

УДК 541.64:547(313.2+315.2)

**ИЗУЧЕНИЕ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПИПЕРИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Мягкова Л. А., Кропачева Е. Н., Эскина М. В., Хачатуров А. С.

Исследована чередующаяся сополимеризация пиперилена с этиленом под влиянием катализитических систем $TiCl_4 - CH_3COC_6H_5 - (изо-C_4H_9)_3Al$ и $[(CH_3)_3SiO]VOCl_2 - (изо-C_4H_9)_3Al$. Установлено, что под действием обеих катализитических систем образуются чередующиеся сополимеры пиперилена с этиленом, состоящие на 53–73% из 1,4-транс-звеньев и на 27–47% из 1,2-транс-звеньев.

В патентах [1, 2] приведены данные об образовании сополимеров пиперилена с этиленом состава 1 : 1 под влиянием катализаторов, содержащих соединения титана или ванадия. Однако там отсутствуют сведения о характере чередования мономеров и микроструктуре пипериленовых звеньев.

С помощью ЯМР 1H и ^{13}C было обнаружено, что сополимеры пиперилена с этиленом, полученные нами, состоят из 1,4-транс- и 1,2-транс-звеньев, расположенных в различной последовательности [3].

Настоящее исследование посвящено изучению путей получения чередующихся сополимеров пиперилена с этиленом под влиянием катализитических систем $TiCl_4$ – ацетофенон – $(изо-C_4H_9)_3Al$ (А) и $[(CH_3)_3SiO] \cdot VOCl_2 - (изо-C_4H_9)_3Al$ (Б), изучению взаимосвязи их структуры с различными параметрами процесса сополимеризации.

Сополимеризацию пиперилена с этиленом проводили в атмосфере сухого аргона в терmostатированном реакторе, снабженном мешалкой и штуцером для отбора проб в толуольном растворе при температуре -30° . Взаимодействие $TiCl_4$ с ацетофеноном осуществляли при комнатной температуре, а затем при -78° добавляли $(изо-C_4H_9)_3Al$. Взаимодействие $[(CH_3)_3SiO]VOCl_2$ с $(изо-C_4H_9)_3Al$ осуществляли при -78° . Сополимеры выделяли спиртом или водной дегазацией и сушили в вакууме. Характеристическую вязкость сополимеров $[\eta]$ определяли в толуоле при 25° , растворимость сополимеров – в диэтиловом эфире (ДЭЭ). В работе использовали $TiCl_4$ ОСТ 3818-72, $[(CH_3)_3SiO]VOCl_2$, синтезированный по методике [4], $(изо-C_4H_9)_3Al$ Редкинского опытного завода, ацетофенон, осушенный прокаленной MgO и перегнанный; толуол квалификации х.ч., перегнанный над KOH , осушенный Al_2O_3 и цеолитами. Пиперилен сушили бутиллитием и перегоняли в вакууме. Используемый пиперилен состоял на 70% из транс- и на 30% из цис-изомера. Этилен сушили Al_2O_3 .

Спектроскопическое изучение чередующихся сополимеров пиперилена с этиленом проводили в условиях, аналогичных [3]. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C сняты при комнатной температуре на спектрометре «Брукер HX-270» с рабочими частотами 270 и 67,88 МГц соответственно. При съемке протонных спектров концентрация растворов образцов составляла 2–3% в $CDCl_3$. Углеродные спектры тех же образцов (15–20% в $CDCl_3$) регистрировали с широкополосной шумовой развязкой от ядер 1H , после 60° импульсов, следовавших с задержкой 8 с, в 32 К памяти ЭВМ. Ширина спектра 12 кГц. Число накоплений 400–500.

Для выяснения факторов, определяющих регулярность чередования звеньев пиперилена и этилена и строение звеньев пиперилена, нами было исследовано влияние соотношения компонентов катализитической системы $TiCl_4$ – ацетофенон – $(изо-C_4H_9)_3Al$ на процесс сополимеризации и структуру образующегося сополимера.

Было установлено, что с увеличением отношения $Al : Ti$ от 3 до 15 возрастает выход сополимера (табл. 1).

Количество диад C_2-C_5 в сополимере пиперилена с этиленом повышается от 32 до 100% по мере роста отношения $Al : Ti$ от 3 до 5. (табл. 1,

опыты 1, 2). При дальнейшем повышении отношения Al : Ti от 5 до 15 количество диад C₂—C₅ не изменяется (табл. 1, опыты 2, 3). Нарушение регулярности чередования при соотношении Al : Ti=3 связано с образованием блочных последовательностей —(C₅)_n—, состоящих на 82% из звеньев 1,4-транс и на 18% из звеньев 1,2-транс. Следует отметить, что в блочных последовательностях увеличивается количество 1,4-транс-звеньев пиперилена по сравнению с диадами C₂—C₅.

С увеличением отношения Al : Ti от 3 до 15 повышается содержание 1,2-транс-звеньев в диадах C₂—C₅ при снижении количества 1,4-транс-звеньев (табл. 1, опыты 1–3). Такие структурные изменения при росте отношения Al : Ti могут быть связаны с увеличением относительной доли диалкилированных форм Ti³⁺ типа TiClR₂·AlX₃, TiClR₂·2AlX₃ в составе

Таблица 1

Влияние условий сополимеризации пиперилена с этиленом под действием катализитической системы [TiCl₄—CH₃COC₆H₅—(изо-C₄H₉)₃Al] на структуру образующегося сополимера
([TiCl₄]=0,004 моль/л, CH₃COC₆H₅ : Ti=0,9. Исходная концентрация C₂ 2,1 моль/л в полимеризате)

Опыт, №	C ₅ : C ₂	[(изо-C ₄ H ₉) ₃ Al] [TiCl ₄]	Продолжительность полимеризации, ч	Степень конверсии, %	Растворимость в ДЭЭ, %	[η], дЛ/г	Диады C ₂ —C ₅ , %	Количество звеньев пиперилена в диадах C ₂ —C ₅ (по данным ЯМР ¹³ C)		
								1,4-транс	1,4-транс	1,2-транс
1	2,8 : 1	3	2,7	4	—	32	0	73	27	0
2	2,8 : 1	5	3,7	23	99	2,2	0	60	40	0
3	2,8 : 1	15	2,5	78	100	0,4	100	55	45	0
4	1,4 : 1	15	2,6	63	99	0,4	100	53	47	0

Таблица 2

Влияние отношения Al : V в катализитической системе [(CH₃)₃SiO]VOCl₂—(изо-C₄H₉)₃Al на процесс сополимеризации и структуру сополимеров пиперилена с этиленом (C₅ : C₂=4. Концентрация [(CH₃)₃SiO]VOCl₂ 0,001 моль/л. Исходная концентрация C₂ 1,1 моль/л)

Опыт, №	[(изо-C ₄ H ₉) ₃ Al] [(CH ₃) ₃ SiO]VOCl ₂	Продолжительность полимеризации, ч	Степень конверсии, %	Растворимость в ДЭЭ, %	[η], дЛ/г	Диады C ₂ —C ₅ , %	Количество звеньев пиперилена в диадах C ₂ —C ₅ , % (по данным ЯМР ¹³ C)			
							1,4-транс	1,4-транс	1,2-транс	
1	3	1,3	20	87	1,3	100	0	58	42	0
2	7	0,5	83	96	2,0	100	0	59	41	0
3	16	0,3	87	98	1,7	100	0	62	38	0

Таблица 3

Влияние условий процесса сополимеризации пиперилена с этиленом под действием катализитической системы [(CH₃)₃SiO]VOCl₂—(изо-C₄H₉)₃Al на структуру образующегося сополимера ((изо-C₄H₉)₃Al : [(CH₃)₃SiO]VOCl₂=7. Исходная концентрация C₂ 1,1 моль/л)

Опыт, №	C ₅ : C ₂	Концентрация [(CH ₃) ₃ SiO]VOCl ₂ в полимеризате, моль/л	Продолжительность полимеризации, ч	Степень конверсии, %	Растворимость в ДЭЭ, %	[η], дЛ/г	Диады C ₂ —C ₅ , %	Количество звеньев пиперилена в диадах C ₂ —C ₅ , % (по данным ЯМР ¹³ C)		
								1,4-транс	1,4-транс	1,2-транс
1 *	1 : 2,9	0,0012	1,6	50	36	0,1	100	0	69	31
2	4 : 1	0,0011	0,5	83	96	2,0	100	0	59	41
3	1,4 : 1	0,0012	0,5	78	99	1,9	100	0	65	35
4	1,4 : 1	0,0006	1,0	75	98	1,1	100	0	61	39

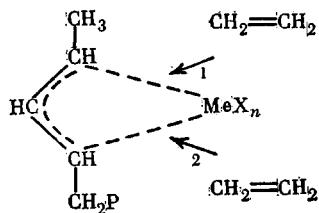
* Исходная концентрация C₂ 4,9 моль/л.

катализатора [5]. *Цис*-звенья в сополимере практически отсутствуют. Снижение соотношения $C_5 : C_2$ исходных мономеров приводит лишь к уменьшению выхода сополимера (табл. 1, опыты 3, 4). Количество диад C_2-C_5 и структура сополимера при этом не изменяются. Гомополимер пиперилена, полученный в условиях опыта 3 (табл. 1), имеет следующий состав: 38% 1,4-*цис*, 29% 1,4-*транс* и 33% 1,2-*транс*-звеньев. Под действием каталитической системы Б также протекает чередующаяся сополимеризация пиперилена с этиленом. Образующийся сополимер на 100% состоит из диад C_2-C_5 , в которых структура пипериленового звена содержит только 1,4-*транс*- и 1,2-*транс*-звенья (табл. 2, 3). Полипиперилен, полученный в условиях опыта 2 табл. 2 с выходом 1%, содержит 64% 1,4-*транс*- и 36% 1,2-*транс*-звеньев. Изменение отношения $Al : V$ от 3 до 16 (табл. 2, опыты 1–3) приводит к повышению выхода и растворимости чередующегося сополимера пиперилена с этиленом. Количество диад C_2-C_5 и структура пипериленового звена не претерпевают заметных изменений в отличие от сополимеров изопрена с этиленом, в которых при $Al : V = 3$ наблюдается значительное снижение процента диад C_2-C_5 .

При изучении влияния соотношения мономеров $C_5 : C_2$ в исходной реакционной смеси (табл. 3, опыты 1–3) установлено, что снижение концентрации пиперилена приводит к росту количества 1,4-*транс*-звеньев последнего за счет уменьшения доли 1,2-*транс*-звеньев, количество же диад C_2-C_5 остается неизменным. Кроме того, снижается степень конверсии и характеристическая вязкость образующегося сополимера, что может быть связано с возрастанием роли реакций ограничения цепи на этилене. Уменьшение концентрации катализатора в системе (табл. 3, опыты 3, 4) приводит к снижению характеристической вязкости, что может быть связано с увеличением количества мономерных форм активных центров. Количество диад C_2-C_5 и строение сополимера заметно не изменяются.

Таким образом, под действием каталитических систем А и Б образуются чередующиеся сополимеры пиперилена с этиленом. В обоих случаях звенья пиперилена имеют 1,4-*транс*- и 1,2-*транс*-конфигурации. Это свидетельствует об отсутствии влияния природы переходного металла на строение диеновых звеньев чередующихся сополимеров пиперилена с этиленом в отличие от чередующихся сополимеров изопрена с олефинами [6, 7]. Так, чередующиеся сополимеры изопрена с этиленом, полученные под действием каталитической системы А, состоят из 1,4-*цис*- и 3,4-звеньев [7]. Каталитическая система Б приводит к образованию сополимера изопрена с этиленом с преимущественно 1,4-*транс*-структурой. Сравнение структур чередующихся сополимеров изопрена с этиленом и пиперилена с этиленом указывает на значительное влияние природы диена на процесс стереорегулирования при чередующейся сополимеризации диенов и олефинов. Чередующиеся сополимеры изопрена с этиленом и пиперилена с этиленом различаются также по степени чередования. Так, количество диад C_2-C_5 в сополимерах изопрена с этиленом, полученных в оптимальных условиях, составляет 82–98%, а в сополимерах пиперилена с этиленом 100%. Этот факт не соответствует предположениям авторов работы [8] о том, что тенденция к чередованию при сополимеризации диенов с олефинами уменьшается в ряду бутадиен>изопрен>*транс*-пиперилен>>*цис*-пиперилен.

Образование 1,4- и 1,2-звеньев пиперилена в чередующихся сополимерах пиперилена с этиленом может быть представлено как внедрение этилена по направлениям 1 и 2 в 1,3-дизамещенное π -алкильное концевое звено. Аналогичные представления приводятся в работе [8].



Такое концевое звено в нашем случае обусловливает образование структур 1,3–5. Участие в реакциях роста 1,1-дизамещенного π-аллильного концевого звена приводило бы к появлению структур с инверсным присоединением звеньев (типа 2 и 6) или с 3,4-звеньями пиперилена. Однако поскольку в полученном нами сополимере отсутствуют 3,4-звенья, то образование активных центров такого типа представляется маловероятным. Факты, прямо или косвенно свидетельствующие об образовании 1,1-дизамещенного π-аллильного концевого звена при ионно-координационной полимеризации пиперилена [9, 10], в нашем случае также отсутствуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 48836 (Япония), 1977.
2. Пат. 21550 (Япония), 1977.
3. Эскина М. В., Мягкова Л. А., Кропачева Е. Н. В кн.: Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1983, с. 21.
4. Schmidt M., Schmidbaur M. Angew. Chemie, 1959, B. 71, S. 220.
5. Яценко Л. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л., ВНИИСК, 1983, с. 18.
6. Мягкова Л. А., Кропачева Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2143.
7. Мягкова Л. А., Кропачева Е. Н., Хачатуров А. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 954.
8. Furukawa J., Kobayashi E. Rubber Chem. and Technol. Rubber Rev., 1978, v. 51, № 3, p. 600.
9. Долгоплоск Б. А., Тилякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982. 386 с.
10. Кормер Б. А., Лобач М. И. В кн. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. 2-е изд. перераб. Л.: Химия, 1983, с. 119.

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

Поступила в редакцию
15.VIII.1984

STUDY OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF PIPERYLENE AND ETHYLENE IN THE PRESENCE OF COMPLEX ORGANOMETALLIC CATALYSTS

Myagkova L. A., Kropacheva Ye. N., Eskina M. V., Khachaturov A. S.

Summary

The alternating copolymerization of piperylene and ethylene in the presence of $TiCl_4/CH_3COC_6H_5/(iso-C_4H_9)_3Al$ and $[(CH_3)_3SiO]VOCl_2/(iso-C_4H_9)_3Al$ catalytic systems has been studied. Under the action of both systems the alternating copolymers are formed having 53-73% of 1,4- and 27-47% of 1,2-trans-units.