

УДК 541(64+24):539.2

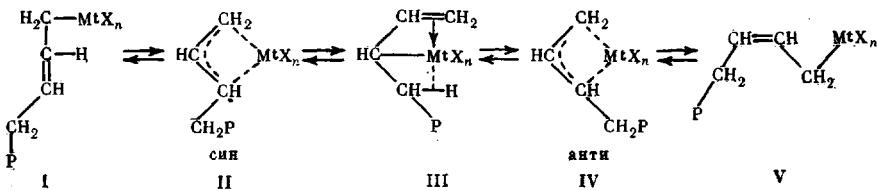
**О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ
И МИКРОСТРУКТУРОЙ ПОЛИБУТАДИЕНА, ПОЛУЧАЕМОГО
НА *цис*-РЕГУЛИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ**

Азизов А. Г., Насиров Ф. А., Алиев В. С.

Установлена симбатность в изменениях содержания 1,4-*цис*-звеньев и ММ полибутиадиена, получаемого на *цис*-регулирующих никельсодержащих системах. Высказана и экспериментально обоснована гипотеза о том, что определяющая роль в регулировании как ММ, так и микроструктуры полибутиадиена принадлежит промежуточным σ -металлорганическим производным, в которых имеется связь $\beta_{\mathrm{C}}-\mathrm{n}$, находящаяся в σ , π -гиперконъюгационном взаимодействии с переходным металлом.

Анализ литературных данных показывает, что существует определенная взаимосвязь между ММ и микроструктурой полидиенов, синтезируемых на координационных системах. Так, низкомолекулярный полибутиадиен с преимущественной *цис*-структурой, синтезируемый на никель- и кобальтсодержащих катализитических системах, в большинстве случаев, характеризуется повышенными количествами 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев соответственно [1–6]. В высокомолекулярных *цис*-полибутиадиене и полизопрене, наоборот, доля *цис*-звеньев составляет свыше 93–95% [2]. В очень высокомолекулярных стереорегуляруемых полидиенах находится более 98–99% *цис*-звеньев [7–9]. Смысл этого явления до сих пор остается непроясненным.

Согласно представлениям, развиваемым в монографии [1], содержание *цис*- и *транс*-звеньев в цепи полидиенов определяется соотношением скоростей роста цепи и антисинизомеризации в активных центрах, идущей через образование промежуточного комплекса III. 1,4-*цис*-Полибутиадиен образуется из анти-, 1,4-*транс*- – из син- π -алкиенильных комплексов в результате внедрения молекулы мономера по связи C_1-Mt (где Mt – переходной металл), а 1,2-звенья – в результате внедрения мономера по связи C_3-Mt (P – полимерная цепь)



Стало очевидным, что ответственными за протекание ограничения роста цепи в координационных системах являются не термодинамическая стабильность переходной связи металл – углерод (энергия разрыва связи составляет 125–250 кДж [10, 11]), а низкие энергии активации таких синхронно-согласованных реакций, как α,β -диспропорционирование, восстановительное элиминирование и т. д. [1, 12]. В случае β -элиминирования легкость протекания реакции обусловлена наличием σ,π -гиперконъюгационного взаимодействия между $\beta_{\mathrm{C}}-\mathrm{n}$ и атомом переходного металла [13].

В связи с этим нам кажется вероятным, что при полимеризации диенов в присутствии катализитических систем на основе соединений переходных металлов ограничение цепи по механизму β -элиминирования или перехода на мономер происходит главным образом с участием промежуточных центров типа III [6].

Такой подход предполагает наличие при определенных условиях симбатности в изменениях содержания 1,4-*цис*-звеньев и ММ полибутиадиена, получаемого на *цис*-регулирующих координационных системах.

В связи с этим в настоящей работе изучена зависимость микроструктуры и ММ полибутиадиена от условий полимеризации, природы и соотношения компонентов никельсодержащих катализитических систем типа Циглера – Натта, приводящих к получению низкомолекулярного полибутиадиена с преимущественной *цис*-структурой [3–6].

Подготовку растворителя, реагентов и проведение экспериментов осуществляли по методикам, принятым при работе с металлорганическими соединениями.

В работе использовали бутадиен с содержанием основного вещества более 97%. В качестве примесей присутствовали бутен-1 (1,65%), бутен-2 (0,55%), этан+этилен+пропан+пропилен (0,8%).

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах в толуоле.

Взаимодействие компонентов катализитической системы осуществляли в присутствии мономера в следующей последовательности. В толуольный раствор соединения никеля после дегазации и замораживания добавляли раствор алюминийорганического соединения и затем конденсировали бутадиен.

Полимер выделяли осаждением метиловым спиртом, содержащим неозон-Д, с последующей сушкой под вакуумом при комнатной температуре.

Микроструктуру полимера определяли ИК-спектроскопически, согласно [14], а ММ вычисляли из значений характеристической вязкости толуольного раствора при 298 К [15].

В табл. 1 собраны данные о зависимости между характеристической вязкостью и микроструктурой полибутадиена, полученного на различных никельсодержащих катализитических системах. Как видно, чем больше лиганды способствуют снижению ММ, тем меньше в полимере оказывается количества *cis*-звеньев. Аналогичное явление ранее наблюдали для

Таблица 1

Взаимосвязь между ММ и микроструктурой полибутадиена, получаемого на различных *cis*-регулирующих никельсодержащих катализитических системах

Катализитическая система *	$[\eta]$ (298 K) дл/г	Микроструктура, %			Лите- ратура
		1,4- <i>cis</i>	1,4-транс	1,2	
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + \text{CF}_3\text{COOH}$	7,0	99,6	0,2	0,2	[16]
$\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	3,7	98,6	0,1	0,3	[17]
$\text{Ni}(\text{нафтенат})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3 + \text{CCl}_3\text{COOH}$	3,38	97	1,5	1,5	[18]
$\text{Ni}(\text{октаноат})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + \text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 1,4\text{-}cis\text{-полибутадиен}$	2,86	97	1,5	1,5	[19]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{хлоранил}$	1,70	97	2,0	1,0	[20]
$\text{Ni}(\text{нафтенат})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF} + \text{CCl}_3\text{COOH}$	1,35	93,2	4,0	2,8	[21]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_5\text{NiCl})_2 + \text{TiCl}_4$	1,13	95,1	3,7	1,2	[22]
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2 + \text{TiCl}_4$	1,08	91,6	6,5	1,9	[23]
$\text{Ni}(\text{ДЭДТК})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	0,17	89,0	8,0	3,0	[5, 6]
$\text{Ni}(\text{стеарат})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	0,115	78,0	20,0	2,0	[3]
$\text{Ni}(\text{нафтенат})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	0,09	72,0	26,0	2,0	[4]

* ДЭДТК — диэтилдитиокарбамат.

Таблица 2

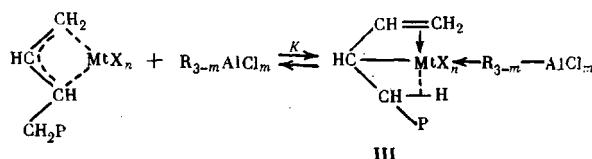
Зависимость выхода, ММ и микроструктуры полибутадиена от концентрации компонентов реакционной смеси и условий проведения полимеризации
(Катализитическая система $\text{Ni}(\text{ДЭДТК})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, растворитель — толуол)

$[\text{Ni}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{M}]$	Соотно- шение $\text{Al} : \text{Ni}$	T, K	Время, мин	Выход, %	$[\eta]$ (298 K), дл/г	\bar{M}_v	Микроструктура, %		
								1,4- <i>cis</i>	1,4-транс	1,2
0,50	3,0	100	298	120	47	0,185	5800	93	5	2
1,00	3,0	100	298	60	67	0,170	5300	89	8	3
2,50	3,0	100	298	20	73	0,140	4300	86	11	3
10,00	3,0	100	298	5	78	0,080	2500	82	16	2
1,00	1,5	100	298	60	56	0,130	4100	91	7	2
1,00	4,5	100	298	60	56	0,220	6900	86	9	5
10,00	3,0	2	298	240	60	0,280	8800	92	6	2
10,00	3,0	10	298	10	78	0,140	4300	83	15	2
10,00	3,0	50	298	5	75	0,085	2600	81	17	2
2,50	3,0	100	288	60	75	0,210	6600	89	8	3
2,50	3,0	100	308	60	78	0,160	5000	87	10	3
2,50	3,0	100	318	60	71	0,150	4700	85	12	3

кобальтовой системы $R_2AlCl + CoCl_2$ под влиянием донорных лигандов (RSR , R_3N , ROR и др.) [24–26]. Было показано, что повышение восстановительных свойств системы приводит к уменьшению скорости полимеризации, ММ полимера и увеличению содержания 1,2-звеньев.

В табл. 2 представлены данные о влиянии концентраций компонентов реакционной смеси и условий проведения полимеризации на характеристики полимеров на примере каталитической системы $Ni(D\bar{E}DTK)_2 + (C_2H_5)_2AlCl$. К понижению ММ и увеличению содержания 1,4-транс-звеньев приводят рост концентраций соединений никеля и алюминия, температуры (в меньшей степени), а также уменьшение концентрации бутадиена.

Факт понижения содержания 1,4-цис-звеньев от 92 до 81–82% при увеличении соотношении $Al:Ni$ от 2 до 100 позволяет предположить, что смысл ограничения цепи с участием алюминийорганического соединения заключается не только в обмене алкильных радикалов у алюминия на растущую цепь, как это общепринято, а также и в увеличении скорости антисинизомеризации. Под влиянием координирующих молекул алюминийорганического соединения в реакционной среде возрастает доля каталитических центров типа III, что в конечном итоге способствует повышению содержания 1,4-транс-звеньев и понижению ММ полимера



Важным доводом в пользу этого является то, что по мере увеличения комплексообразующей способности алюминийорганического соединения при переходе от монохлорида к дихлориду наблюдается уменьшение ММ и содержания 1,4-цис-звеньев (табл. 3). Последнее одинаково уменьшается также с ростом произведения концентраций соединений никеля и алюминия при разных их исходных концентрациях в случае каталитической системы, содержащей диэтилдитиокарбамат никеля и диэтилалюминийхлорид (рис. 1).

На рис. 2 представлены зависимости степени полимеризации, числа полимерных цепей и содержания 1,4-транс-звеньев от конверсии бутадиена. В области низких конверсий наблюдается рост ММ и содержания 1,4-транс-звеньев. Рост ММ, однако, в данном случае обусловлен не механизмом «живых цепей» на начальной стадии процесса, а многоцентровым характером каталитической системы [27, 28]. Об этом свидетельствует тот факт, что при концентрациях центров роста, составляющих 13–44% от концентрации исходного соединения никеля [6, 29], число полимерных цепей, приходящихся на 1 атом никеля, уже при низких конверсиях значительно превосходит единицу. Кроме того, ранее было показано [29], что в данной каталитической системе существуют по крайней мере два типа центров роста, обусловленных наличием дитиогруппы

Таблица 3

Зависимость выхода, ММ и микроструктуры полибутадиена от природы алюминийорганического соединения

(Условия полимеризации: $[Ni]=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[M]=3,0$ моль/л, $Al:Ni=100:1$, 298 K)

Соединение алюминия	Время, мин	Выход, %	$[\eta]$ (298 K), дж/г	\overline{M}_v	Микроструктура, %		
					1,4-цис	1,4-транс	1,2
$(C_2H_5)_2AlCl$	60	67	0,17	5300	89	8	3
$(C_4H_9)_2AlCl$	60	80	0,15	4700	91	8	1
$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	40	96	0,10	3100	88	10	2
$(C_2H_5)_2AlCl_2$	40	90	0,08	2500	84	14	2

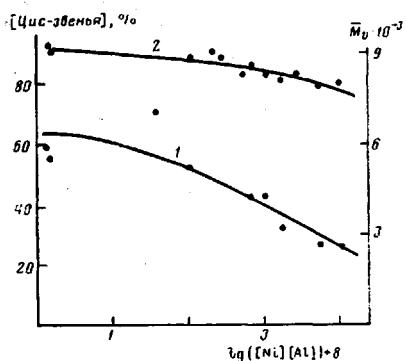


Рис. 1

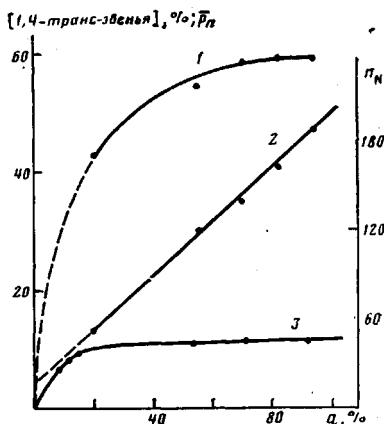


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости ММ (1) и содержания 1,4-цис-зевеньев (2) от произведения концентраций соединений никеля и алюминия. Каталитическая система и условия полимеризации приведены в табл. 2

Рис. 2. Зависимости степени полимеризации \bar{P}_n (1), числа полимерных цепей, приходящихся на 1 атом Ni, n_{Ni} (2), и содержания 1,4-транс-зевеньев (3) от конверсии бутадиена. Каталитическая система $Ni(\text{ДЭДТК})_2 + (C_2H_5)_2\text{AlCl}$, растворитель — толуол. Условия полимеризации: $[Ni] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[M] = 3,0$ моль/л, $\text{Al:Ni} = 100 : 1$, 298 К

и атома хлора. Центры, содержащие в своем составе дитиогруппу, более реакционноспособны и стереоспецифичны на стадии роста, чем хлорсодержащие центры, но менее стабильны по отношению к бимолекулярной дезактивации.

Таким образом, результаты проведенных исследований и анализа литературных данных подтверждают наличие симбатности в изменениях ММ и микроструктуры полибутадиена, получаемого на цис-регулирующих никельсодержащих системах. Следовательно, все факторы, влияющие на соотношения скоростей v_p/v_o и v_p/v_{iz} (где v_p , v_o , v_{iz} — скорости роста, ограничения и антисинизомеризации соответственно) при определенных условиях могут действовать в одном направлении. Этот факт наряду с возможностью получения очень высокомолекулярного полибутадиена, отмеченной в работах [7—9, 16—18], косвенно свидетельствует об определяющей роли комплексов типа III не только в регулировании микроструктуры, но и ММ полидиенов.

ЛИТЕРАТУРА

- Долгополов Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982, 511 с.
- Стереорегулярные каучуки/Под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981, ч. 1. 492 с.
- Lee D. H., Hsu C. C. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, p. 2373.— Опубл. в РЖХим, 1981, № 9, 9C166.
- Родионова Т. А., Туров Б. С., Шилова Г. Н., Уставщиков Б. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 122.
- Насиров Ф. А., Алиев В. С., Азизов А. Г., Исмаилов Т. А., Агаев Ф. М. В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по химии координат. соед. марганца, кобальта, никеля. Тбилиси, 1983.
- Азизов А. Г., Алиев В. С., Алиев С. М., Насиров Ф. А., Ахмедов Д. Б., Агаева Э. У., Гаджиев Р. К. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Уфа, 1985, с. 266.
- Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Гаделева Х. К. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1123.
- Witte J. Angew Makromolek. Chemie, 1981, B. 94, S. 119.
- Валуев В. И., Эстрин А. С., Шляхтер Р. Н., Гармонов И. В., Хачатуров А. С., Австрийская Е. Е. Высокомолек. соед. Б, 1978, № 7, с. 512.
- Davidson P. J., Lappert H. F., Peurse R. Chem. Rev., 1976, v. 76, № 2, p. 219.
- Rappe A. K., Goddard W. A. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 12, p. 3966.
- Kochi J. K. Organometallic Mechanisms and Catalysis. N. Y.—L: Acad. Press, 1978.

13. *Traylor T. G., Berwin H. J., Jerkunica J., Hall M. L.* Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, № 3/4, p. 599.
14. *Хаслам Дж., Виллис Г. А.* Идентификация и анализ полимеров. М.: Химия, 1971. с. 172.
15. *Родионова Т. А., Туров Б. С., Шилова Г. Н., Шилов А. Д.* Пром-сть СК, 1978, № 7, с. 8.
16. Пат. 4812194 (Япония).—Опубл. в РЖХим, 1974, № 4, 4C278.
17. Пат. 3755284 (США).—Опубл. в РЖХим, 1974, № 12, 12C223.
18. Пат. 4911629 (Япония).—Опубл. в РЖХим, 1975, № 20, 20C388.
19. Пат. 3845020 (США).—Опубл. в РЖХим, 1975, № 19, 19T41.
20. *Азизов А. Г.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1971. 30 с.
21. Пат. 4944947 (Япония).—Опубл. в РЖХим, 1975, № 18, 18C249.
22. *Пакура Н. И., Заболотская Е. В., Долгоплоск Б. А.* Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 3, с. 631.
23. *Пакура Н. И., Заболотская Е. В.* Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 11, с. 796.
24. *Виноградов П. А., Долгоплоск Б. А., Згонник В. Н.* Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 5, с. 1147.
25. *Туров Б. С.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1966. 12 с.
26. *Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I., Vinogradov P. A.* J. Polymer Sci. C, 1968, v. 7, № 16, p. 3685.
27. *Азизов А. Г., Мамедов Х. З., Алиев С. М.* Нефтехимия, 1985, № 6, с. 780.
28. *Азизов А. Г., Ахмедов Д. Б., Мамедов Х. З.* В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. молодых ученых-химиков «Современные проблемы физической химии». М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 8.
29. *Азизов А. Г., Алиев В. С., Насиров Ф. А., Исмаилов Т. А.* В кн.: Тез. докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Л., 1984, т. 3, с. 84.

Институт нефтехимических процессов
им Ю. Г. Мамедалиева АН АзССР

Поступила в редакцию
16.VII.1985

ON CORRELATION BETWEEN MOLECULAR MASS AND MICROSTRUCTURE OF POLYBUTADIENE SYNTHESIZED ON *cis*-REGULATING SYSTEMS

Azizov A. G., Nasirov F. A., Aliev V. S.

Summary

The symbiotic character of the change of content of 1,4-*cis*-units and MM of polybutadiene synthesized on *cis*-regulating nickel-containing systems is shown. The predominating role of intermediate σ -organometallic compounds having the $\beta_{\text{C}-\text{H}}$ -bond being in the σ,π -hyperconjugation interaction with the transitional metal both in regulation of MM and microstructure of polybutadiene is assumed and experimentally proved.