

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

УДК 541.64:547(313.3+315.5)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА И ПРОПИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Мягкова Л. А., Кропачева Е. Н.

Исследована чередующаяся сополимеризация изопрена с пропиленом под влиянием катализитических систем $TiCl_4 - CH_3COCH_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$ и $[(CH_3)_3SiO]VOCl_2 - Al(iso-C_4H_9)_3$ в различных условиях. Установлено, что в присутствии «титановой» катализитической системы образуется чередующийся сополимер изопрена с пропиленом с преимущественно 1,4-*цис*-, а в присутствии «ванадиевой» катализитической системы — с предпочтительно 1,4-*транс*-микроструктурой изопренового звена. Структура изопреновых звеньев в сополимерах отличается от микроструктуры гомополимеров изопрена, полученных в аналогичных условиях.

В работах [1, 2] сообщено о возможности получения сополимеров изопрена и пропилена состава 1 : 1. По спектрам ПМР авторы не могли судить о количестве диад изопрен — пропилен в сополимерах из-за наложения сигналов метиленовых протонов гомополимеров изопрена, блочных участков изопрена и звеньев изопрена в альтернатных последовательностях [2, 3]. По данным озонирования было установлено наличие в полимерах структур $-CH_2-CH=C-CH_2-CH-CH_2-$ [3]. Суммарное количество



транс-звеньев в диадах изопрена — пропилен и блоках изопрена колебалось от 52 до 13 % за счет изменения количества цис-структур. Геометрическую конфигурацию звеньев изопрена в участках со строгим чередованием мономеров не изучали.

Настоящее исследование посвящено изучению путей получения чередующихся сополимеров изопрена и пропилена под влиянием катализитических систем $TiCl_4 - CH_3COCH_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$ (система I) и $[(CH_3)_3SiO]VOCl_2 - Al(iso-C_4H_9)_3$ (система II) и изучению строения сополимеров.

Для установления структуры сополимеров были использованы методы 1H и ^{13}C ЯМР. С этой же целью нами были синтезированы чередующиеся сополимеры изопрена с пердейтеропропиленом и 1,1,4,4-тетрадейтероизопрена с пропиленом под действием катализитических систем I и II.

Процесс сополимеризации изопрена с пропиленом проводили в атмосфере сухого аргона в терmostатированном металлическом реакторе, снабженном мешалкой и штуцером для отбора проб, в растворе толуола при -30° . Взаимодействие компонентов катализатора осуществляли при -78° . Сополимеры выделяли водной дегазацией и сушили в вакууме. Характеристическую вязкость полимеров определяли в толуоле при 25° .

В работе использовали $TiCl_4$ ОСТ 4818-72, $Al(iso-C_4H_9)_3$, производства Редькинского опытного завода, $C_6H_5COCH_3$, осущененный прокаленной MgO и перегнанный, $[(CH_3)_3SiO]VOCl_2$, синтезированный по методике работы [4]; толуол марки х.ч., перегнанный над KOH , осущененный Al_2O_3 и цеолитами; 1,1,4,4-тетрадейтероизопрен синтезировали по методике работы [5]. Пропилен и изопропрен сушили бутиллитием и переиспаряли в вакууме.

Спектры 1H ЯМР растворов сополимеров в CCl_4 сняты на приборе «Bruker-HX-270». Спектры ^{13}C ЯМР растворов сополимеров в $CDCl_3$ сняты на вышеуказанным приборе при 67,88 МГц в импульсном режиме с Фурье-преобразованием и подавлением $^{13}C-H$ спин-спинового взаимодействия. Внутренний стандарт — тетраметилсиликат.

В спектрах 1H ЯМР сополимеров изопрена с пердейтеропропиленом, полученных под влиянием катализитических систем I и II, отсутствуют сигналы с химическим сдвигом 0,77—0,82, 1,08—1,10 и 1,27—1,31 м.д.

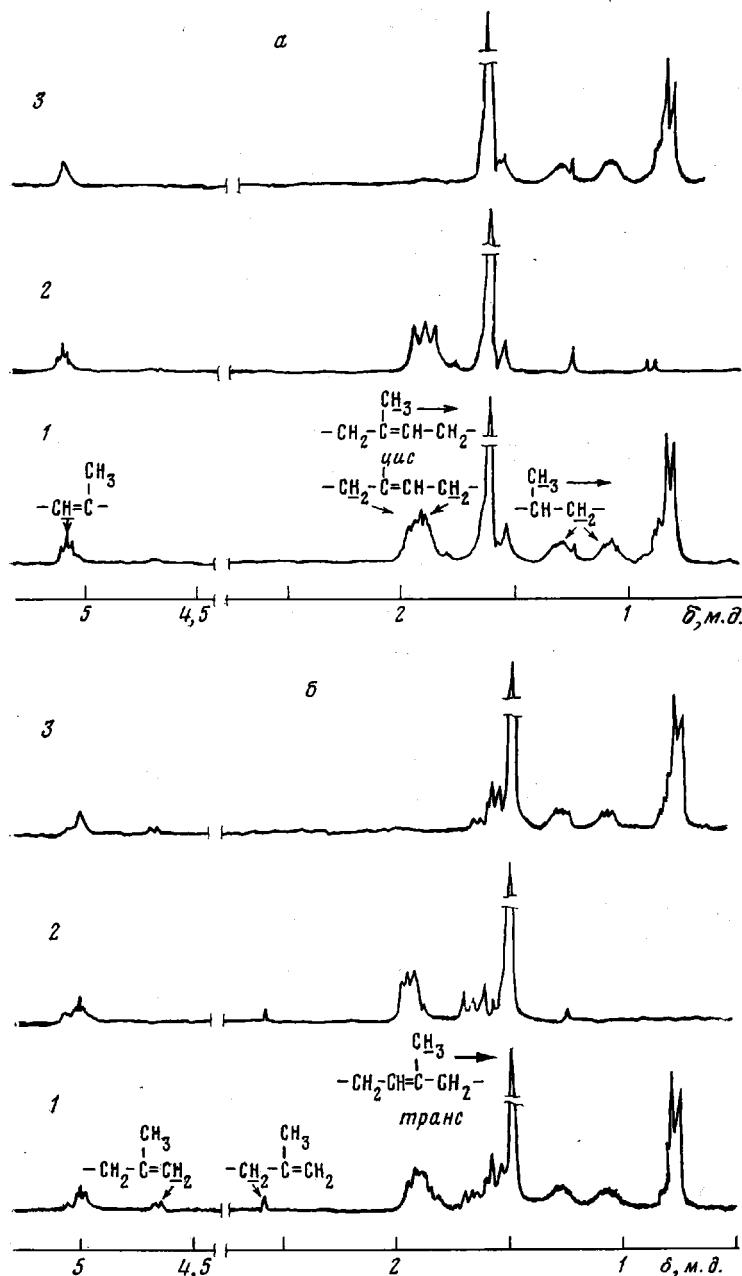


Рис. 1. Спектры ^1H ЯМР чередующихся сополимеров, полученных на катализитических системах I (а) и II (б): 1 — сополимер изопрена с пропиленом, 2 — сополимер изопрена с пердейтеронпропиленом, 3 — сополимер 1,1,4,4-тетрадейтероизопрена с пропиленом

(рис. 1, спектры 2), характерные для протонов пропиленового звена в случае других сополимеров.

Аналогично в спектрах ^1H ЯМР сополимеров 1,1,4,4-тетрадейтероизопрена с пропиленом отсутствует мультиплетный сигнал в области 1,7–1,95 м.д., что подтверждает отнесение этого сигнала к метиленовым протонам изопренового звена (рис. 1, спектры 3).

Спектры ^1H ЯМР (рис. 1, спектры 1) не дают полной информации, необходимой для количественной оценки доли диад изопрен–пропилен и цис-транс-звеньев изопрена в чередующемся сополимере изопрена с пропиленом вследствие перекрывания всех сигналов изопренового звена для блочных и чередующихся последовательностей.

Для подтверждения альтернативности и определения микроструктуры

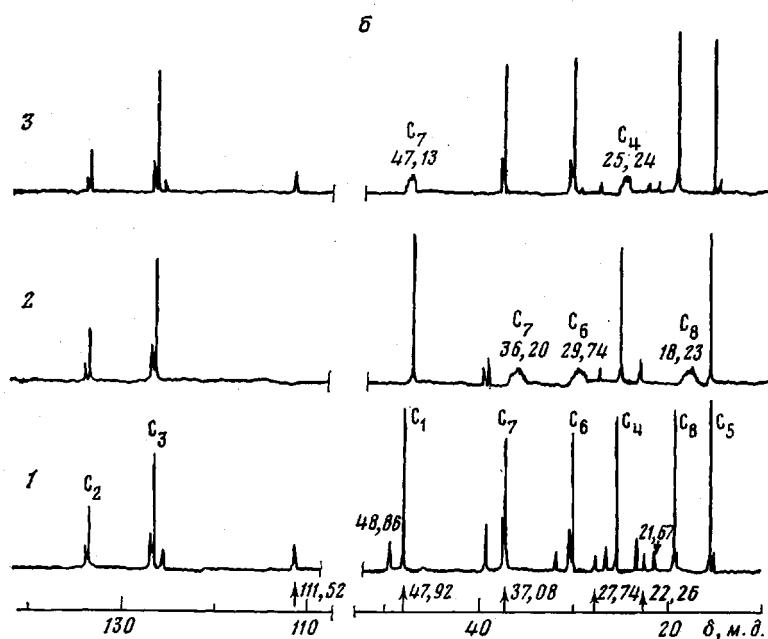
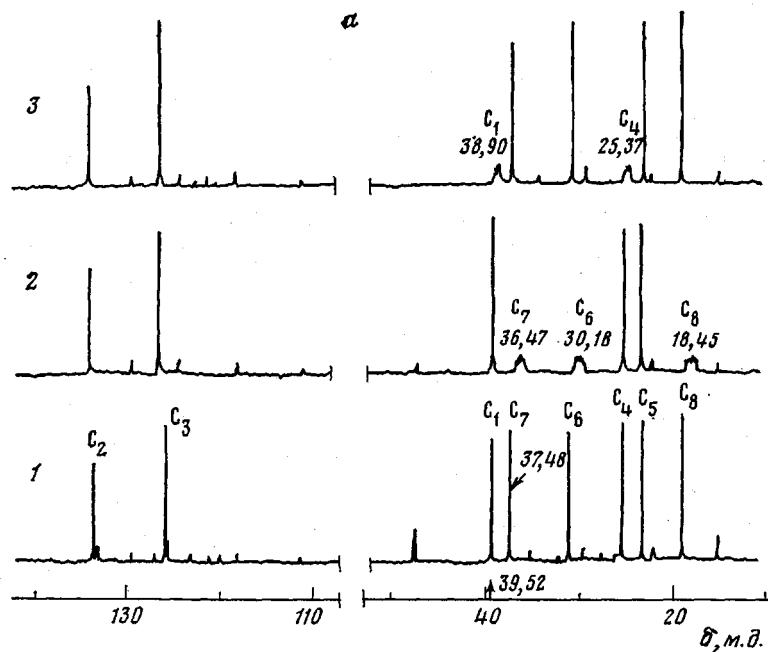
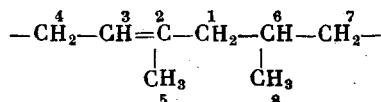


Рис. 2. Спектры ^{13}C ЯМР чередующихся сополимеров, полученных на катализитических системах I (а) и II (б): 1 – сополимер изопрена с пропиленом, 2 – сополимер изопрена с пердейтеропропиленом, 3 – 1,1,4,4-тетрадейтероизопрена с пропиленом

изопренового звена сополимера изопрена с пропиленом был использован метод ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Положения сигналов в спектрах полученных сополимеров (рис. 2, спектры 1) хорошо совпадают с химическим сдвигом углеродов чередующегося сополимера изопрена с пропиленом для типа присоединения «голова к голове» [6]



Спектры ^{13}C ЯМР чередующихся сополимеров изопрена с пердейтеропропиленом и тетрадейтероизопрена с пропиленом (рис. 2, спектры 2)

Таблица 1

Структура сополимеров изопрена и пропилена, полученных под влиянием катализитической системы $TiCl_4-CH_3COC_6H_5-Al$ (изо- C_4H_9)₃ ($C_6H_5COCH_3/TiCl_4=0,9$, $C_3 : C_5$ (мольное)=3, продолжительность полимеризации 20 ч)

Al:Ti	Выход сополимера, %	[η], дл/г	Содержание диад C_3-C_5 , %	Количество звеньев изопрена в диадах C_3-C_5 по данным ^{13}C ЯМР, %	
				1,4-цис	1,4-транс
4	8	0,41	93	83	17
5	11	0,33	94	86	14

Таблица 2

Структура гомополимеров бутадиена и изопрена *

Катализитическая система	Мономер	Структура дисенового звена			
		1,4-цис	1,4-транс	3,4-	1,2-
$TiCl_4-CH_3COC_6H_5-Al$ (изо- C_4H_9) ₃ **	Бутадиен	30	56	0	14
$TiCl_4-CH_3COC_6H_5-Al$ (изо- C_4H_9) ₃	Изопрен	36	44	20	0
$[(CH_3)_3SiO]VOCl_2-Al$ (изо- C_4H_9) ₃	Бутадиен	0	88	0	12
$[(CH_3)_3SiO]VOCl_2-Al$ (изо- C_4H_9) ₃	Изопрен	2	91	7	0

* Полимеризацию диенов проводили в условиях, аналогичных условиям, приведенным в табл. 3. Структуру полибутадиена определяли по данным ИК-спектроскопии, а полизопрена по данным 1H ЯМР.

** Условия получения полибутадиена описаны в работе [9].

Таблица 3

Структура сополимеров изопрена и пропилена, полученных под влиянием катализитической системы $[(CH_3)_3SiO]VOCl_2-Al$ (изо- C_4H_9)₃ ($Al : V=7$, продолжительность полимеризации 2 ч)

$C_3:C_5$ (мольное)	Выход сополимера, %	[η], дл/г	Содержание диад C_3-C_5 , %	Количество звеньев изопрена в диадах C_3-C_5 по данным ^{13}C ЯМР, %		Количество звеньев изопрена в блоках (или гомополимере) по данным ^{13}C ЯМР, %	
				1,4-цис	1,4-транс	1,4-цис	1,4-транс
2	49	0,06	88	34	66	67	33
1	41	0,08	86	31	69	22	78

подтверждают отнесения сигналов C_6 , C_7 , C_8 , C_1 и C_4 , поскольку в спектрах частично дейтерированных сополимеров ввиду отсутствия подавления спин-спинового взаимодействия углерод — дейтерий сигналы вышеуказанных углеродов превращаются в мультиплеты.

Таким образом, однозначно подтверждается, что полученные сополимеры состоят в основном из диад изопрен — пропилен с типом присоединения «голова к голове».

Все расчеты приводимых в дальнейшем данных по структуре чередующихся сополимеров изопрена с пропиленом проводили по соотношению площадей сигналов C_1 ($C_1^{цис}$, $\delta=39,48$ м.д. и $C_1^{транс}$, $\delta=47,92$ м.д.) в спектрах ^{13}C ЯМР.

Для определения доли цис-транс-звеньев в блоках изопрена также использовали сигнал углерода C_1 , положение которого приведено в статье [7]. Сигнал с химическим сдвигом 111,52 м.д. в спектре чередующегося сополимера изопрена с пропиленом (рис. 2, б, спектр 1), полученного на каталитической системе II, по-видимому, относится к метиленовому углероду концевых винилиденовых звеньев. Аналогичное положение сигнала метиленового углерода у двойной связи имеет 3,4-звено полизопрена, но в спектре вышеуказанного сополимера отсутствуют сигналы других четырех углеродов [7], характерные для 3,4-звеньев полизопрена, а в олефиновой области, например, присутствует сигнал с химическим сдвигом 144 м.д., который, вероятно, относится к четвертичному углероду концевого винилиденового звена.

Сигнал с химическим сдвигом 2,58 м.д. в спектре ^1H ЯМР чередующегося сополимера изопрена с пропиленом (рис. 1, б, спектр 1), по-видимому, соответствует метиленовым протонам изопренового звена, связанного с концевой винилиденовой группой.

Сигналы с химическими сдвигами 4,64 и 4,69 м.д. в спектре ^1H ЯМР указанного сополимера (рис. 1, б, спектр 1), по-видимому, принадлежат метиленовым протонам концевого винилиденового звена, образующегося при обрыве полимерной цепи на пропиленовом звене. Об этом свидетельствует отсутствие этих сигналов в спектре ^1H ЯМР (рис. 1, б, спектр 2) и сигналов при 111,52 и 144,0 м.д. (а точнее, превращение их в мультиплеты малой интенсивности) (рис. 2, б, спектр 2) в спектре ^{13}C ЯМР сополимера изопрена с пердейтеропропиленом.

Сигналы с химическими сдвигами 22,6; 27,7; 29,7; 21,7; 22,5; 27,7; 48,9 м.д. в спектрах ^{13}C ЯМР чередующихся сополимеров изопрена с пропиленом (рис. 2, спектры 1), положение которых отличается от сигналов полипропилена [8], предположительно можно приписать концевым алифатическим группам в сополимере.

Интересно отметить, что сигналы при 22,6 и 29,7 м.д. присутствуют в неизменном виде, что особенно отчетливо проявляется в ^{13}C ЯМР спектрах как недейтерированных, так и частично дейтерированных сополимеров изопрена с пропиленом, полученных на катализитической системе I (рис. 2, а).

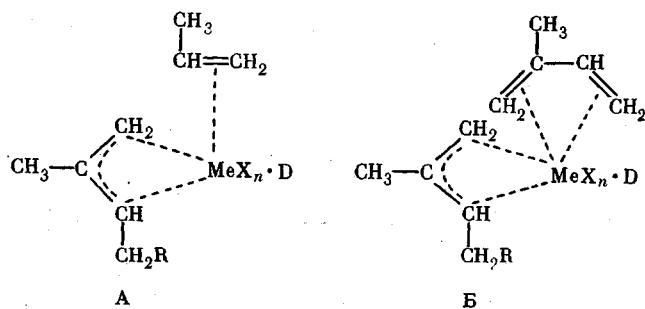
В ^1H ЯМР спектрах протонам при углеродах (с вышеуказанными сигналами) можно приписать химические сдвиги 0,9 и 1,25 м.д. (рис. 1, а).

Количественный расчет спектров ^{13}C ЯМР сополимеров, полученных под влиянием катализитической системы $\text{TiCl}_4-\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{H}_5-\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, показал, что в этом случае происходит процесс чередующейся сополимеризации изопрена с пропиленом (табл. 1) с образованием сополимеров преимущественно *цикло*-структур. Одновременно образуется 6–7% блоков изопрена (или гомополимера изопрена). Гомополимер изопрена, полученный в отсутствие пропилена в аналогичных условиях, содержит 36% *цикло*-звеньев (табл. 2).

Под влиянием катализитической системы $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}] \text{VOCl}_2-\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ также протекает процесс чередующейся сополимеризации пропилена с изопреном. При этом звенья изопрена в диадах изопрен–пропилен состоят преимущественно из *транс*-звеньев (табл. 3). С уменьшением количества пропилена в исходной смеси мономеров увеличивалось количество блоков изопрена (или гомополимера изопрена); соотношение *цикло*-*транс*-звеньев в блочных участках цепи при этом изменялось от 67 : 33 до 22 : 78. Гомополимер изопрена, полученный в аналогичных условиях, в отсутствие пропилена содержал 91% *1,4-транс*-звеньев.

Таким образом, при чередующейся сополимеризации изопрена с пропиленом как под влиянием катализитической системы I, так и под влиянием катализитической системы II, значительно увеличивалось количество *цикло*-звеньев изопрена в диадах C_3-C_5 по сравнению с количеством *цикло*-звеньев в гомополимерах изопрена, полученных в аналогичных условиях.

Такие изменения в структуре звеньев изопрена обусловлены, по-видимому, различиями в величинах констант роста и анти-син-изомеризации в комплексах А и Б.



Для комплексов А k_p/k_n значительно больше, чем для комплекса Б.

Данные о строении сополимеров изопрена с пропиленом, полученных под влиянием каталитической системы, содержащей титан, свидетельствуют о том, что процесс анти-син-изомеризации в этом случае протекает в незначительной степени. Это может быть связано как с большей стабильностью π -комплекса изопрена в активном центре Б по сравнению со стабильностью π -комплекса пропилена в активном центре А, так и с большей скоростью внедрения пропилена по связи Мe—С по сравнению с этой же величиной для изопрена.

Влияние природы переходного металла на структуру чередующихся сополимеров изопрена с пропиленом (табл. 1 и 3) обусловлено, по-видимому, различиями в соотношениях анти-син-структур в состоянии равновесия для каталитических систем I и II.

В отличие от чередующихся сополимеров бутадиена с пропиленом, состоящих главным образом из 1,4-транс-звеньев, полученных как в присутствии каталитической системы II, так и в присутствии каталитической системы I, чередующиеся сополимеры изопрена с пропиленом содержат значительно большее количество 1,4-цис-звеньев.

Структура гомополимеров изопрена и бутадиена, полученных в присутствии каталитических систем I и II, отличается незначительно (табл. 2), поэтому наблюдаемые различия в структуре чередующихся сополимеров C₃—C₄ и C₃—C₅ обусловлены, по-видимому, главным образом различиями в соотношениях k_p/k_n . Тип присоединения изопрена и пропилена — «голова к голове» может свидетельствовать о том, что наиболее выгодно присоединение метинового углерода пропилена, имеющего меньшую электронную плотность по сравнению с метиленовым углеродом пропилена, к метиленовому углероду π -аллильного лиганда, являющемуся наиболее электроотрицательным из двух концевых углеродных атомов π -аллильного лиганда [10].

Литература

1. Пат. 26304 (Япония), 1974.
2. Пат. 26302 (Япония), 1974.
3. Furukawa J., Tsuruki S., Kiji I. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 2999.
4. Schmidt M., Schmidbaur M. Angew. Chemie, 1959, B. 71, S. 220.
5. Cope A. C., Barchtold G. A., Ross P. Z. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3859.
6. Хачатуров А. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 576.
7. Sato H., Tanaka Y. Polymer, 1977, v. 18, p. 581.
8. Crain W. O., Zambelli A., Robertz J. Macromolecules, 1971, v. 10, p. 330.
9. Жучихина И. Г., Кропачева Е. Н., Яценко Л. А., Нельсон К. В., Новикова Н. Н., Хачатуров А. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2259.
10. Druz N. N., Lobach M. I., Khatchaturov A. S., Klepkova V. I. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, p. 743.

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

Поступила в редакцию
17.VI.1981

STUDY OF THE PROCESS OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE AND PROPYLENE UNDER THE ACTION OF TITANIUM AND VANADIUM COMPLEX COMPOUNDS

Myagkova L. A., Kropacheva Ye. N.

Summary

The alternating copolymerization of isoprene with propylene under the action of catalytic systems: TiCl₄—CH₃COC₆H₅—Al(iso-C₄H₉)₃ and [(CH₃)₃SiO]VOCl₂—Al(iso-C₄H₉)₃ in various conditions has been studied. In the presence of «titanium» catalytic system the formation of the alternating copolymer of isoprene with propylene with presumable 1,4-cis-microstructure of isoprene unit was found, while in the presence of «vanadium» system 1,4-trans-structure predominated. The structure of isoprene units in copolymers differs from the microstructure of isoprene homopolymers synthesized in analogous conditions.