

УДК 541.64:547.315.2

***цис-1,4-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА  
И 2-АЛКИЛБУТАДИЕНОВ***

**Скуратов К. Д., Лобач М. И., Хачатуров А. С.,  
Кормер В. А.**

Под действием неодимсодержащей каталитической системы синтезированы гомополимеры 2-алкилбутадиенов-1,3 (А), где алкил — этил, изопропил, и сополимеры А с бутадиеном-1,3 (Б), содержащие преимущественно (>95%) *цис*-1,4-звенья (ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ). Единственным нарушением регулярности построения макромолекулярной цепи является наличие 3,4-звеньев, доля которых в алкилбутадиеновом фрагменте сополимеров падает с ростом содержания Б. Относительная активность соединения А в сополимеризации ( $r_A$ ) выше, чем соединения Б ( $r_B$ ). Распределение мономерных звеньев несколько отличается от бернулиевского повышенным содержанием диадных последовательностей АА и ББ.

Катализитические системы на основе соединений редкоземельных элементов позволяют получать в процессах гомо- и сополимеризации бутадиена (Б) и изопрена полимеры, содержащие в основном *цис*-1,4-звенья [1–3]. Образующиеся сополимеры имеют состав, близкий к составу исходной мономерной смеси, или несколько обогащены бутадиеном [2, 4]. Анализ относительного содержания диад показывает, что распределение мономерных звеньев в случае катализаторов на основе Nd, Pr и Ce приблизительно соответствует бернулиевскому, а в случае Y, Sm, Gd и Dy наблюдается некоторое обогащение блочными структурами [5].

Цель настоящей работы — исследование сополимеризации бутадиена с 2-алкилбутадиенами-1,3 (А), где алкил — этил или изопропил, включающее отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров, определение относительной активности мономеров в процессе сополимеризации, а также получение данных о микроструктуре сополимеров и характере распределения мономерных звеньев.

Полимеризацию проводили в цельнапаянной стеклянной аппаратуре в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) или в стеклянных ампулах с самозатягивающимися резиновыми пробками в атмосфере сухого аргона. Полимеры получали при  $25^\circ$  в бензине, не содержащем примесей непредельных соединений. Алкилбутадиены, полученные пиролизом соответствующих 2-алкил-3-ацетоксибутенов-1 [6], после ректификации подвергали дополнительной очистке путем перевода в сульфоны реакцией с  $\text{SO}_2$  с последующей перекристаллизацией сульфонов из метанола и сублимацией в вакууме. Алкилбутадиены, полученные пиролизом сульфонов при  $150$ – $160^\circ$ , выдерживали над KOH, затем над активированной окисью алюминия. Пердейтеробутадиен синтезировали из гексахлорбутадиена [7] и очищали аналогично. Растворитель и мономеры непосредственно перед опытами переиспаряли в вакууме над небольшими количествами катализатора — продукта взаимодействия спиртового сольваты хлорида неодима с триизобутилалюминием [3]. Содержание примесей в алкилбутадиенах не превышало 0,05% (ГЖХ).

Полимеризацию проводили в присутствии названного катализатора, концентрация которого составляла в расчете на неодим  $0,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Суммарная концентрация мономеров составляла 1 моль/л. В образцах, использованных для определения констант сополимеризации и изучения распределения мономерных звеньев, конверсия не превышала 10%. Состав сополимеров рассчитывали по олефиновым областям спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , содержание 3,4-звеньев — по олефиновой области спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Спектры ЯМР снимали в импульсном режиме на приборе «Vicker HX-270» с рабочей частотой протонного резонанса 270, углеродного — 67,88 МГц. Углеродные спектры ЯМР получали с полным подавлением спин-спинового взаимодействия углерод — протон при числе накоплений 500–10 000. В качестве образцов использовали растворы в  $\text{CDCl}_3$  с концентрацией ~2% для  $^1\text{H}$  и ~5% для  $^{13}\text{C}$ .

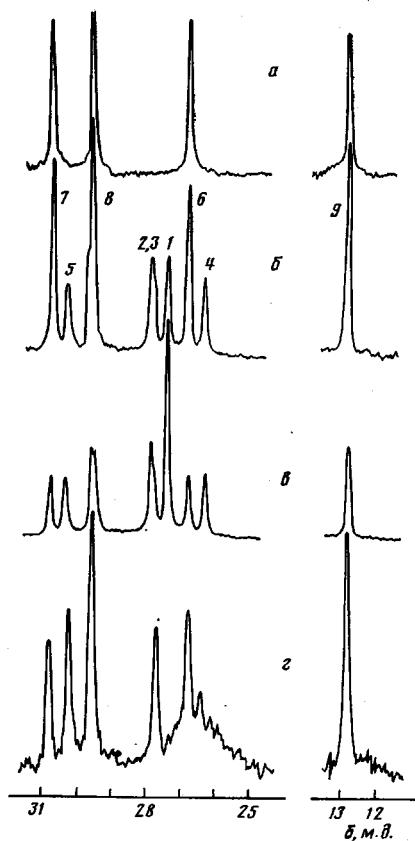


Рис. 1

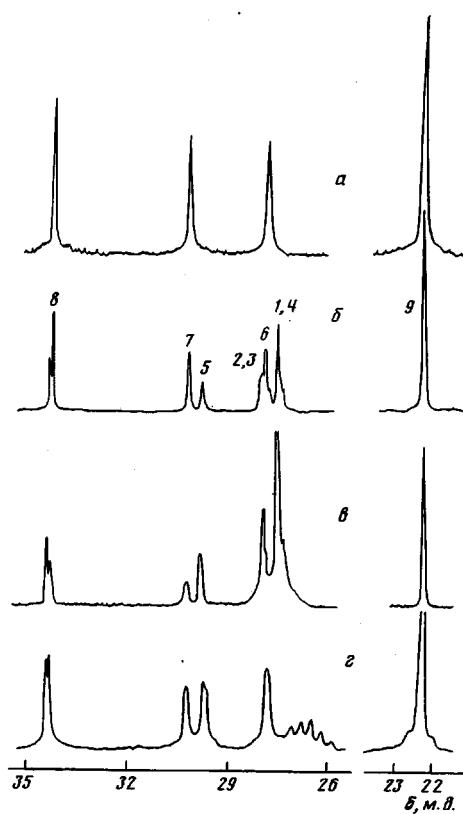


Рис. 2

Рис. 1. Алифатическая часть спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  поли-2-этилбутадиена (*а*) и сополимеров 2-этилбутадиена с бутадиеном (*б*, *в*) и пердейтеробутадиеном (*г*). Мольная доля 2-этилбутадиеновых звеньев в сополимерах *б*, *в* и *г* составляет 67, 42 и 38% соответственно

Рис. 2. Алифатическая часть спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  поли-2-изопропилбутадиена (*а*) и сополимеров 2-изопропилбутадиена с бутадиеном (*б*, *в*) и пердейтеробутадиеном (*г*). Мольная доля 2-изопропилбутадиеновых звеньев в сополимерах *б*, *в* и *г* составляет 56, 35 и 42% соответственно

При гомополимеризации алкилбутадиенов под действием неодимсодержащего катализатора образуются *цис*-1,4-полидиены. Такое строение поли-2-алкилбутадиенов доказано данными спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 1, *а*, 2, *а*), которые свидетельствуют также о строгой регулярности присоединения мономерных звеньев по типу «голова к хвосту» [8]. Единственным нарушением регулярности построения цепи является наличие небольших количеств 3,4-звеньев, содержание которых по данным ПМР составляет для полимеров 2-этил- и 2-изопропилбутадиена  $3,6 \pm 0,3$  и  $3,8 \pm 0,3\%$  соответственно.

По данным ПМР, сополимеры Б и А содержат преимущественно 1,4-звенья [9] (рис. 3). Кроме того, обнаружено небольшое количество 3,4-звеньев, относительное содержание которых в алкилбутадиеновой части падает с увеличением мольной доли бутадиена в сополимере (рис. 4). Аналогичные зависимости ранее были обнаружены для *цис*-1,4-сополимеров бутадиена и изопрена (СБИ), полученных под действием неодимсодержащих катализаторов [2, 4].

Наблюдаемые в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров (рис. 1, *б*, *в*; 2, *б*, *в*) сигналы приписаны нами различным диадным последовательностям звеньев.

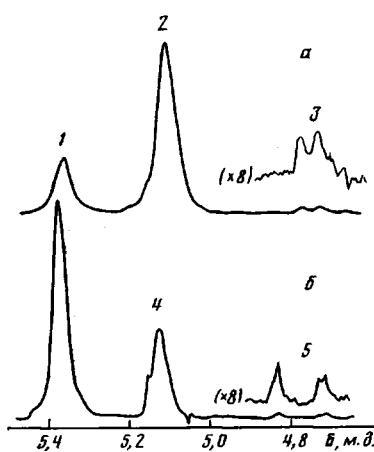


Рис. 3

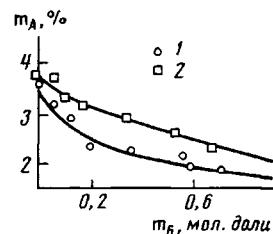


Рис. 4

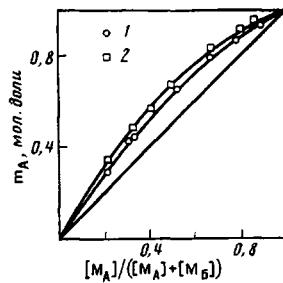


Рис. 5

Рис. 3. Олефиновая область спектров ПМР сополимеров бутадиена с 2-этил- (а) и 2-изопропилбутадиеном (б). Содержание алкилбутадиеновых звеньев в сополимерах составляет 87,4 (а) и 48,3 мол. % (б):

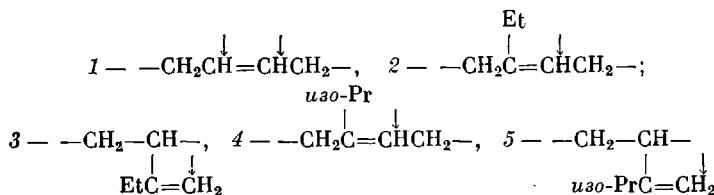
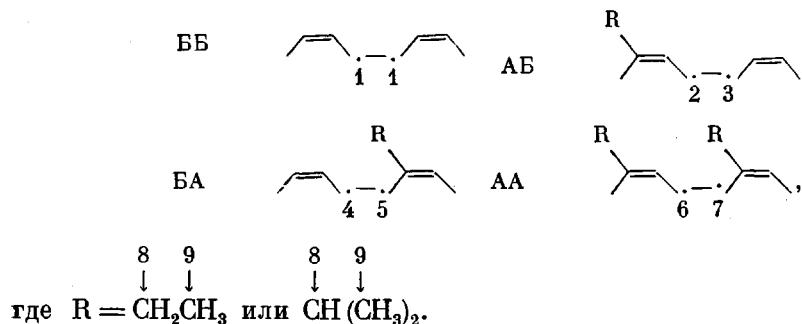


Рис. 4. Зависимость доли 3,4-звеньев в алкилбутадиеновой части СБЭ (1) и СБП (2) от состава сополимеров.  $m_B$  – бутадиеновые звенья,  $m_A$  – алкилбутадиеновые 3,4-звенья

Рис. 5. Зависимость содержания алкилбутадиеновых звеньев в СБЭ (1) и СБП (2) от состава исходной смеси мономеров.  $M_A$  и  $M_B$  – содержание в исходной смеси алкилбутадиена и бутадиена

Обозначим углеродные атомы полидиеновой цепи



Отнесение сигналов к атому 1, принадлежащему диаде ББ, а также к атомам 6–9, принадлежащим последовательности АА, проведено на основе сравнения спектров сополимеров (рис. 1, б, в; 2, б, в) со спектрами цис-1,4-гомополимеров А [8] (рис. 1, а, 2, а) и Б [10].

Положение сигналов метильных атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров и цис-1,4-гомополимеров совпадает. Сигналы атома 8 в спектрах сополимеров расщеплены на два компонента. Высокопольный ком-

понент совпадает с сигналом аналогичного атома в гомополимере; низкопольный следует отнести к атому в гетеродиаде. Как было показано ранее для СБИ [1], положение сигнала метиленового углеродного атома (1, 3 или 4) бутадиенового звена в значительно большей степени определяется конфигурацией его двойной связи (*цис*- или *транс*-), чем природой соседнего звена (бутадиенового или изопренового). Это утверждение выполняется и для атомов 5 и 7 изопренового звена. Полагая, что и для сополимеров бутадиена с другими алкилбутадиенами подобное утверждение сохраняется, мы считали, что в этом случае диеновые звенья, входящие в состав гетеродиад, имеют *цис*-конфигурацию. Для повышения надежности отнесения сигналов атомов, входящих в диады АБ и БА, мы использовали также спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров А с передейтеробутадиеном.

**Сополимер бутадиена и 2-этилбутадиена (СБЭ).** Кроме рассмотренных выше сигналов углеродных атомов гомодиад в спектре СБЭ (рис. 1, б, в) наблюдаются линии  $\delta=26,35$  и  $\delta=30,40$ , а также слабо разрешенные сигналы  $\delta=27,85$  и  $\delta=27,90$ .

В случае СБИ [1] сигналы метиленовых углеродных атомов 3 и 4, принадлежащих бутадиеновому звену, смешены соответственно в низко- и высокопольную области относительно пика  $-\text{CH}_2-$  в *цис*-1,4-полибутадиене. Ожидая подобного характера смещений для сигналов аналогичных атомов в СБЭ, резонанс  $\delta=26,35$  следует приписать атому 4. Сигнал  $\delta=30,40$  следует отнести к атому 5, который близок по химическому окружению к атому 7 ( $\delta=30,80$ ). Сигналы  $\delta=27,85$  и  $\delta=27,90$ , суммарная интенсивность которых равна удвоенной интенсивности полосы  $\delta=30,40$  (или  $\delta=26,35$ ), принадлежат атомам 2 и 3, однако однозначное отнесение представляется затруднительным. Правильность проведенного отнесения подтверждается данными спектра сополимера 2-этилбутадиена с передейтеробутадиеном: синглет  $\delta=26,35$  исчезает, а интенсивности полос  $\delta=27,70$  и  $\delta=30,20$  становятся равными<sup>1</sup>. Таким образом, в спектре СБЭ сигналы  $\delta=27,85$  (или  $\delta=27,90$ ) и  $\delta=26,35$  принадлежат звену Б, а сигналы  $\delta=30,40$  и  $\delta=27,90$  (или  $\delta=27,85$ ) – звену А.

**Сополимер бутадиена и 2-изопропилбутадиена (СБП).** Сигналы  $\delta=27,80$ ,  $30,20$  и  $34,25$  (рис. 2, б, в), совпадающие по значению химического сдвига с сигналами углеродных атомов *цис*-1,4-поли-2-изопропилбутадиена [8], принадлежат диадам АА. Резонанс  $\delta=27,45$ , который совпадает с сигналом метиленового атома углерода *цис*-1,4-полибутадиена, приписан последовательности ББ. Сигналы  $\delta=29,80$  и  $\delta=27,90$ , отсутствующие в спектрах гомополимеров, следует приписать гетеродиадам.

Учитывая данные, полученные для СБИ и СБЭ, об относительном расположении сигналов однотипных атомов в гомо- и гетеродиадах (пары атомов 7 и 5, 1 и 3), резонанс  $\delta=29,80$  следует отнести к атому 5. Сигнал  $\delta=27,90$  принадлежит к атому 2, так как при дейтерозамещении бутадиенового сомономера он смещается в сторону более высокого поля и совпадает с сигналом  $\delta=27,80$  атома 6. Резонанс атома 3 также перекрывается с сигналами атомов 6 и 2. Это подтверждается соотношением интенсивностей:  $S(2+3+6)=2S(5)+S(7)$ , где  $S(i)$  – интенсивность соответствующего углеродного атома. Сигнал атома 4 совпадает с сигналом атома 1.

Сделанные отнесения (табл. 1) позволяют определить величины аддитивных параметров хим. сдвигов  $\Delta C$  для алкильных заместителей в *цис*-1,4-полибутадиеновой цепи (табл. 3). Эти параметры представляют собой изменения хим. сдвигов атомов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$  и  $\gamma'$  при замене в *цис*-1,4-полибутадиене олефинового протона на алкильную группу. Наиболее чувствительны к введению алкильного заместителя в *цис*-1,4-полибутадиеновую цепь, а также к его природе атомы  $\alpha$  и  $\beta$ , отделенные от заместителя только простыми связями. Диапазон изменения хим. сдвигов сигналов этих атомов в ряду заместителей метил-, этил-, изопропил- составляет 2,15

<sup>1</sup> Подобное смещение сигналов атомов 2 и 5 в область высокого поля при дейтерозамещении бутадиенового сомономера наблюдали для СБИ [1].

Таблица 1

Хим. сдвиги сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров бутадиена и 2-алкилбутадиенов

Алкилбутадиен	Хим. сдвиги (м. д.) для атома, %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Изопрен [1]	27,45	28,05	27,80	25,90	31,95	26,45	32,30		
2-Этилбутадиен	27,45		27,85 27,90	26,35	30,40	26,80	30,80	29,55 29,60	12,90
2-Изопропилбутадиен	27,45	27,90	27,80 27,90	27,5	29,80	27,80	30,20	34,25 34,35	22,25

Таблица 2

## Распределение звеньев в сополимерах бутадиена и 2-алкилбутадиенов

Алкилбутадиен	Мольная доля алкилбутадиена				Мольные доли диад **		
	в исходной смеси мономеров	в сополимере (A)			[AA]	[AB]+[BA]	[BB]
		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$				
			$-\text{CH}=$	$-\text{CH}_2^*-$			
2-Этилбутадиен	$0,300 \pm 0,003$	$0,418 \pm 0,004$	$0,42 \pm 0,01$	$0,395 \pm 0,020$	$0,19 \pm 0,01$ (0,18)	$0,41 \pm 0,02$ (0,48)	$0,40 \pm 0,02$ (0,34)
2-Изопропилбутадиен	$0,410 \pm 0,004$	$0,562 \pm 0,004$	$0,56 \pm 0,01$	$0,585 \pm 0,045$	$0,39 \pm 0,03$ (0,32)	$0,40 \pm 0,04$ (0,49)	$0,21 \pm 0,05$ (0,19)

\* Рассчитано по формуле  $(A) = [AA] + \frac{1}{2}([AB] + [BA])$ .\*\* Мольные доли диад рассчитаны по формулам (1) из интенсивностей сигналов метиленовых углеродных атомов. В скобках приведены значения, рассчитанные в предположении бернуlliевского распределения:  $[AA] = (A)^2$ ,  $[BB] = (B)^2$ ,  $[AB] + [BA] = 2(A)(B)$ .

Таблица 3

Аддитивные параметры хим. сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  для алкильных заместителей

Алкил	Аддитивные параметры хим. сдвигов (м. д.) для атомов			
	$\Delta C_\alpha$	$\Delta C_\beta$	$\Delta C_{\beta'}$	$\Delta C_{\gamma'}$
$\text{CH}_3$ [1]	4,50	-1,55	0,60	0,35
$\text{C}_2\text{H}_5$	2,95	-1,10	0,40 0,45	0,40 0,45
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	2,35	0	0,45	0,35-0,45

Таблица 4

Константы сополимеризации бутадиена  $r_B$  и 2-алкилбутадиенов  $r_A^*$ 

Алкилбу- тадиен	$r_B$	$r_A$	$r_B r_A$
2-Этилбутадиен	$0,79 \pm 0,08$ ( $0,84 \pm 0,10$ )	$2,2 \pm 0,2$ ( $2,2 \pm 0,3$ )	$1,7 \pm 0,4$ ( $1,8 \pm 0,5$ )
2-Изопропилбута- диен	$0,7 \pm 0,1$ ( $0,7 \pm 0,1$ )	$2,7 \pm 0,3$ ( $2,6 \pm 0,4$ )	$1,9 \pm 0,5$ ( $1,8 \pm 0,6$ )

\* Значения рассчитаны методом Келена — Тюдоша [12] из данных по составу (рис. 5). В скобках приведены величины, вычисленные по формулам (2).

и  $\sim 1,5$  м.д. соответственно. Сигналы атомов  $\beta'$  и  $\gamma'$  испытывают лишь небольшое смещение в слабое поле по отношению к резонансам метilenовых атомов углерода полибутадиена, мало зависящее от природы алкильной группы.

Используя сделанные отнесения, можно рассчитать доли диадных последовательностей звеньев по соотношениям

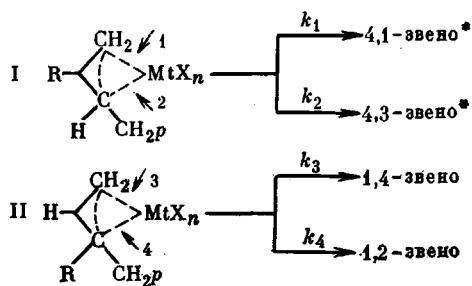
$$\begin{aligned} [\text{ББ}] &= S(1)/X, \quad [\text{АА}] = [S(6) + S(7)]/X \\ [\text{АБ}] + [\text{БА}] &= [S(2) + S(3) + S(4) + S(5)]/X, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $X = \sum_{i=1}^7 S(i)$ . При расчете долей диадных последовательностей для СБП мы полагали, что  $S(2) = S(3) = S(4) = S(5)$ , а  $S(6) = S(7)$ . В табл. 2 приведены доли диадных последовательностей, вычисленные по уравнениям (1), а также рассчитанные из состава сополимеров в предположении бернуlliевского распределения. Сравнение этих величин свидетельствует о повышенном содержании микроблоков в исследуемых образцах сополимеров. На основании вычисленных по формулам (1) долей диад можно определить значения констант сополимеризации [11]

$$r_B = \frac{[\text{M}_A]}{[\text{M}_B]} \frac{2[\text{ББ}]}{[\text{АБ}] + [\text{БА}]}, \quad r_A = \frac{[\text{M}_B]}{[\text{M}_A]} \frac{2[\text{АА}]}{[\text{АБ}] + [\text{БА}]}, \quad (2)$$

где  $[\text{M}_A]$  и  $[\text{M}_B]$  — мольные концентрации А и Б в исходной смеси. Полученные величины близки к значениям, вычисленным из зависимости состава сополимеров от исходного соотношения мономеров (рис. 5, табл. 4).

Попытаемся интерпретировать полученные данные по микроструктуре с позиций концепции, рассматривающей формирование 1,4-, 4,1-, 4,3- и 1,2-звеньев в процессах полимеризации диенов под действием каталитических систем на основе соединений переходных металлов как результат атаки молекулой мономера активных центров I и II  $\pi$ -аллильного типа



В рамках этой схемы можно провести соответствие между близким содержанием 3,4-звеньев в гомополимерах изопрена [3, 15], 2-этил- и 2-изопропилбутадиенов и независимостью отношения  $k_1/k_2$  от размера заместителя в мономере, а следовательно, и в комплексе I. Отсутствие в поли-2-алкилбутадиенах 1,2-звеньев, а также звеньев, присоединенных по принципу «голова к голове» и «хвост к хвосту», соответствует малой доле комплекса II. Характер зависимости содержания алкилбутадиеновых 3,4-звеньев от состава сополимеров свидетельствует, по-видимому, о том, что в случае атаки активного центра I молекулой бутадиена отношение  $k_1/k_2$  выше, чем при атаке этого же центра молекулой алкилбутадиена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lobach M. I., Poletayeva I. A., Khachaturov A. S., Druz N. N., Kormer V. A. // Polymer. 1977. V. 18. № 11. P. 1196.
2. Shen Z., Song X., Xiao Sh., Yang J., Kan X. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 5.
3. Shen Z., Ouang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
4. Монахов Ю. Б., Марина Н. Г., Дувакина Н. В., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 3. С. 617.
5. Xie D., Xiao Y. // Gaofenxi Tongxun. 1982. № 3. P. 202.
6. Marvel C. S., Myers R. L., Saunders I. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 5.
7. Craig D., Fo lter R. B. // J. Organ. Chem. 1961. V. 26. № 3. P. 713.
8. Розинова О. А., Долинская Э. Р., Хачатуров А. С., Кормер В. А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 5. С. 1219.
9. Ohno R., Kawakami M., Tanaka Y. // Polymer J. 1973. Т. 4. № 1. P. 49.
10. Bywater S. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 11. P. 203.
11. Koenig L. J. Chemical Microstructure of Polymer Chains. N. Y., 1980. P. 100.
12. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromolecular Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
13. Кормер В. А., Лобач М. И. // Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. 2-е изд. перераб. Л., 1983. С. 113.
14. Долгополов Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М., 1982.
15. Кормер В. А., Васильев В. А. // Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. 2-е изд. перераб. Л., 1983. С. 175.

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

Поступила в редакцию  
30.I.1986

#### *cis*-1,4-COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE AND 2-ALKYL BUTADIENES

Skuratov K. D., Lobach M. I., Khachaturov A. S., Kormer V. A.

#### Summary

Homopolymers of 2-alkyl butadienes-1,3 (A) with alkyl being ethyl and isopropyl and copolymers of A with butadiene-1,3 (B) containing presumably (>95%) *cis*-1,4-units (data of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) have been synthesized in the presence of neodymium-containing catalytic system. The only distortion of the chain regularity is the presence of the 3,4-units, their fraction in the B fragment is decreased with increase of B content. For copolymerization of A and B the ratio  $r_A > r_B$  is valid. The units distribution in the copolymer chain deviates from Bernullian one because of the enhanced content of AA and BB diads.

\* Звенья, которым по данным ЯМР приписана структура 1,4- и 3,4-, в соответствии с рассматриваемой схемой было бы правильнее называть звеньями 4,1- и 4,3- соответственно.