

УДК 541.64:547.315

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА  
С ИХ ЛИНЕЙНЫМИ И ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИМЕРАМИ  
НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА**

**Монаков Ю. Б., Глухов Е. А., Фархуева И. Т.,  
Кудашев Р. Х., Минскер К. С., Джемилев У. М.,  
Толстиков Г. А., Рафиков С. Р.**

Исследована сополимеризация бутадиена и изопрена с их линейными и циклическими димерами. Полученные сополимеры характеризуются случайным распределением мономерных звеньев в цепи. Определены константы сополимеризации. Установлено, что наличие боковой  $\text{CH}_3$ -группы оказывает различное влияние на особенности сополимеризации димеров с бутадиеном и изопреном.

Большое научное и практическое значение в настоящее время приобрела полимеризация диенов с участием металлокомплексных катализаторов, и в особенности с применением галогенидов титана. При получении полидиенов вследствие изменений соотношения между исходным мономером и катализатором, а также варьирования условий процесса, образуются низшие олигомеры диенов линейного и циклического строения. По-видимому, можно предполагать, что наиболее реакционноспособные из этих продуктов, образующиеся *in situ*, могут вступать в сополимеризацию с исходными мономерами, что в результате привело бы к нарушению стереорегулярности цепи и изменению физико-механических характеристик эластомеров. Такими олигомерами являются ненасыщенные полиены, содержащие систему сопряженных двойных связей, а также циклические шестичленные соединения, образующиеся по реакции Дильса — Альдера. Присутствие олигомеров такого строения в значительных количествах снижает термомеханические свойства и уменьшает противоокислительную стабильность, а также придает готовой продукции специфический запах. Отмыка продукта от этих олигомеров представляет известные технологические трудности, что в результате приводит к загрязнению водного и воздушного бассейнов, так как еще не найдены пути их утилизации.

Авторами работы [1] предполагается, что димер изопрена-2,6-диметилоктатриен-1,3,6 вступает в сополимеризацию с исходным мономером, однако каких-либо количественных данных в работе не приводится. В работе [2] показана принципиальная возможность получения сополимеров изопрена со своими димерами на каталитической системе  $\text{TiCl}_4$ , с триизобутилалюминием, хотя константы сополимеризации не рассчитывали. В работе [3] проведено детальное кинетическое исследование полимеризации природного триена с сопряженной системой двойных связей — мирцена — на этой же каталитической системе. О возможной полимеризации димера бутадиена-1,3,7-октатриена на каталитической системе  $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$ , сообщается в работах [4, 5]. Линейные димеры бутадиена-1,3,6-октатриен и 3-метилгептатриен-1,4,6 вступают в сополимеризацию с другими мономерами по различным механизмам в зависимости от применяемых инициирующих систем [6, 7].

В настоящей работе изучена сополимеризация бутадиена с 3-метилгептатриеном-1,4,6 (МГТ) и 1,3,6-октатриеном (ОКТ) в присутствии *цикло*- и *транс*-регулирующих систем  $TiCl_2 + Al(изо-C_4H_9)_3$ ,  $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$  соответственно, а также сополимеризация изопрена с 2,6-диметилоктатриеном-1,3,6 (ДМОКТ) и его димерными аналогами на катализитической системе  $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ . Изучали также влияние 4-винилциклогексена-1 и дипентена соответственно на полимеризацию бутадиена и изопрена на *цикло*-регулирующих катализитических системах.

Сополимеризацию бутадиена и изопрена с димерами проводили в ампулах, в среде сухого чистого аргона и условиях, исключающих попадание воздуха и влаги в систему. ДМОКТ, ОКТ, МГТ получали по методикам [1, 8, 9]. 4-Винилциклогексен-1 получен термической димеризацией бутадиена [10], дипентен синтезирован по способу [11]. Мономеры и растворитель (толуол) тщательно очищали по методикам, применяемым при работе с металлокомплексными катализаторами. Окончательную осушку мономеров проводили над цеолитами NaA в среде сухого аргона. Чистоту мономеров проверяли методом кислотного озонолиза с последующей идентификацией полученных эфиров соответствующих карбоновых кислот [12], а также по числу двойных связей с использованием анализатора двойных связей АДС-З системы ИХФ АН СССР. В пределах ошибок измерения ненасыщенности по данному методу ( $\pm 5$  отн.%) установлено, что количество двойных связей в димерах близко к теоретическому.  $TiCl_4$  предварительно кипятили над медными стружками с последующей отгонкой продукта с т. кип.  $135,7^\circ/736\ torr$ .  $TiCl_2Cl_2$  синтезировали по методике [13]. Содержание иода и хлора определено потенциометрическим титрованием. Триизобутилалюминий перегоняли в вакууме с отбором основного продукта при  $33,5-34^\circ/1\ torr$ . Суммарная концентрация мономеров в смеси не превышала 10 вес. % (отн. ошибка  $\pm 4\%$ ). При сополимеризации бутадиена с триенами в случае использования катализитических систем  $TiCl_2Cl_2$  и  $TiCl_4$  с триизобутилалюминием концентрацию титанового компонента брали из расчета 0,5 и 4 ммолей на 100 г смеси мономеров соответственно. Опыты проводили при комнатной температуре, первым к смеси мономеров добавляли триизобутилалюминий, время подачи титанового компонента в реакционную смесь принимали за начало реакции. В опытах по сополимеризации с участием изопрена катализитический комплекс готовили путем смешивания эквимольных количеств четыреххлористого титана и триизобутилалюминия с последующей выдержкой при  $-30^\circ$  в толуоле в течение 30 мин.

Для снятия ИК-спектров образцы сополимеров готовили из растворов продукта в  $CCl_4$ . Для этого сополимеры предварительно трижды переосаждали и сушили в вакууме до постоянной массы при  $60^\circ$ . ИК-спектры снимали на приборе UR-20, призмы  $NaCl$  и  $KBr$  в области  $400-3000\ cm^{-1}$ . Температуру стеклования полимеров определяли, как в работе [14]. Состав сополимеров определяли по расходу мономеров методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта (тексана) и с учетом калибровочных коэффициентов на приборе «Вырхром» с пламенно-ионизационным детектором; носитель — хроматон N-Aw-HMDS, фракция 0,125—0,160 мм, жидкая фаза — 1,2,3-три-*ц*-дианэтокси propane. При сополимеризации бутадиена с ОКТ (катализическая система  $TiCl_4$  с триизобутилалюминием) состав сополимеров рассчитывали также из ПМР-спектров, решая систему уравнений:  $m_1 + m_2 = 1$ ,  $3m_2/2(2m_2 + m_1) = S_{CH_3}/S_{CH}$ , где  $m_1$  и  $m_2$  — содержание бутадиена и триена в сополимере, мол. %,  $S_{CH_3}$  — площадь поглощения метильных протонов,  $S_{CH}$  — то же метиновых протонов. Оба метода расчета состава полимерных продуктов дали хорошее совпадение результатов.

Постоянство содержания 1,4-*цикло*, 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев (определенное по оптическим плотностям характеристических частот) во времени при анализе трех фракций одних и тех же полимерных продуктов указывало на образование однородных истинных сополимеров диенов с триенами.

Сопоставление температур стеклования продуктов (рис. 1) с температурами стеклования гомополимеров диенов и триенов и их механических смесей дополнительно указывали на получение истинных сополимеров, а не смесей гомополимеров. На основании анализа УФ-спектров продуктов сополимеризации диенов и их димеров следует, что в реакцию вступает только сопряженная система двойных связей триена, а изолированная двойная связь в отличие от радикальной полимеризации [7] остается в боковой цепи сополимера. Константы сополимеризации, рассчитанные из диаграммы зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров (рис. 2), представлены в табл. 1.

Значения  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали тремя методами: Файнемана — Росса, этим же методом с последующей переиндексацией мономеров [15] и по

методу Келена — Тюдеша [16]. Полученные значения констант сополимеризации удовлетворительно согласуются между собой. Анализ констант сополимеризации  $r_1 r_2 \rightarrow 1$ , монотонное увеличение  $T_c$  [17] с возрастанием содержания триена в продуктах сополимеризации указывают на случайный характер распределения мономерных звеньев в полимерных цепях \*. Из данных табл. 1 следует, что значения констант сополимеризации для пар мономеров бутадиен — МГТ и бутадиен — ОКТ в присутствии *цис*-пар мономеров бутадиен — МГТ и бутадиен — ОКТ в присутствии *цис*-

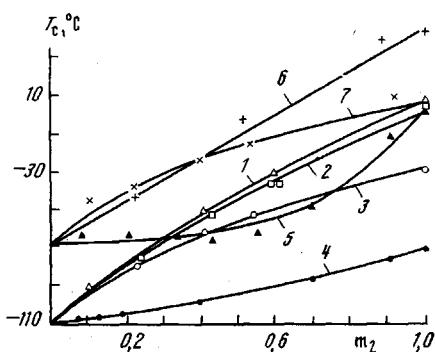


Рис. 1

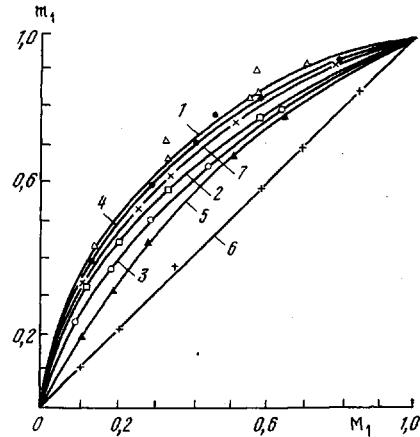


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования сополимеров диенов с триенами от мольной доли триена  $m_2$

Сополимеры: 1 — бутадиен с МГТ; катализитическая система  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2 + \text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>,  $\text{Al} : \text{Ti} = 9 : 1$ ,  $[\text{TiI}_2\text{Cl}_2] = 0,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 — бутадиен с МГТ; катализитическая система  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>,  $\text{Al} : \text{Ti} = 3 : 1$ ,  $[\text{TiCl}_4] = 3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 — бутадиен с ОКТ, катализитическая система  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>,  $\text{Al} : \text{Ti} = 3 : 1$ ,  $[\text{TiCl}_4] = 3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 4 — бутадиен с ОКТ; катализитическая система  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2 + \text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>,  $\text{Al} : \text{Ti} = 9 : 1$ ,  $[\text{TiI}_2\text{Cl}_2] = 0,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 5—7 — изопрен с МГТ, ДМОКТ и ОКТ соответственно; катализитическая система  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>,  $\text{Al} : \text{Ti} = 1 : 1$ ,  $[\text{TiCl}_4] = 3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Рис. 2. Диаграммы зависимости составов сополимеров диенов с линейными триенами от состава исходной мономерной смеси, обозначения кривых, как на рис. 1

и *транс*-регулирующих систем:  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2 + \text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub> ( $r_1 = 5,30$ ;  $r_2 = 0,20$  и  $r_1 = 3,84$ ;  $r_2 = 0,26$  соответственно) и  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub> ( $r_1 = 2,86$ ;  $r_2 = 0,34$  и  $r_1 = 1,95$ ;  $r_2 = 0,37$  соответственно) отличаются друг от друга. Это различие, вероятно, связано с тем, что константа скорости присоединения бутадиена к последнему звену растущей цепи той же природы при сополимеризации указанных мономеров для *цис*-регулирующей системы (на основе  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2$ ) превышает эту же величину для *транс*-регулирующей системы (на основе  $\text{TiCl}_4$ ). Экспериментально установлено, что скорость реакции сополимеризации бутадиена с МГТ на системе  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2 + \text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub> более чем на два порядка превышает скорость сополимеризации этих же мономеров под влиянием  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>.

В работе [18] установлено, что при полимеризации диенов в присутствии координационных систем имеет место симбатность между содержанием 1,4-*цис*-структур в полимере и константой скорости роста. Значительное различие активностей бутадиена и МГТ ( $r_1 : r_2 = 26,5$ ) [19] приводит к тому, что с увеличением содержания менее активного мономера МГТ в сополимере доля брутто 1,4-*цис*-структур убывает, в то время как содержание 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев возрастает. Эти изменения могут быть связаны как с влиянием мономера на микроструктуру бутадиеновой части сополимера, так и с вхождением в полимерную цепь триеновых фрагмен-

\* Состав сополимера изопрена с ДМОКТ равен составу мономерной смеси. Это отвечает случаю азеотропной сополимеризации.

Таблица 1

Константы сополимеризации диенов с линейными триенами, содержащими систему сопряженных двойных связей на координационных системах

Мономеры		Катализитическая система	$r_1$	$r_2$	$r_1r_2$	$r_1/r_2$
диен	триен					
Бутадиен	МГТ	$TiI_2Cl_2 + Al (изо-C_4H_9)_3$	5,30	0,20	1,06	26,5
	ОКТ		3,84	0,26	1,00	14,8
	МГТ		2,86	0,34	0,97	8,4
	ОКТ		1,95	0,37	0,72	5,3
Изопрен	ОКТ	$TiCl_4 + Al (изо-C_4H_9)_3$	3,01	0,27	0,81	11,1
	МГТ		2,00	0,37	0,74	5,4
	ДМОКТ		1,00	1,00	1,00	1,0

Таблица 2

Структура диеновой и триеновой частей сополимеров бутадиена и МГТ, полученных на катализитической системе  $TiI_2Cl_2 + Al (изо-C_4H_9)_3$

Содержание МГТ в сополимере, мол. %	Структура бутадиеновых части цепи			Структура триеновой части цепи		
	1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-	1,4-цис	1,4-транс-	1,2-
0	86	12	2	—	—	—
5	83	14	3	11	41	48
10	79	17	4	12	42	46
15	75	20	5	12	41	47
30	65	23	12	12	42	46
400	—	—	—	11	41	48

тов с отличной от бутадиеновой части конфигурацией звеньев. Для проверки этих предположений проведен анализ ИК-спектров сополимеров, полученных с участием пердейтеробутадиена. В качестве аналитических полос выбраны полосы с волновыми числами 735, 967, 910 [20], 590, 712 и  $674 \text{ см}^{-1}$  [21]. Последние три полосы поглощения характеризуют наличие 1,4-цис-, транс- и 1,2-звеньев для дейтерированных сополимеров.

Из табл. 2 следует, что с увеличением мольного содержания МГТ в сополимере происходит ухудшение микроструктуры бутадиеновой части: уменьшение 1,4-цис-структур с одновременным ростом числа звеньев 1,4-транс-конфигурации. Характерно при этом, что соотношения 1,4-цис- и 1,4-транс-конфигураций (а также абсолютное их содержание) в триеновой части сополимера не претерпевают изменений. Результаты спектроскопических определений находятся в согласии со значениями вышеприведенных констант сополимеризации для этой пары мономеров.

Согласно данным, суммированным в табл. 1, МГТ менее реакционноспособен по сравнению с ОКТ в сополимеризации с бутадиеном (отношение констант сополимеризации  $r_1 : r_2$  для пары мономеров бутадиен — триен равно 26,5 для системы, содержащей МГТ, и 14,8 для пары бутадиен — ОКТ). Аналогичные результаты получены также для этих пар мономеров при их сополимеризации на транс-регулирующей системе. Пониженная реакционноспособность МГТ по сравнению с ОКТ сохраняется и при гомополимеризации этих мономеров в сопоставимых условиях. Действительно, если скорость полимеризации МГТ в присутствии  $TiI_2Cl_2 + \text{триизобутилалюминий}$  ( $Al : Ti = 9 : 1$ ) при  $20^\circ$  равна  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л·мин, то при полимеризации ОКТ она составила  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л·мин.

В то же время при сополимеризации этих триенов с изопреном (табл. 1) наблюдается инверсия активностей (отношение констант сополимеризации 5,4 и 11,1 соответственно). Наблюдаемый эффект связан, по-видимому, с наличием боковой  $\text{CH}_3$ -группы в МГТ, которая увеличивает по сравнению с ОКТ реакционную способность этого мономера по отношению к изопрену, также имеющему  $\text{CH}_3$ -группу. Еще большему сближению реакционных способностей при сополимеризации диенов с триенами способствует подобие структур ДМОКТ и изопрена ( $r_1 : r_2 = 1$ ).

При полимеризации бутадиена и изопрена в присутствии 4-винил-циклогексена-1 и дипентена соответственно на *цис*-регулирующих системах установлено, что циклические димеры диенов не вступают в сополимеризацию с исходными мономерами: это подтверждается данными анализа ИК-спектров полимеров и методом ГЖХ.

Таким образом, сополимеризация бутадиена и изопрена с их димерами и димерными аналогами — линейными триенами с сопряженной системой двойных связей в присутствии каталитических систем на основе  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{TiCl}_4$ , с триизобутилалюминием — приводит к синтезу сополимеров, характеризующихся случайным распределением мономерных звеньев в цепи. Присоединение триена к основной цепи происходит по сопряженной системе двойных связей, в то время как изолированная двойная связь, в отличие от радикальных процессов не затрагивается. Это представляет широкие возможности для полимераналогичных превращений. Введение МГТ в сополимер приводит к уменьшению содержания 1,4-*цис*- и одновременно возрастанию звеньев 1,4-*транс*-конфигурации бутадиеновой части сополимера. Наблюданная инверсия активностей изученных димеров при их сополимеризации с бутадиеном и изопреном в присутствии координационных систем объясняется особенностями строения диена и реакционноспособного линейного триена с сопряженной системой двойных связей.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
19 XII 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Захаркин, Докл. АН СССР, 131, 1069, 1960.
2. И. В. Гармонов, В. А. Дроздов, С. Я. Нильва, Г. Е. Новикова, Л. В. Полякова, В. Н. Соколов, Г. М. Хвостик, А. С. Эстрин, Промышленность СК, 1978, № 1, 6.
3. C. S. Marvel, C. L. Hwa, J. Polymer Sci., 45, 25, 1960.
4. J. Mitsuo, K. Yoshitada, Пат. США 3530106, 1971; РЖХим, 1971, 13C222.
5. Миямото Сигэнори, Япон. пат. 49-16268, 1975; РЖХим, 1975, 1C267.
6. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, Г. И. Иванов, Л. М. Зеленова, Ж. общ. химии, 46, 189, 1976.
7. А. И. Воробьева, М. А. Гуревич, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Р. Г. Тимирова, В. Н. Одиночков, Высокомолек. соед., A16, 1826, 1974.
8. P. Heimbach, Angew. Chemie, 22, 967, 1968.
9. S. Otsuka, T. Kihuchi, T. Taketomi, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3709, 1963.
10. Я. М. Паушкин, А. Г. Юзяк, Нефть и газ, 1961, № 2, 23.
11. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, Г. И. Иванов, Ж. органич. химии, 11, 1636, 1975.
12. В. Н. Одиночков, Р. И. Галиева, Г. А. Толстиков, Ж. органич. химии, 9, 666, 1973.
13. Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, А. Мужай, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A11, 1165, 1969.
14. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
15. T. Kelen, F. Tüdös, Kemisk Kozl., 43, 87, 1975.
16. T. Kelen, F. Tüdös, J. Macromolec. Sci., A9, 1, 1975.
17. И. Н. Смирнова, В. А. Кроль, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 177, 647, 1967.
18. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Н. Н. Стефановская, И. Ф. Гавриленко, В. Л. Соколова, Докл. АН СССР, 229, 119, 1976.
19. И. Т. Фархиева, Р. Х. Кудашев, Ю. Б. Монаков, А. А. Панасенко, Е. А. Глухов, К. С. Минскер, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., B19, 674, 1977.
20. Л. С. Бреслер, В. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Докл. АН СССР, 149, 593, 1963.
21. M. A. Golub, J. J. Shipman, Spectrochim. acta, 20, 706, 1964.

THE COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE AND ISOPRENE  
WITH THEIR LINEAR AND CYCLIC DIMERS  
ON THE ZIEGLER-NATTA CATALYSTS

*Monakov Yu. B., Glukhov Ye. A., Farkhiyeva I. T., Kudashev R. Kh.,  
Minsker K. S., Dzhemilev U. M., Tolstikov G. A., Rafikov S. R.*

S u m m a r y

The copolymerization of butadiene and isoprene with their linear and cyclic dimers has been studied. The copolymers obtained are characterized by the stochastic distributions of monomeric units along a chain. The polymerization constants are found. It is ascertained that the presence of a side CH<sub>3</sub>-group differently affects on the copolymerization features of dimers with butadiene and isoprene.