

УДК 541.64:547.315

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАДИЕНА-1,3 ПОД ВЛИЯНИЕМ
ГОМОГЕННЫХ ХРОМОВЫХ СИСТЕМ**

**Гавриленко И.Ф., Соколова В.Л., Стефановская Н.Н.,
Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А.**

Изучена полимеризация пентадиена-1,3 под влиянием *трист-п-аллилхрома* и системы циглеровского типа Cr (нафтенат)₃ – триизобутилалюминий. Установлено изменение валентности Cr^{3+} до Cr^{2+} в процессе полимеризации пентадиена-1,3 под действием *трист-п-аллилхрома*. Показана идентичность природы активных центров, ведущих процесс полимеризации под действием обеих систем.

В работах [1–4] было показано, что *трист-п-аллилхром* является катализатором полимеризации бутадиена и изопрена. Образующиеся при этом полимеры содержат преимущественно 1,2- и 3,4-звенья и являются низкомолекулярными продуктами (средняя степень полимеризации бутадиена 10–20, изопрена 25–42).

Полибутадиен и полизопрен той же структуры и ММ образуются при полимеризации под влиянием системы циглеровского типа *трист-ацетилацетонат хрома* – R_3Al [5, 6].

В настоящем сообщении показано, что указанные катализитические системы могут быть использованы для получения олигомеров пентадиена, содержащих сопряженные двойные связи на концах каждой молекулы. В работе в качестве мономеров использовали *транс*- (90–98%) и *цис*-изомеры пентадиена-1,3 (92%), а также смеси с разным соотношением *цис*- и *транс*-изомеров.

Полимеризация пентадиена-1,3 под действием ($\text{p-C}_6\text{H}_5$)₃ Cr . Проведенным исследованием установлено, что *трист-п-аллилхром* является весьма эффективным катализатором полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 (рис. 1, кривая 1). *Цис*-изомер пентадиена-1,3 в принятых условиях полимеризуется чрезвычайно медленно (рис. 1, кривая 3). В случае смеси, содержащей 58% *транс*-изомера, в первую очередь полимеризуется *транс*-изомер (рис. 1, кривая 2), и через 3 ч выход полимера составляет 55% (в расчете на весь введенный пентадиен). При длительном выдерживании реакционной смеси при 50° выход полимера достигает 78%. Повышенный (сравнительно с содержанием *транс*-изомера) выход полимера свидетельствует о том, что в процесс полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 вовлекается также и *цис*-изомер, вероятно, после изомеризации его в *транс*-изомер. В дальнейшем для работы использовали мономер, содержащий 90% *транс*-изомера.

Из сравнения кривых 1 и 4 рис. 1 следует, что скорость полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 в принятых условиях существенно выше скорости полимеризации изопрена. Во всех других ранее известных системах анионно-координационного типа пентадиен-1,3 является значительно менее реакционным, чем изопрен.

При полимеризации пентадиена-1,3 под действием ($\text{p-C}_6\text{H}_5$)₃ Cr образуется полимер смешанной структуры с ненасыщенностью, близкой к теоретической (96% от теоретич.). По данным ИК- и ПМР-спектроскопии, полимер содержит примерно равное количество 1,4- и 1,2-звеньев и до 13% 3,4-звеньев. Звенья 1,4 имеют преимущественно *цис*-конфигурацию, звенья 1,2 – *транс*-конфигурацию (таблица).

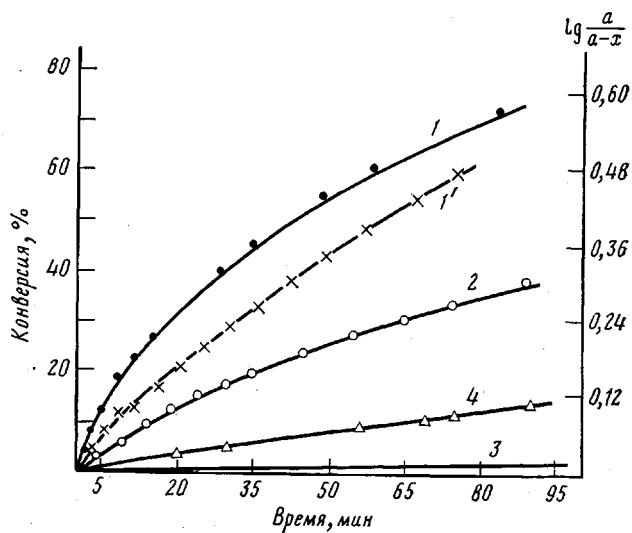
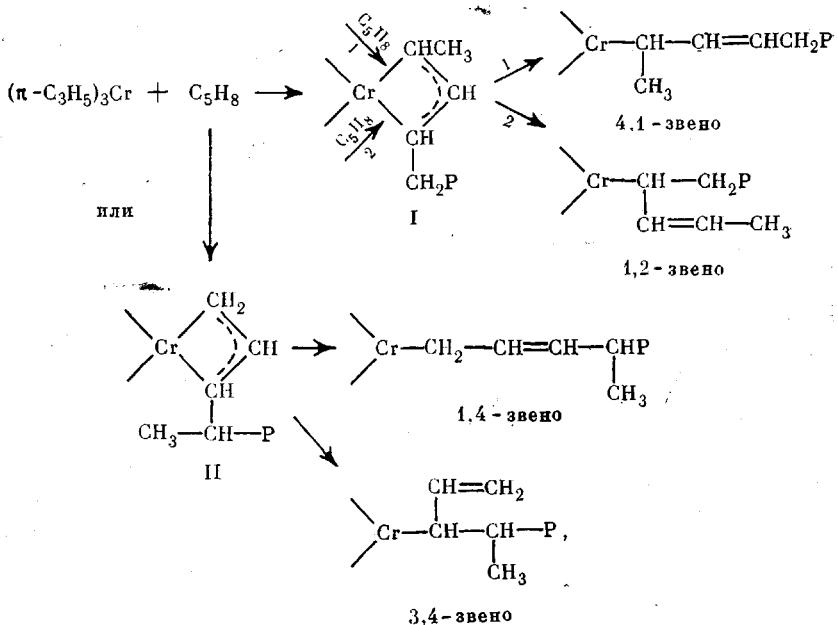


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пентадиена-1,3 (1, 1', 2, 3) и изопрена (4) при 50° под влиянием *трис- π -аллилхрома* (растворитель — толуол). 1' — полулогарифмическая анаморфоза кривой 1. [Мономер] = 2 моль/л; $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Содержание *транс*-пентадиена-1,3 в смеси с *цикло*-изомером 90 (1, 1'), 58 (2) и 0% (3)

Большое содержание в полимере 1,2-звеньев и существенно меньшее 3,4-звеньев свидетельствует о том, что из двух возможных структур π -аллильного активного центра преобладает структура I



где Р — полимерная цепь.

Вхождение мономера по пути 1 приводит к образованию 1,4-звеньев, а по пути 2 — 1,2-звеньев. Структура I (1,3-дизамещенный аллил), как известно, характеризуется более высокой стабильностью, чем структура II, что и обусловливает преимущественное образование 1,4- и 1,2-звеньев.

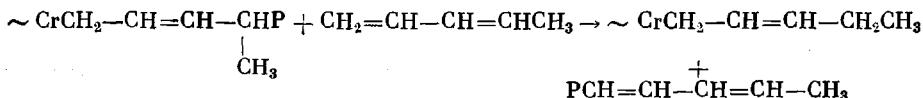
При полимеризации образуется низкомолекулярный полимер ($\bar{M}_n = 3900-4000$). Так же как при полимеризации бутадиена и изопрена, ММ не зависит ни от концентрации мономера, ни от глубины полимеризации (таблица); это указывает на то, что основной реакцией ограничения

**Микроструктура и ММ полимеров, получаемых при полимеризации пентадиена-1,3
под влиянием хромовых катализитических систем**
(Содержание транс-изомера в мономере 82 (опыты 1–6), 78 (опыт 7), 58 (опыт 8)
и 84% (опыты 9–12))

Опыт №	Катализитическая система	$[C_5H_8]$, моль/л	$[Cr] \cdot 10^3$, моль/л	Т. полимериз., °C	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %						М *	
						1,4		1,2		3,4			
						цик-	транс-	цик-	транс-				
1	$(\pi-C_3H_5)_3Cr$	4,0	6	40	52	33	14	7	39	7	3900/4000		
2	$(\pi-C_3H_5)_3Cr$	4,0	6	50	74	33	11	5	41	10	4200/3600		
3	$(\pi-C_3H_5)_3Cr$	4,0	6	60	69	37	1	10	39	13	4000/4300		
4	$(\pi-C_3H_5)_3Cr$	2,0	4	50	53	—	—	—	—	—	4100/ —		
5	$(\pi-C_3H_5)_3Cr$	1,0	2	50	56	—	—	—	—	—	3700/ —		
6	$(\pi-C_3H_5)_3Cr$	2,0	1	50	26	—	—	—	—	—	4000/ —		
7	$[(C_3H_5)_2Cr]_2$	4,0	6	75	21	36	14	14	31	5	— / —		
8	Нафтенат Cr ³⁺ +AlR ₃	3,0	6	50	79	30	15	5	38	12	3200/3000		
9	(Al : Cr=15)	3,0	6	60	83	30	14	6	40	10	2800/3300		
10	(Al : Cr=15)	2,0	6	50	48	—	—	—	—	—	3000/ —		
11	(Al : Cr=15)	3,0	4	50	30	—	—	—	—	—	3400/ —		
12	(Al : Cr=15)	8,0	6	50	38	—	—	—	—	—	3500/ —		

* В числителе – ММ, определенная методом обратной эбулиоскопии, в знаменателе – по реакции с малеиновым ангидридом.

роста полимерной цепи является передача цепи на мономер



Реакция передачи цепи сопровождается появлением сопряженных двойных связей на конце полимерной цепи, что подтверждается данными по реакции полимера с малеиновым ангидридом. Из таблицы видно, что величина ММ полимера, рассчитанная по расходу малеинового ангидрида, совпадает с величиной ММ, определенной методом обратной эбулиоскопии. Рост цепи протекает с участием всех алкенильных групп. Из рис. 1 видно, что процесс полимеризации пентадиена-1,3 протекает без индукционного периода, что обусловлено выгодностью перехода от π-аллильного к более стабильному комплексу пентенильного типа. Анализ полулогарифмической анаморфозы кинетической кривой I' (рис. 1) показывает, что после непродолжительного периода постоянной скорости начинается постепенное ее понижение (скорость полимеризации уменьшается быстрее, чем следовало ожидать из уменьшения концентрации мономера). В процессе полимеризации наблюдается изменение окраски реакционной смеси от вишнево-красной, характерной для растворов $(\pi-C_3H_5)_3Cr$, до темно-коричневой, присущей бис-π-аллилхрому.

На рис. 2 приведена кинетическая кривая перехода Cr³⁺ в Cr²⁺ в процессе полимеризации, проводившейся при 50° и начальной концентрации мономера 1 моль/л и катализатора $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Исходный $(\pi-C_3H_5)_3Cr$ содержал 12% бис-π-аллилхрома. Содержание Cr²⁺ в реакционной смеси определяли по реакции $Fe^{3+} + Cr^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cr^{3+}$.

Из рис. 2 видно, что уже при 6%-ном превращении мономера в полимер 60% хрома обнаруживается в виде Cr²⁺, а при 25%-ной конверсии мономера в полимер практически весь хром превращается в двухвалентный. Однако и после этого полимеризация протекает с достаточно высокой скоростью. Как известно, хроморганическое соединение, полученное при взаимодействии CrCl₂ и C₃H₈MgBr, димерно и представляет собой тетрааллилдихром $[(\pi-C_3H_5)_2Cr]_2$ [7]. Нами показано, что при полимеризации пентадиена-1,3 под влиянием тетрааллилдихрома образуется полимер той же структуры, что и в случае трис-π-аллилхрома (таблица). Как видно из кривой 3 рис. 2, процесс полимеризации в этом случае даже при 75° протекает с неизмеримо меньшей скоростью, чем скорость полимеризации в присутствии соединений двухвалентного хрома, образовавшегося

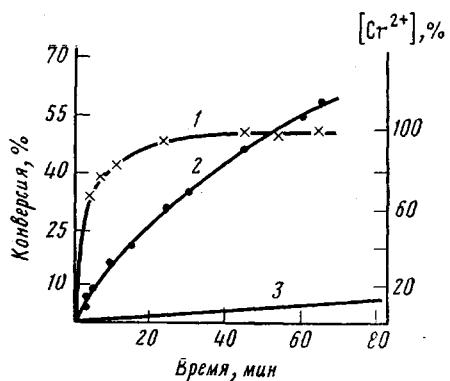


Рис. 2

Рис. 2. Накопление Cr²⁺ в процессе полимеризации пентадиена-1,3 под влиянием ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5$)₃Cr. Начальные концентрации, моль/л: [C₅H₈]=1 (1, 2), 4 (3), [Cr]=5·10⁻³ (1, 2), 6·10⁻³ (3). 50 (1, 2) и 75° (3). Растворитель — толуол. 1 — накопление Cr²⁺, 2 — выход полимера, 3 — полимеризация под влиянием тетрааллилдихрома

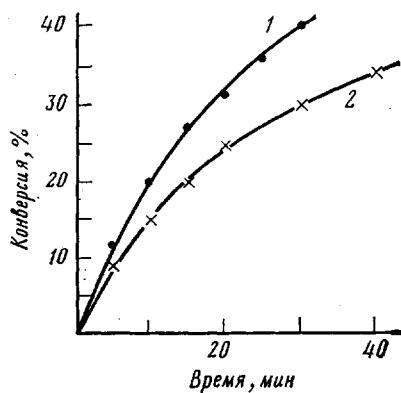


Рис. 3

Рис. 3. Влияние продолжительности хранения ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5$)₃Cr при 0° на эффективность его при полимеризации пентадиена-1,3. [C₅H₈]=2 моль/л, [Cr]=2·10⁻³ моль/л, 50°, растворитель — толуол. 1 — свежеприготовленный ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5$)₃Cr, содержание Cr²⁺ 6,5%; 2 — tris- π -аллилхром, хранившийся неделю, содержание Cr²⁺ 40%

в процессе полимеризации (рис. 2, кривая 2). Это различие в скоростях полимеризации позволяет предположить, что образующееся в ходе полимеризации π -аллильное соединение хрома является мономерным и поэтому обладает большей каталитической активностью, чем тетрааллилдихром.

В связи с изменением соотношения активных центров Cr³⁺ и Cr²⁺ с глубиной процесса кинетические кривые полимеризации отражают суммарный процесс.

Реакция превращения tris- π -аллилхрома в соединение Cr²⁺ протекает и при хранении толуольных растворов этого катализатора при 0°, что приводит к снижению эффективности его действия как катализатора в процессах полимеризации (рис. 3).

Использование индивидуальных хроморганических соединений для получения олигомеров пентадиена-1,3 представляет значительные затруднения главным образом из-за того, что синтез их проводится в среде диэтилового эфира, и возникла необходимость изучения возможности получения олигомеров пентадиена-1,3 в присутствии систем циглеровского типа.

Полимеризация пентадиена-1,3 под действием каталитической системы тринафтенат Cr — триизобутилалюминий. После ряда предварительных исследований было установлено, что система тринафтенат Cr — триизобутилалюминий при отношении Cr : Al=1 : 15 позволяет получать олигомеры пентадиена-1,3 с хорошим выходом и дает наиболее воспроизводимые результаты. Компоненты системы — нафтенат хрома, толуол, пентадиен-1,3 и триизобутилалюминий — сливали в приведенной последовательности при -78°, после чего температура поднималась до 40–60°. При этой же температуре и проводили полимеризацию. Образующийся полипентадиен имеет такую же ММ и структуру, что и полимер, полученный в присутствии ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5$)₃Cr (таблица), и ненасыщенность 95–96% от теоретич. Так же как и в случае полимеризации с tris- π -аллилхромом, пентадиен-1,3 более активен, чем изопрен, и полимеризуется тем быстрее, чем выше содержание в нем *транс*-изомера (рис. 4). Кинетические закономерности полимеризации пентадиена под влиянием этой системы изучали на мономере, содержащем 90% *транс*-изомера. Полимеризация протекает без индукционного периода. Суммарная энергия активации процесса, определенная в интервале температур 40–60°, составляет 84,33 кДж/моль. Образующиеся под действием обеих изученных каталитических систем полимеры содержат на концах цепи сопряженные двойные связи, присутствие которых дает возможность вводить в полимер полярные группы, например, по реакции с малеиновым ангидридом.

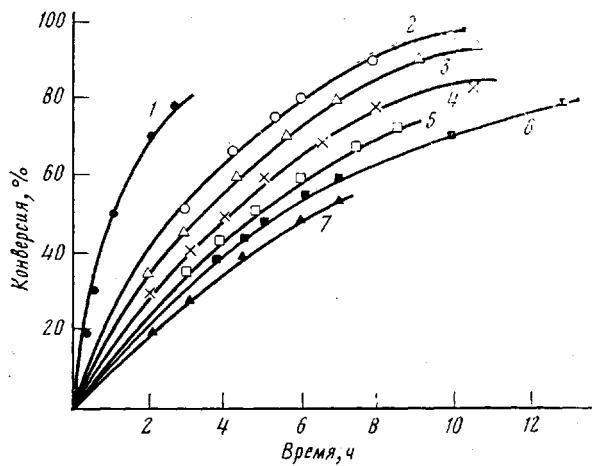


Рис. 4. Кинетика полимеризации диенов под влиянием системы нафтенат $\text{Cr} - (\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ ($\text{Cr} : \text{Al} = 1 : 15$). [Диен] = 3 моль/л, [хром] = $= 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 1 — бутадиен; 2—6 — пентадиен-1,3 с содержанием транс-изомера в мономере 90 (2), 82 (3), 65 (4), 58 (5) и 50% (6); 7 — изопрен

Трис- π -аллилхром получали по методике работы [2]. Пентадиен-1,3 сушили активной окисью алюминия и окончательно досушивали гексановым раствором дилиптилолигидрина. Толуол очищали по методикам, принятым при работе с активными металлорганическими соединениями. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах или дилатометрах, заполняемых на вакуумной установке. После проведения полимеризации ампулу или дилатометр вскрывали, добавляли небольшое количество толуола с метанолом для dezактивации катализатора, вводили неозон Д, отгоняли растворитель и непрореагировавший мономер в вакууме. Микроструктуру полимера определяли методами ИК- и ПМР-спектроскопии [8]. Определение содержания Cr^{2+} в исходном растворе $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$ и в полимеризуемой смеси проводили следующим образом. В присоединенную к вакуумной установке ампулу с полимеризатом или раствором $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$ в токе Ar вводили 5 мл 0,05 н. раствора железоаммонийных квасцов, приготовленного на обескислорожденном водном растворе кислоты, и оставляли до полного обесцвечивания углеводородного слоя. Затем водный слой отделяли от углеводородного и количество образовавшегося Fe^{2+} определяли титрованием 0,02 н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с дифениламином в качестве индикатора.

ЛИТЕРАТУРА

- Wilke G. Angew. Chemie, 1966, B. 78, № 3, S. 157.
- Орешкин И. А., Черненко Г. М., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН ССР, 1966, т. 169, № 5, с. 1102.
- Степановская Н. Н., Шмонина В. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН ССР, 1973, т. 211, № 4, с. 862.
- Гавриленко И. Ф., Лазутский А. Л., Чиркова В. Ф., Степановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН ССР, 1979, т. 249, № 5, с. 1121.
- Bawn C. E. H., North A. M., Walker J. S. Polymer, 1964, v. 5, № 8, p. 419.
- Despande A. B., Subramanian R. V., Kapur S. L. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 4, p. 761.
- Kurras E., Klimsch P. Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., 1964, B. 6, S. 735.
- Beebe D. H., Gordon C. E., Thundium R. N., Throckmorton H. C., Hanlon T. L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 9, p. 2285.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
17.X.1982

POLYMERIZATION OF PENTADIENE-1,3 UNDER THE ACTION OF HOMOGENEOUS CHROMIUM SYSTEMS

Gavrilenko I. F., Sokolova V. L., Stefanovskaya N. N.,
Tinjakova Ye. I., Dolgoplosk B. A.

Summary

Polymerization of pentadiene-1,3 under the action of tris- π -allyl chromium and the system of Ziegler type: $\text{Cr}(\text{naphthenate})_3$ — triisobutyl aluminum has been studied. The change of valency Cr^{+3} to Cr^{+2} during polymerization under the action of tris- π -allyl chromium was observed. The identity of the nature of active centres of polymerization for both systems was shown.