

УДК 541.64:547(315.2+313.3+256.2)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА С ПРОПИЛЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4 - Al(изо-C_4H_9)_3 - CH_2COC_2H_5$

*Жучихина И. Г., Броначева Е. Н., Яценко Л. А.,
Нельсон К. В., Новикова Н. Н., Хачатуров А. С.*

В работе исследована сополимеризация бутадиена с пропиленом под действием каталитических систем $TiCl_4 - Al(изо-C_4H_9)_3 - (I)$, $TiCl_4 - CH_2COC_2H_5 - Al(изо-C_4H_9)_3 (II)$ и установлено, что в обоих случаях образуются сополимеры, состоящие из чередующихся звеньев пропилена и *транс*-звеньев бутадиена. Изучено влияние условий процесса сополимеризации под действием каталитической системы II на структуру сополимера. Показано, что при повышении температуры и увеличении содержания бутадиена в исходной смеси происходит увеличение содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев за счет уменьшения содержания *транс*-1,4-звеньев бутадиеновой части цепи. Одновременно увеличивается относительная доля бутадиеновых звеньев. Изучены основные закономерности чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом под влиянием каталитической системы II. Найдены порядки реакции по мономеру и катализатору, определена кажущаяся константа скорости и энергия активации процесса.

До недавнего времени в литературе имелось ограниченное число работ, посвященных изучению сополимеризации олефинов и диенов.

Впервые Симино с сотр. [1] установили, что при сополимеризации бутадиена с пропиленом под влиянием катализаторов циглеровского типа образуются блок-сополимеры. В работах Натта с сотр. [2] и Фурукавы [3—5] была показана принципиальная возможность получения сополимеров, состоящих из строго чередующихся звеньев этилена и пропилена с бутадиеном под влиянием координационно-ионных систем, содержащих соединения ванадия и титана.

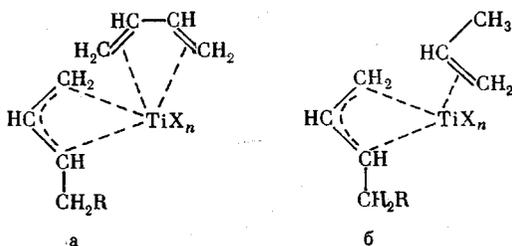
Дальнейшие исследования в этой области показали, что наибольший практический интерес представляют сополимеры, состоящие из чередующихся звеньев пропилена и *транс*-звеньев бутадиена [6—8].

Как следует из данных японских исследователей, в образующихся под влиянием координационно-ионных систем сополимерах бутадиена с пропиленом соотношение *цис*- и *транс*-звеньев колеблется в широком диапазоне в зависимости от природы катализатора и условий получения сополимера.

В данной работе было изучено влияние условий проведения сополимеризации бутадиена с пропиленом под влиянием каталитической системы $TiCl_4 - Al(изо-C_4H_9)_3$ на структуру сополимеров. В условиях, приводящих к образованию сополимеров, состоящих из чередующихся звеньев пропилена и *транс*-звеньев бутадиена, изучены основные закономерности процесса.

Изучение сополимеризации бутадиена с пропиленом проводили в растворе толуола в интервале температур $-50-0^\circ$ в атмосфере сухого аргона. Сополимеризацию осуществляли в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном мешалкой и сифоном для отбора проб. Для формирования каталитического комплекса, ведущего

чередующуюся сополимеризацию бутадиена с пропиленом, использовали $TiCl_4 - OS-48-18-72$, $Al (iso-C_4H_9)_3$ производства Редкинского опытного завода, $C_6H_5COCH_3$,



осушенный прокаленной MgO и перегранный, толуол марки х.ч.

Кинетику процесса изучали хроматографически в термостатируемых ампулах с самозатягивающимися пробками с использованием шприцевой методики загрузки и отбора проб. Полученные сополимеры осаждали и отмывали от катализатора этиловым спиртом, затем сушили в вакууме. Выделенные сополимеры анализировали на содержание бутадиеновых и пропиленовых звеньев методом ПМР высокого разрешения на приборах «Bruker НХ-90 и НХ-270» по методике, разработанной нами ранее [8].

Микроструктуру бутадиеновой части цепи оценивали по ИК-спектрам на спектрометре UR-10 с призмой $NaCl$ по методике [3, 9]. Характеристическую вязкость образцов определяли в толуоле при 25° .

В результате проведенного исследования было показано, что при сополимеризации бутадиена с пропиленом под влиянием каталитической системы I в растворе толуола при -35° образуются чередующиеся сополимеры с содержанием звеньев бутадиена и пропилена в цепи, близким к эквимольному (табл. 1), 87% бутадиеновых звеньев при этом находятся в *транс*-конфигурации.

Однако данная каталитическая система оказалась малоактивной, приводящей к образованию низкомолекулярного чередующегося сополимера. Введение в систему электронодатора (ацетофенона) в соотношении, близком к эквимольному к $TiCl_4$, приводит к повышению эффективности каталитической системы и увеличению молекулярной массы сополимера (табл. 1). При увеличении соотношения $C_6H_5COCH_3/TiCl_4$ выше эквимольного наблюдается замедление сополимеризации. Поэтому дальнейшее изучение сополимеризации бутадиена с пропиленом проводили при соотношении $C_6H_5COCH_3/TiCl_4$, равном 0,8.

Как следует из данных табл. 2, структура сополимера зависит от температуры процесса. Повышение температуры от -50 до 0° приводит к увеличению количества *цис*-1,4- и 1,2-звеньев. Одновременно наблюдается уменьшение количества пропиленовых звеньев в сополимере за счет увеличения содержания звеньев бутадиена.

К аналогичным структурным изменениям приводит уменьшение количества пропилена в исходной смеси. Нами показано, что под действием каталитической системы II ($TiCl_4 - Al - (iso-C_4H_9)_3 -$ ацетофенон, 1:3:0,8) чередующиеся сополимеры образуются при разных исходных соотношениях мономеров (табл. 3). Однако при эквимольном соотношении бутадиена и пропилена в исходной смеси наблюдается отклонение от 100%-ной альтернативности сополимера в сторону более высокого содержания бутадиеновых звеньев в цепи по сравнению с пропиленовыми. При этом содержание *цис*-1,4- и 1,2-звеньев в бутадиеновой части цепи также несколько повышается (табл. 3).

Из приведенных данных следует, что нарушение конфигурации бутадиенового звена обычно сопровождается нарушением чередования звеньев бутадиена и пропилена в сополимере. Можно полагать, что при этом происходит образование блоков или примесей гомополимеров бутадиена.

В специальных опытах нами было установлено, что гомополимеризация бутадиена под влиянием каталитической системы II при -35° про-

Таблица 1

Влияние соотношения Al/Ti на выход и структуру сополимеров бутадиена с пропиленом
(-35° ; $Ti/Al=1:3$ (мол.); $[Ti]=0,013$ моль/л; суммарная концентрация мономеров 2,2 моль/л, $P: B_{ист}=1:2$)

Каталитическая система *	Продолжи- тельность реакции, часы	Выход со- полимера, %	$[\eta]$, д.л./г	s_3 , мол. % ПМР	Микроструктура бутадиеновой части цепи, количество звеньев, % (по ИК-спектрам)		
					1,2-	цис-1,4	транс-1,4
$TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$	21,0	23,0	0,52	49	2	11	87
(1:3)	1,5	28,0	1,1		2	8	90
$TiCl_4-CH_3COC_6H_5 (Ac) - Al(изо-C_4H_9)_3$	3,0	45,8	--	46	2	10	88
(1:0,8:3)	5,0	60,5	--	47	2	14	84
То же	2,0	24,0	--	48	2	6	92
(1:0,8:3)	4,5	49,0	1,42	52	2	12	86
	21,0	66,5	--	49	2	6	92
»	2,5	32,6	--	50	--	--	--
(1:1,2:3)	3,5	42,0	--	42	2	14	84
	5,0	43,9	1,32	45	3	12	85
»	5,5	14,0	--	45	3	13	84
(1:1,8:3)	24,0	24,0	1,44	44	3	15	82

* В скобках указано мольное соотношение компонентов.
** s_3 — количество звеньев пропилена в сополимере.

Таблица 2

Влияние температуры на структуру сополимеров бутадиена с пропиленом
($Al/Ti=0,8$ (мол.); $[Ti]=0,013$ моль/л; суммарная концентрация мономеров 2,2 моль/л; $Ti/Al=1:3$ (мол.))

T, °C	Продолжи- тельность реакции, часы	Выход сополимера, %	$[\eta]$, д.л./г	s_3 , мол. % ПМР	Микроструктура бутадиеновой части цепи, количество звеньев, % (по ИК-спектрам)		
					1,2-	цис-1,4	транс-1,4
0	0,5	25,0	1,32	40	4	26	70
	1,0	41,5		44	7	25	68
	2,0	68,0		46	4	24	72
	5,0	100,0		52	3	22	75
	1,0	23,0		48	3	14	83
-10	2,0	55,5	1,24	44	2	16	82
	5,0	89,0		48	4	12	84
	2,0	15,0		1	1	8	91
	5,0	43,0		1,70	1	10	89
-50	8,0	53,0	2,4	49	1	11	88
	24,0	61,0		48	1	7	92
-56	20,0	35,0	2,4	48	2	6	92

текает с малой скоростью и останавливается на низких степенях превращения (8–10%). Гомополимер бутадиена, полученный в этих условиях, имеет смешанную структуру (1,4-транс — 56%, 1,4-цис — 30%, 1,2 — 14%). Аналогичную структуру имеет полибутадиен, полученный под действием каталитической системы I при -35° .

В случае чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом бутадиеновые звенья состоят в основном из транс-1,4-структур. В соответствии с современными представлениями о влиянии соотношения констант

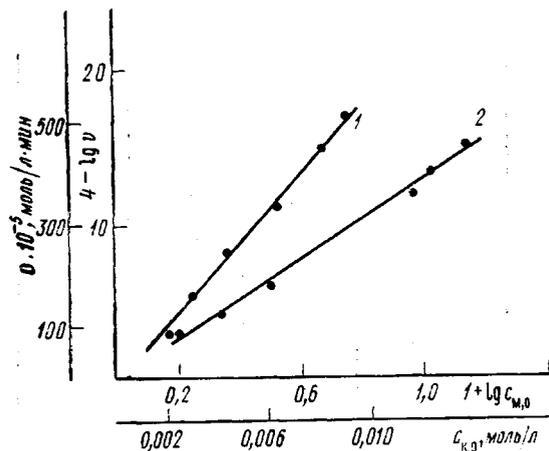
Таблица 3

Влияние соотношения мономеров в исходной смеси на структуру сополимеров
 бутадиена с пропиленом (1:1)
 (Au/Ti=0,8 (мол.); Ti/Al=1:3 (мол.); -35°; [Ti]=0,013 моль/л;
 суммарная концентрация мономеров 2,2 моль/л (Б:П=1:1))

Соотношение бутадиен/ пропилен (мол.)	Продолжи- тельность реакции, часы	Выход сополимера, %	сз, мол.% ПМР	Микроструктура бутадиеновой части цепи, количество звеньев, % (по ИК-спектрам)		
				1,2-	цис-1,4	транс-1,4
1:1	3,0	19,6	43	5	21	74
	5,0	24,0	45	5	24	71
	20,0	34,5	45	6	24	70
1:2	2,0	24,0	48	2	6	92
	4,5	49,0	52	52	2	86
	21,0	66,5	50	2	6	92
1:4	1,0	19,0	49	2	10	88
	2,0	32,3	48	1	10	89
	3,0	44,0	48	1	5	94
	5,0	55,8	49	2	10	88

роста цепи и констант *анти-син*-изомеризации л-аллильного конца полимерной цепи на соотношении *цис-транс*-звеньев полимеров диенов [10] можно полагать, что преимущественное образование *транс*-конфигурации бутадиенового звена в чередующемся сополимере бутадиена с пропиленом в отличие от гомополимера бутадиена обусловлено тем, что в активном центре а соотношение $k_p/k_{изом}$ больше, чем в активном центре б. В случае б уменьшается также вероятность образования 1,2-звеньев.

Кинетическое изучение сополимеризации бутадиена с пропиленом под влиянием каталитической системы II осуществляли в условиях, приводя-



Зависимость скорости процесса от концентрации катализатора c_k (1) и концентрации мономера c_m в биграфмических координатах (2) при -35°; $c_{м,0} = 1,76$ (1); $c_{к,0} = 0,0075$ моль/л (2)

щих к образованию чередующихся сополимеров с высоким содержанием *транс*-звеньев в бутадиеновой части цепи. Было показано (рисунок, кривая 1), что начальная скорость расходования мономеров линейно зависит от исходной концентрации катализатора, что указывает на первый поряд-

док реакции по катализатору. Представленная на рисунке (кривая 2) зависимость расходования мономеров в билогарифмических координатах свидетельствует о первом порядке реакции по мономеру. Вычисленная кажущаяся константа скорости процесса оказалась равной $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Эффективная суммарная энергия активации, вычисленная по начальным скоростям при 0, -10, -35°, равна 4,5 ккал/моль.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
12 XII 1977

Литература

1. T. Siminoe, N. Yamazaki, S. Kambara, *Kobunshi Kagaku*, **20**, 461, 1963.
2. G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, F. Ciampelli, *Makromolek. Chem.*, **79**, 161, 1964.
3. J. Furukawa, R. Hirai, W. Nakaniwa, *J. Polymer Sci.*, **B7**, 671, 1969.
4. J. Furukawa, XX International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, 1971, Preprint, p. 695.
5. J. Furukawa, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **11**, 629, 1973.
6. J. Kawasaki, J. Maruyama, M. Taniguchi, R. Hirai, J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, **B7**, 613, 1969.
7. J. Furukawa, *Angew. Makromolek. Chemie*, **23**, 189, 1972.
8. Е. Н. Кропачева, Н. Ф. Ковалев, А. И. Марей, А. С. Хачатуров, *Каучук и резина*, 1976, № 3, 13.
9. J. Furukawa, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **10**, 681, 1973.
10. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, Т. В. Соболева, Е. И. Тунякова, В. А. Яковлев, *Докл. АН СССР*, **205**, 2, 387, 1972.

THE PROCESS OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH PROPYLENE AS STUDIED UNDER THE ACTION OF THE CATALYTIC SYSTEM $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{—CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$

Zhuchikhina I. G., Kropacheva E. N., Yatsenko L. A.,
Nel'son K. V., Novikova N. N., Khachaturov A. S.

Summary

The process of copolymerization of butadiene with propylene is investigated in this work under the action of catalytic systems $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (I), $\text{TiCl}_4\text{—CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5\text{—Al}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (II) and it is found that in both cases the copolymers are formed consisting of the alternating propylene units and butadiene transunits. The effect of the conditions of copolymerization process under the action of catalytic system (II) on the copolymeric structure is studied. It is shown that the increase of *cis*-1,4 and 1,2-units due to the decrease in the content of *trans*-1,4-units in the butadiene part of the chain occurs by increasing the process temperature and butadiene content in the initial mixture. Thus the relative part of butadiene units increases simultaneously. The basic regularities of alternating copolymerization of butadiene with propylene under the action of the catalytic system $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{—CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ are studied. Reaction orders by monomer and catalyst are obtained and the rate constant and the activation energy of the process are determined.