	»	10	38	49	1	12
—	—	»	28,2	32	54	2	12
—	—	»	100	34	49	4	13
Тиофен	1,2	Бутадиен	10	96	3	1	—
»	1,4	Изопрен	10	40	47	1	12
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{тиофен}$	0,75	Бутадиен	10	97	2	1	—
»	0,75	Изопрен	10	41	42	2	15
$\text{EtAlCl}_2 *$	1,2	Бутадиен	10	98	1	1	—
$\text{EtAlCl}_2 **$	1,2	Изопрен	10	43	41	3	13
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(\text{Ph})_3$	0,5	Бутадиен	10	96	3	1	—
»	0,5	Изопрен	10	41	38	2	19
»	8,0	»	10	45	35	2	18
»	4,8	»	2,1	39	43	3	15
»	4,8	»	10	43	38	2	17
»	4,8	»	28,2	46	39	2	18
»	4,8	»	100	38	44	4	14

\*  $[\text{Co}] = 0,023 \text{ моль/л}$ .

\*\*  $[\text{Co}] = 0,031 \text{ моль/л}$ .

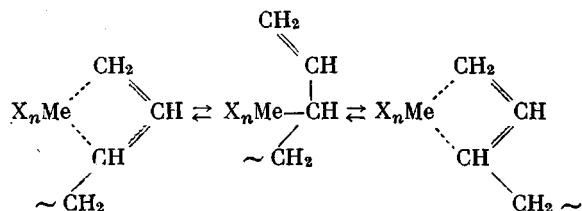
использованные в данной работе в качестве сокатализаторов, катионной полимеризации диенов практически не вызывают или вызывают с очень малой скоростью (в исследованной области концентрации алюминия). Так, процесс полимеризации изопрена (10%-ный раствор в бензole по весу) при 25° под действием этиалюминийдихлорида ( $[A]=1,2$  ммоль/л) за 7 час. протекает лишь на 2%. В образующемся ПИП по данным ИК-спектроскопии содержится ~90% 1,4-транс-звеньев.

В свете последних работ Долгоплоска и сотр., основным фактором, определяющим микроструктуру цепи при полимеризации диенов, могут быть реакции анти-син-изомеризации в активном центре  $\pi$ -аллильного типа [5]

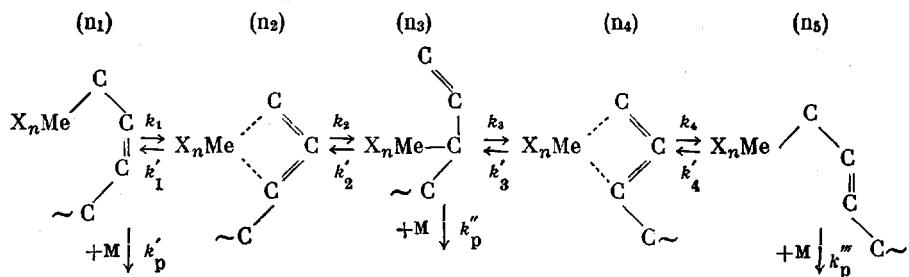


где  $\text{Me}$  — переходный металл.

Согласно этой точке зрения, которая подтверждается также данными работы [6], первичный акт внедрения молекулы мономера приводит к образованию анти-формы  $\pi$ -котрильного типа, а структура полидиена определяется соотношением скорости роста полимерной цепи и скорости изомеризации анти-формы в термодинамически более выгодную син-форму  $\pi$ -котрильного комплекса. Механизм самой реакции изомеризации при этом может быть представлен следующей схемой, основанной на существовании равновесия между  $\pi$ - и  $\sigma$ -аллильными структурами:



Так как вхождение нового мономерного звена в полимерную цепь происходит по  $\sigma$ -связи металл — углерод, то схема процесса полимеризации, включающая изомеризационные процессы, в общем виде может быть представлена следующим образом:



где  $M$  — мономер.

Согласно данной схеме внедрение молекулы мономера по  $\sigma$ -связи  $\text{Me}-\text{C}$  в комплексах, обозначенных как  $n_1$ ,  $n_3$  и  $n_5$ , приводит к возникновению комплекса  $n_4$  и к соответствующей фиксации 1,4-цис-, 1,2- (или 3,4-) и 1,4-транс-структур.

В таком случае скорости образования указанных структур могут быть представлены следующими уравнениями:

$$v_{1,4-\text{цис}} = k_p' [n_1] [M]$$

$$v_{1,2(3,4)} = k_p'' [n_3] [M]$$

$$v_{1,4-\text{транс}} = k_p''' [n_5] [M]$$

Соотношение данных скоростей дает выражение для доли 1,4-цис-звеньев в полимерной цепи, обозначаемой в дальнейшем как  $A$ :

$$A = \frac{v_{1,4-\text{цис}}}{\Sigma v} = \frac{k_p' [n_1] [M]}{k_p' [n_1] [M] + k_p'' [n_3] [M] + k_p''' [n_5] [M]} \quad (1)$$

Из уравнения стационарности для центра  $n_1$  следует

$$\begin{aligned} -\frac{dn_1}{dt} &= k_p''' [n_3] [M] + k_p''' [n_5] [M] + [n_2] k_1' - [n_1] k_1 = 0 \\ k_p'' [n_3] [M] + k_p''' [n_5] [M] &= k_1 [n_1] - k_1' [n_2] \end{aligned} \quad (2)$$

Подставляя данное равенство в уравнение (1), получаем

$$A = \frac{k_p' [n_1] [M]}{k_p' [n_1] [M] + k_1 [n_1] - k_1' [n_2]} = \frac{1}{1 + \frac{k_1 \cdot B}{k_p' [M]}}, \quad (3)$$

где  $B = 1 - k_1' [n_2]/k_1 [n_1]$ .

Математический анализ схемы с использованием уравнений стационарности для комплексов  $n_1-n_5$  приводит к следующему выражению для  $[n_2]/[n_1]$ :

$$\frac{k_1' [n_2]}{k_1 [n_1]} = \frac{k_1'}{k_1' + k_2 (1-C)}, \quad (4)$$

где

$$C = \frac{k_2'}{k_2' + k_p'' [M] + k_3 \left[ 1 - \frac{k_3'}{k_3' + k_4 \left( 1 - \frac{k_4'}{k_4' + k_p''' [M]} \right)} \right]} \quad (5)$$

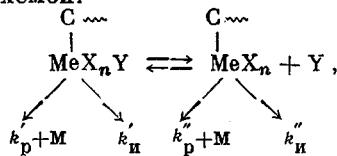
Согласно выражению (3), содержание 1,4-цис-звеньев в полимерной цепи зависит, в первую очередь, от константы скорости роста, концентрации мономера, а также от константы скорости превращения первоначального  $\sigma$ -аллильного комплекса в  $\pi$ -аллильный. Чем меньше константа скорости этого перехода, тем выше должно быть содержание 1,4-цис-звеньев в цепи образующегося полидиена.

Наличие метильной группы у двойной связи концевого звена растущей полизопреновой цепи должно приводить, по сравнению с бутадиеном, к более легкому образованию  $\pi$ -аллильной структуры, так как  $\pi$ -металлильные производные более стабильны, чем  $\pi$ -аллильные.

Необходимо отметить также, что высокое содержание  $\pi$ -аллильных структур должно приводить к малой скорости полимеризации, так как большая часть катализатора будет находиться в неактивной форме. С этим, вероятно, связано различие в скоростях полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием одних и тех же катализитических систем (рисунок), а также очень низкие скорости образования 1,4-транс-полибутадиена под влиянием чистых  $\pi$ -аллилникельгалогенидов.

Зависимость структуры полидиена от концентрации мономера является сложной, так как величина  $B$  в уравнении (3) зависит от концентрации мономера. Однако, анализируя выражения (4) и (5), можно заключить, что в общем случае содержание 1,4-чис-звеньев в полимерной цепи должно понижаться при уменьшении концентрации мономера. Такое явление было установлено в работе [5] при изучении полимеризации бутадиена на целом ряде катализитических систем. Исследования, проведенные нами, показали, что микроструктура ПИП, полученного в присутствии катализитических систем  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(\text{Ph})_3$ , от концентрации мономера в исследованном диапазоне концентраций практически не зависит (таблица \*).

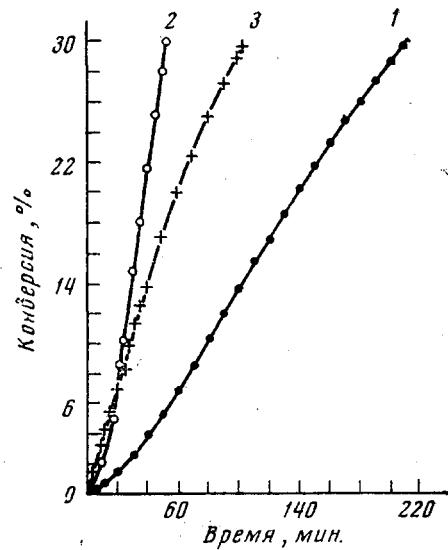
Подобное различие в поведении бутадиена и изопрена и несоответствие экспериментальных данных уравнению (3) может быть объяснено следующим образом. Необходимо учитывать, что уравнение (3) выведено лишь для случая, когда в системе имеется один тип активных центров. Детальное кинетическое изучение процессов гомогенной полимеризации бутадиена под влиянием некоторых катализитических систем на основе соединений Co или Ni позволило заключить [1, 2, 7], что в данных процессах реализуется несколько комплексных соединений, содержащих связь переходный металл — углерод и находящихся между собой в состоянии равновесия вследствие отхода или замены лигандов. Отличия в составе этих комплексных соединений обусловливают их различную активность как в процессе полимеризации, так и, очевидно, в реакции изомеризации. В простейшем случае это может быть представлено следующей схемой:



где  $k_p$  и  $k_i$  — константы скорости роста и скорости изомеризации; X и Y — соединения, способные выполнять роль лигандов.

Так как в общем случае  $k_p' \neq k_p''$  и  $k_i' \neq k_i''$ , то микроструктура полидиена должна зависеть не только от значений констант скоростей роста и изомеризации, но и от соотношения между комплексами, имеющимися в растворе, которое, в первую очередь, будет определяться концентрацией Y.

Если предположить, что изопрен может выполнять роль лиганда Y, то с этих позиций можно объяснить независимость структуры полизопрена от концентрации мономера. Из литературы известно, что добавки электронодонорного характера изменяют стереоспецифичность действия ката-



Кинетические кривые полимеризации бутадиена (2) и изопрена (1, 3) под влиянием  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  в сочетании с  $\text{EtAlCl}_2$  (1, 2) и  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(\text{Ph})_3$  (3). Концентрации мономеров 10 вес.%;  $[\text{Co}]_0 = 0,031$  (1); 0,023 (2) и 0,1 ммоль/л (3);  $[\text{EtAlCl}_2]_0 = 1,2$  ммоль/л (1, 2);  $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(\text{Ph})_3]_0 = 4,8$  ммоль/л (3)

\* Необходимо иметь в виду, что точность определения микроструктуры полидиенов методом ИК-спектроскопии в случаях, когда цепь содержит сопоставимые количества различных звеньев, не является достаточно высокой.

литических систем в сторону уменьшения содержания 1,4-цис-звеньев [8, 9]. Так как изопрен обладает электронодонорными свойствами, то это позволяет предположить, что скорость реакции изомеризации на катализитических комплексах, содержащих изопрен в качестве лиганда, будет выше, чем на центрах, не включающих изопреновый лиганд. Возрастание концентрации изопрена должно приводить к увеличению количества изопренсодержащих катализитических комплексов и тем самым препятствовать росту содержания 1,4-цис-звеньев в полимерной цепи в соответствии с уравнением (3). Некоторым указанием на возможность образования подобных комплексов могут служить приведенные в литературе данные по сополимеризации бутадиена и изопрена (или 2,3-диметилбутадиена), в которых установлено, что эти процессы приводят к уменьшению количества 1,4-цис-звеньев в бутадиеновой части сополимеров, причем доля 1,4-цис-звеньев падает по мере увеличения содержания изопрена.

Вероятно, роль лиганда Y может выполнять и бутадиен, однако влияние рассматриваемой реакции на микроструктуру полимерной цепи будет значительно меньше, чем в случае изопрена вследствие более слабых электронодонорных свойств молекулы бутадиена.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
30 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Медведев, Л. А. Волков, В. С. Быригин, Г. В. Тимофеева, Высокомолек. соед., A13, 1388, 1971.
2. В. С. Быригин, В. А. Тверской, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 180, 1143, 1968.
3. К. В. Нельсон, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, «Химия», 1965.
4. D. E. O'Reilly, C. P. Poole, R. F. Belt, H. Scott, J. Polymer Sci., A2, 3257, 1964.
5. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, Т. В. Соболева, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, 205, 387, 1972.
6. C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92, 6777, 1970.
7. А. И. Кафандцева, В. С. Быригин, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A14, 2668, 1972.
8. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, С. И. Костина, Докл. АН СССР, 151, 1118, 1963.
9. П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Згонник, О. П. Паренаго, Е. И. Тинякова, Б. С. Туров, Докл. АН СССР, 163, 1147, 1965.