

Влияние отношения $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} : \text{TiCl}_4$ на процесс сополимеризации и структуру образующегося сополимера
 $((\text{C}_2 + \text{C}_5) : \text{TiCl}_4 = 1000, \text{C}_5 : \text{C}_2 = 4, \text{исходная концентрация мономеров } 23,8 \text{ вес. \%}, \text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5 : \text{TiCl}_4 = 0,9, \text{ содержание TiCl}_4 \text{ в полимеризате} = 0,0046 \text{ моль/л})$

| Образец, № | Мольное отношение $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} : \text{TiCl}_4$ | Продолжительность сополимеризации, мин | Степень конверсии, % | | МОЛЬ $\text{V} \cdot 10^{-3}$ Л. МИН (60 мин) | Растворимость в ДЭЭ, % | η , дл/г | Микроструктура изопренового звена в диадах C_2-C_5 , % | | | Диады C_2-C_5 , % | Количество блоков, % | |
|------------|---|--|------------------------|----|---|------------------------|---------------|--|-----------|-----|-----------------------------------|----------------------|------------------|
| | | | чередующийся сополимер | ПЭ | | | | 1,4-цис | 1,4-транс | 3,4 | | $(\text{C}_5)_n$ | $(\text{C}_2)_n$ |
| 1 | 1 | 200 | 1* | 0 | — | — | — | 18 | 74 | 8 | 0 | 100 | 0 |
| 2 | 3 | 180 | 1 | 3 | 1,4 | — | — | 52 | 25 | 23 | 46 | 54 | 0 |
| 3 | 4 | 185 | 3 | 5 | 2,9 | — | — | 57 | 13 | 30 | 90 | 4 | 6 |
| 4 | 5 | 220 | 24 | 7 | 10,3 | 79 | 1,6 | 56 | 4 | 40 | 92 | 0 | 6 |
| 5 | 15 | 235 | 56 | 4 | 14,7 | 93 | 0,7 | 55 | 1 | 44 | 96 | 1 | 3 |
| 6 | 25 | 190 | 34 | 1 | 13,7 | 97 | 0,3 | 55 | 1 | 44 | 98 | 0 | 2 |

* Образуется только гомополимер изопрена.

осуществляли при комнатной температуре, а затем при -78° добавляли $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$. Сополимеры выделяли и удаляли остатки катализатора спиртом или водной дегазацией и сушили в вакууме. Характеристическую вязкость сополимеров η определяли в толуоле при 25° , растворимость сополимеров — в диэтиловом эфире (ДЭЭ). В работе использовали TiCl_4 (ОСТ 4818-72), $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ (Редкинское опытного завода), ацетофенон, осушенный прокаленной MgO и перегнанный; бензофенон, перекристаллизованный в бензоле и перегнанный; ацетон, перегнанный над KMnO_4 и осушенный цеолитами, толуол марки х.ч., перегнанный над KOH , осушенный Al_2O_3 и цеолитами. Изопрен сушили бутиллитием и переиспаряли в вакууме. Этилен сушили Al_2O_3 .

Структуру сополимеров определяли по спектрам ЯМР ^{13}C , снятым на приборе «Брукер-НХ-270».

Для выяснения факторов, определяющих регулярность чередования звеньев изопрена и этилена и микроструктуру звеньев изопрена в сополимере, нами было исследовано влияние компонентов каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{ацетофенон} - (\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ на процесс сополимеризации.

При изучении влияния отношения $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} : \text{TiCl}_4$ было установлено, что при отношении $\text{Al} : \text{Ti} = 1$ образуется только гомополимер изопрена с преимущественно 1,4-транс-структурой (табл. 1, образец 1). Сополимеризация протекает при отношениях $\text{Al} : \text{Ti} \geq 3$. Скорость процесса имеет экстремальную зависимость от количества $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ в системе с максимумом при отношении $\text{Al} : \text{Ti} = 15$ (табл. 1). Характеристическая вязкость образующегося сополимера понижается по мере увеличения отношения $\text{Al} : \text{Ti}$.

Количество диад C_2-C_5 в сополимере повышается с увеличением отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ (табл. 1). Одновременно в сополимере уменьшается количество последовательностей $-(\text{C}_5)_n-$ и $-(\text{C}_2)_n-$ от 54% ($\text{Al} : \text{Ti} = 3$) до 2% ($\text{Al} : \text{Ti} = 25$). Нарушение чередования происходит в основном (за исключением образца 2 табл. 1) за счет образования блочных последовательностей этилена несмотря на то, что изопрен находится в избытке ($\text{C}_5 : \text{C}_2 = 4$) в исходной реакционной смеси. Этот факт указывает на большую относительную реакционную способность этилена по сравнению с изопреном в процессе сополимеризации при отношении $\text{Al} : \text{Ti} \geq 4$.

При увеличении отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ от 3 до 15 симбатно с ростом процента диад C_2-C_5 повышается содержание в них 3,4-звеньев в основном за счет снижения количества 1,4-транс-звеньев. Такие структурные изменения происходят, по-видимому, при увеличении относительной доли диалкилированных форм Ti^{3+} в составе катализатора при росте отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ [4]. Дальнейшее повышение отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ не приводит к изменению микроструктуры изопренового звена чередующегося сополимера.

Таблица 2

Влияние условий процесса сополимеризации на структуру образующегося сополимера
 (*изо*-C₄H₉)₃Al : TiCl₄ = 15, CH₃COC₆H₅ : TiCl₄ = 0,9, исходная концентрация мономеров 23,8 вес.%, температура полимеризации -30°

| Образец, № | Мольное отношение C ₅ : C ₂ | [TiCl ₄], моль/л | Продолжи- тельность полимериза- ции, мин | Степень конверсии, % | | V · 10 ⁻³ , моль л · мин (60 мин) | Раствори- мость в ДЭЭ, % | η, дл/г | Микроструктура изопренового звена в диадах C ₂ -C ₅ , % | | | Диады C ₂ -C ₅ , % | Количество блоков, % | |
|---------------|---|---------------------------------|---|-------------------------------------|----|---|--------------------------------|---------|--|-----------|-----|---|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | | чередую- щийся сополи- мер | ПЭ | | | | 1,4-цис | 1,4-транс | 3,4 | | (C ₅) _n | (C ₂) _n |
| 1 | 4 : 1 | 0,0046 | 235 | 56 | 4 | 14,7 | 93 | 0,7 | 55 | 1 | 44 | 96 | 1 | 3 |
| 2 | 1 : 1 | 0,0046 | 135 | 41 | 7 | 20,6 | 86 | 0,3 | 59 | 1 | 40 | 95 | 2 | 3 |
| 3 | 1 : 2,6 | 0,0046 | 145 | 70 | 9 | 34,3 | 89 | 0,3 | 59 | 0 | 41 | 94 | 2 | 4 |
| 4 * | 1 : 1 | 0,0046 | 220 | 6 | 9 | 10,3 | 40 | 1,5 | 55 | 6 | 39 | 95 | 0 | 5 |
| 5 * | 4 : 1 | 0,0046 | 220 | 24 | 7 | 4,7 | 79 | 1,6 | 56 | 4 | 40 | 94 | 0 | 6 |
| 6 | 4 : 1 | 0,0021 | 160 | 21 | 1 | 8,9 | 97 | 1,3 | 55 | 1 | 44 | 94 | 2 | 4 |
| 7 | 4 : 1 | 0,0074 | 90 | 68 | 10 | 35,7 | 87 | 0,5 | 55 | 1 | 44 | 95 | 1 | 4 |
| 8 ** | 4 : 1 | 0,0040 | 135 | 48 | 2 | 27,3 | 95 | 0,6 | 55 | 1 | 44 | 94 | 2 | 4 |

* (*изо*-C₄H₉)₃Al : TiCl₄ = 5. ** Температура полимеризации -10°.

Таблица 3

Влияние электронодонора на процесс сополимеризации и структуру образующегося сополимера
 (C₅ : C₂ = 4, исходная концентрация мономеров 23,8 вес.%, содержание TiCl₄ в полимеризате = 0,0046 моль/л, (*изо*-C₄H₉)₃Al : TiCl₄ = 15, донор : TiCl₄ = 0,9)

| Образец, № | Электронодонор | Продолжи- тельность полимериза- ции, мин | Степень конверсии, % | | v · 10 ⁻³ , моль л · мин (60 мин) | Раствори- мость в ДЭЭ, % | η, дл/г | Микроструктура изопрено- вого звена в диадах C ₂ -C ₅ , % | | | Диады C ₂ -C ₅ , % | Количество блоков, % | |
|---------------|----------------|---|---------------------------|----|---|-----------------------------------|---------|---|-----------|-----|---|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | чередующий- ся полимер | ПЭ | | | | 1,4-цис | 1,4-транс | 3,4 | | (C ₅) _n | (C ₂) _n |
| 1 | - | 205 | 6 | 6 | 7,6 | 50 | 0,5 | 53 | 3 | 44 | 96 | 1 | 3 |
| 2 | Ацетофенон | 235 | 56 | 4 | 14,7 | 93 | 0,7 | 55 | 1 | 44 | 96 | 1 | 3 |
| 3 | Бензофенон | 195 | 21 | 1 | 11,3 | 94 | 0,9 | 56 | 2 | 42 | 94 | 2 | 4 |
| 4 | Ацетон | 200 | 18 | 2 | 7,6 | 91 | 0,8 | 55 | 6 | 39 | 93 | 1 | 6 |

В качестве побочного процесса протекает гомополимеризация этилена, причем выход полиэтилена снижается при росте отношения $Al:Ti$ от 5 до 25. Последнее может свидетельствовать об уменьшении числа активных центров гомополимеризации этилена.

Нами исследован процесс сополимеризации изопрена и этилена при различных отношениях $C_3:C_2$ и $(iso-C_4H_9)_3Al:TiCl_4$ (табл. 2). При росте содержания этилена в исходной реакционной смеси ($Al:Ti=15$) скорость сополимеризации увеличивается, а при отношении $Al:Ti=5$ снижается. С увеличением содержания этилена в смеси мономеров характеристическая вязкость сополимера уменьшается, по-видимому, в связи с увеличением доли реакций переноса на этилен и растет выход полиэтилена.

При изменении соотношения $C_3:C_2$ количество диад C_2-C_3 и микроструктура чередующегося сополимера не претерпевают значительных изменений.

Чередующаяся сополимеризация изопрена с этиленом может протекать при различных концентрациях катализатора в растворе (табл. 2, образцы 6, 7). Изменение концентрации $TiCl_4$ от 0,0021 до 0,0074 мол/л (система гомогенна в обоих случаях) приводит к повышению скорости чередующейся сополимеризации, выхода ПЭ и уменьшению характеристической вязкости чередующегося сополимера, что, очевидно, связано с повышением числа активных центров чередующейся сополимеризации и гомополимеризации этилена. Повышение температуры полимеризации от -30 до -10° вызывает увеличение скорости чередующейся сополимеризации, снижение выхода ПЭ и характеристической вязкости сополимера (табл. 2, образец 8). Изменение концентрации четыреххлористого титана в растворе, так же как и повышение температуры сополимеризации, практически не влияет на количество диад C_2-C_3 и микроструктуру чередующегося сополимера изопрена с этиленом.

Нами изучено влияние природы кетона на сополимеризацию изопрена с этиленом (табл. 3). При этом было установлено, что скорость сополимеризации зависит от строения кетона и снижается в ряду: ацетофенон $>$ бензофенон $>$ ацетон. В этой же последовательности наблюдается тенденция к снижению процента диад C_2-C_3 в сополимере и 3,4-звеньев в этих диадах в основном за счет увеличения содержания 1,4-транс-звеньев.

Под влиянием каталитической системы $TiCl_4 - (iso-C_4H_9)_3Al$ также образуется чередующийся сополимер изопрена с этиленом (табл. 3, образец 1), но активность этого процесса значительно ниже, чем при использовании каталитической системы, содержащей электронодонор. В отсутствие кетона снижается характеристическая вязкость сополимера. Количество диад C_2-C_3 и структура изопренового звена в этих диадах практически не изменяется. По-видимому, активные центры в бездонорной каталитической системе обладают аналогичной стереоспецифичностью, но меньшей стабильностью по сравнению с системой, содержащей электронодонор, вследствие чего процесс прекращается на ранних стадиях конверсии.

Следует обратить внимание на то, что сополимеры изопрена с этиленом, полученные под влиянием «титановой» каталитической системы, имеют микроструктуру изопренового звена в диадах C_2-C_3 , состоящую в основном из 1,4-цис- и 3,4-звеньев, в то время как под действием каталитической системы, содержащей соединение ванадия, нами были синтезированы чередующиеся сополимеры изопрена с этиленом с преимущественным содержанием 1,4-транс-звеньев (1,4-цис — 8%, 1,4-транс — 84%, 3,4-звеньев — 8%). Этот факт свидетельствует о четкой зависимости стереоспецифичности процесса от природы переходного металла в катализаторе.

Интересно отметить, что микроструктуры чередующихся сополимеров изопрена с этиленом, полученных под влиянием «титановой» каталитической системы, и сополимеров изопрена с пропиленом [5] при прочих равных условиях заметно различаются ввиду образования в первом значительного количества 3,4-звеньев (табл. 4).

Микроструктура чередующихся сополимеров изопрена с олефинами, полученных под влиянием каталитической системы $TiCl_4 - CH_3COOC_6H_5 - (iso-C_4H_9)_3Al$

| Сомомеры | Микроструктура изопренового звена в диадах $C_5 - \text{олефин}$, % | | |
|--------------------|--|-----------|-----|
| | 1,4-цис | 1,4-транс | 3,4 |
| Изопрен – этилен | 55 | 6 | 39 |
| Изопрен – пропилен | 86 | 14 | 0 |

Влияние природы олефина на строение сополимеров, по-видимому, обусловлено различной способностью его внедрения по связи $Me-C$. В случае пропилена внедрение происходит со стороны наименее замещенного метиленового углерода π -аллильного звена в связи с неравномерным распределением электронной плотности в пропилене.

Внедрение этилена, имеющего делокализованную электронную плотность, равновероятно как в этом направлении, так и со стороны метинного углерода концевое π -аллильного звена, что приводит к образованию 1,4- и 3,4-структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Furukawa J., Kabagashi E. Rubber Chem. and Technol. 1978, v. 51, № 3, p. 600.
2. Пат. 26308 (Япония), 1974.
3. Пат. 2943129 (ФРГ).
4. Яценко Л. А., Болдырев А. Г., Жучихина И. Г., Крощачева Е. Н. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 5, с. 1353.
5. Мягкова Л. А., Крощачева Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2143.

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

Поступила в редакцию
3.V.1983

ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE WITH ETHYLENE
UNDER THE ACTION OF $TiCl_4$ —ELECTRON-DONOR
COMPOUND — AlR_3 CATALYTIC SYSTEMS

Myagkova L. A., Kroschacheva Ye. N.

Summary

Alternating copolymerization of isoprene with ethylene under the action of $TiCl_4$ — electron-donor compound — $(iso-C_4H_9)_3Al$ catalytic system has been studied. The main factor affecting the amount of C_2-C_5 diads and microstructure of the copolymer was shown to be the $Al:Ti$ ratio in the catalytic complex. The dependences of parameters of the process, structure and properties of alternating copolymers of isoprene with ethylene on conditions of copolymerization were studied.