

УДК 541.64:543.422.23:547.315.2

© 1990 г. А. С. Хачатуров, В. П. Иванова, А. С. Эстрин,
Е. Л. Абраменко, В. И. Валуев

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИНИЦИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА ГЕТЕРОГЕННОЙ
ЦИГЛЕРОВСКОЙ СИСТЕМЕ МЕТОДОМ
МНОГОИМПУЛЬСНОГО ЯМР**

Высокочастотная ЯМР-спектроскопия в сочетании с многоимпульсными методиками использована для изучения превращений, происходящих при полимеризации изопрена гетерогенным катализитическим комплексом Циглера при повышенных температурах. По структуре терминальных фрагментов макромолекул показана вероятность протекания в системе процессов спонтанного обрыва цепи с образованием связи металл — гидрид, способной к последующим реакциям обмена. Для объяснения механизма инициирования использована модель Косси, модифицированная представлением о α -аллильной природе активного центра полимеризации.

Использование новейших технических и методических возможностей ЯМР-спектроскопии позволило определить индивидуальные спектральные параметры начальных и концевых фрагментов (**НФ** и **КФ**) цепи сравнительно низкомолекулярного полизопрена [1]. По спектрам ЯМР ^{13}C показано, что в гетерогенном катализитическом комплексе Циглера — Натта (**ГКК**) первое звено изопрена внедряется по связи металл — углерод с алкилированием преимущественно незамещенной двойной связи мономера, а алкоголиз растущей макромолекулы приводит к образованию 2-метил-1-бутиенильного **КФ**; сделан вывод о α -аллильной природе активного центра. Для узких фракций полизопрена выявлена удовлетворительная корреляция между **ММ** и содержанием в них алкильных **НФ**.

В настоящей работе исследованы образцы полизопрена, полученные при избытке **ГКК** и повышенных температурах полимеризации, рассмотрены некоторые типы ограничения цепи, возможная природа инициатора полимеризации, возобновляющейся после акта обрыва, и предполагаемый механизм инициирования.

Полимеризацию изопрена проводили в толуоле на следующих видах **ГКК** (табл. 1): $\text{TiCl}_4 : \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 = 1$ (система 1); $\text{TiCl}_4 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 1$ (система 2); $\text{TiCl}_4 : \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, сформированном в присутствии мономера (система 3); (перечисленные **ГКК** после смешения компонентов содержат 1 моль TiCl_3 на 1 моль AlR_2Cl в растворе); твердая фаза из системы 1, дважды промытая сухим дезаэрированным растворителем до следов хлора в нем и содержащая ~ 8 мол. % Al (система 4); к твердой фазе системы 4 добавлена растворимая часть системы 2 в эквимольном количестве (система 5). Для разделения фаз **ГКК** и для отделения «живых» полимерных цепей, связанных с частичками **ГКК**, от находящихся в растворе полимеризата макромолекул (концентрация полимера <2 вес. %), применяли центрифугирование при 2000 и 6000 об./мин соответственно. Содержание мономера в шихте составляло ~ 12 об. %, конверсия 60—80%.

Спектры ЯМР высокого разрешения получены на спектрометре «Брукер-500» с рабочими частотами для протонов 500 МГц и для ^{13}C 125,7 МГц при комнатной температуре. Для отнесения сигналов ЯМР использовали многоимпульсные эксперименты: методику гомо- или гетероядерной корреляционной двумерной спектроскопии [2] и опыты с переносом поляризации ядер DEPT [3]. Образцами служили растворы полимеров в CDCl_3 с концентрациями для $^1\text{H} \sim 1\%$, для $^{13}\text{C} \sim 3\text{--}10\%$. Диапазон спектра ЯМР ^{13}C 0—150 м. д. размещался в 32К ячеек памяти ЭВМ. Повышение точности измерений интенсивностей сигналов достигалось накоплением 10^3 — 10^4 спектров с задержкой 6 с. Абсолютная погрешность для слабых (доли процента)

Таблица 1

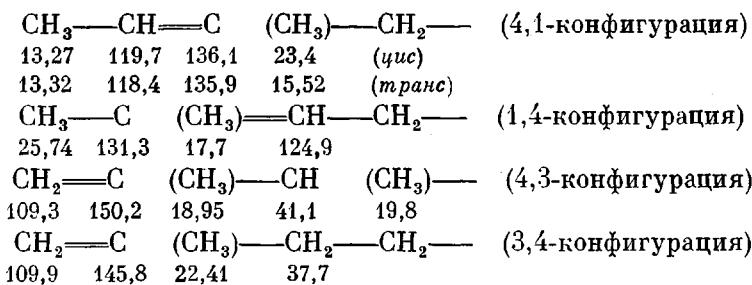
Состав терминальных фрагментов макромолекул в зависимости от условий полимеризации изопрена

Катализитическая система	Мольное отношение мономера: КФ	T°	Алкил АОС в растворе	\bar{M}_n (ГПХ)	Расчет содержания терминальных звеньев						
					по \bar{M}_n	по ЯМР ^{13}C					2-метил-1-бутильное (концевое) звено
						—C ₄ H ₉	—C ₂ H ₅	4,1-C ₆ H ₅	1,4-C ₆ H ₅		
3	3,5	-10	-изо-C ₄ H ₉	7 100	0,95	0,12	-	0,35 (цис) 0,25 (транс)	0,30	0,46	
1	10	0	-изо-C ₄ H ₉	21 000	0,32	0,33	-	0,07 (цис)	-	0,27	
1	60	20	-изо-C ₄ H ₉	39 500	0,14	0,13	-	0,10 (цис)	-	0,06	
1	60	60	-изо-C ₄ H ₉	17 300	0,40	0,32	-	0,50 (цис)	0,40	0,05	
1	60	80	-изо-C ₄ H ₉	10 700	0,58	0,40	-	0,65 (цис)	0,10	0,05	
4	60	70	Нет	12 500	0,54	0,12	-	1,00 (цис)	0,25	0,07	
2	40	65	-C ₂ H ₅	11 600	0,59	-	0,37	0,42 (цис)	0,12	0,10	
5	60	65	-C ₂ H ₅	16 600	0,41	0,15	0,22	1,10 (цис)	0,25	0,07	

линий при отношении сигнал : шум ≥ 10 была 20%, а при сравнении однотипных соизмеримых сигналов существенно снижалась. Указанная точность обеспечивалась для образцов полизопрена, содержащих не менее 0,07 мол.% изобутильных НФ или 0,2% этильных НФ.

Для изучаемой каталитической системы при повышенной температуре полимеризации характерно образование заметных количеств димеров и тримеров изопрена [4] и их последующая сополимеризация с диеном. Наиболее активен в этом отношении димер 3,6-диметил-1,3,6-октатриен [5]. Полимеризация изопрена в присутствии смеси димеров позволила провести спектральное отождествление сополимера (7 мол.%) по его боковым фрагментам $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$. Аналогичные включения по характерному для них сигналу концевой группы $-\text{CH}_3$ с $\delta=13,50$ м. д. (отличному от сигнала $\delta=13,26$ м. д. свободного димера) обнаружены в спектрах ЯМР ^{13}C всех полимеров, полученных при комнатной температуре и выше; с ростом температуры полимеризации их содержание в полизопрене увеличивается от 0,1 до 1%.

С повышением температуры полимеризации ММ полизопрена падает (табл. 1, ГПХ, вискозиметрия). Одновременно количество алкильных ($-\text{C}_4\text{H}_9$ или $-\text{C}_2\text{H}_5$) НФ цепи становится существенно меньше числа макромолекул, определяемого из величин \bar{M}_n для соответствующих образцов, но превышает концентрацию КФ полимера. Наблюдаемый разбаланс вызывается, по-видимому, различными видами обрыва растущей цепи. Спонтанный обрыв растущей макромолекулы приводит к появлению двойной связи на конце цепи [6] (для диенов в концевом звене будут две двойные связи) и образованию титан-гидридного центра ($\text{Ti}-\text{H}$). При последующем внедрении изопрена в связь $\text{Ti}-\text{H}$ возможны четыре типа основных НФ $-\text{C}_5\text{H}_9$, с учетом 1,4- или 3,4-конфигураций и ориентации звеньев с соответствующими для разветвленных алкенов спектральными параметрами ЯМР [1, 7]

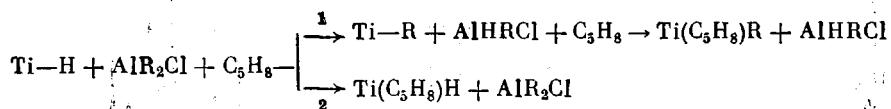


Наблюдаемые в спектрах терминальные звенья типа 3,4 следует отнести к КФ, так как их содержание вdezактивированном полимере близко предполагаемому числу активных центров [8]; в результате центрифугирования «живого» полимеризата с последующим гидролизом фракций 3,4-фрагменты обнаруживаются в полимере, соосажденном с твердыми

частицами ГКК, и практически отсутствуют в растворимой фракции. Небольшой (20–30%) избыток НФ по сравнению к КФ в части полимера, связанной с ГКК, можно, видимо, объяснить выпадением геля – разветвленных макрообразований [9].

Из возможных структур $\text{H}\Phi - \text{C}_5\text{H}_9$ в исследованных полимерах наблюдается преимущественно тип 4,1. Характерная для этой структуры линия $\delta = 13,27 \text{ м.д.}$ не может быть отнесена к свободному димеру изопрена, поскольку она присутствует во всех фракциях с возрастающей ММ, и в спектре нет соизмеримых с ней сопутствующих сигналов (например, углеродов сопряженной двойной связи [10]). Правильность определения *цикло- и транс-4,1-C₅H₉*-фрагментов (табл. 1) подтверждается изомеризацией продукта. Наряду со структурой 4,1-НФ в полиизопрене выявлены группы 1,4-C₅H₉ в количестве 20–25% от общего содержания терминалных звеньев этого типа.

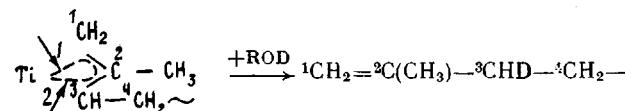
Замена Al (*изо*-C₄H₉)₂Cl в растворимой части сформированного ГКК на Al(C₂H₅)₂Cl (система 5) приводит (рис. 1) к появлению макромолекул с этильной группой в начале цепи (направление 1)



C_5H_9 -терминальные звенья могут образоваться также в результате процессов передачи цепи на мономер, протекающих без фиксированного «гидридного» состояния. Доказательством существования связи $Ti-H$ служат результаты количественного сравнения опытов на катализитических системах 4 и 5, а также 1 и 2 (табл. 1), из которых видно, что НФ с этильной группой возникают не за счет обмена этильных лигандов на изобутильные в активном центре, а являются «дополнительными» к ним, и сумма алкильных НФ в системе 5 сравнима с числом таковых в системах 1 или 2. Кроме того, соотношение алкильных НФ в полимере, полученному на системе 5, не зависит от продолжительности взаимодействия компонентов катализатора. Наличие этильных групп в полизопрене не может быть вызвано передачей цепи на алюминийорганическое соединение (АОС) и соответственно $-C_2H_5$ на Ti , так как у полизопрена, синтезированного без АОС в растворе (система 4), ММ не больше, чем у образцов, полученных на системах 1 и 2. Отсутствие передачи цепи на AlR_2Cl отмечено в работе [11].

Для образцов, выделенных алкоголизом полимеризата дейтерирован-
ным и обычным спиртом, метильные группы фрагментов $-C_5H_9$ имеют
идентичные сигналы спектров ЯМР ^{13}C ($\delta = 13,27; 17,67$ и $25,74$ м.д.). Это
показывает, что фрагменты 4,1 и 1,4 в момент гидролиза практически не
связаны с атомами металлов и, следовательно, являются не конечными
структурными элементами макромолекул, а продуктами присоединения
протона в ходе полимеризации.

Результаты эксперимента отвечают представлению [1] о присоединении иона D^+ в процессе алкоголиза к углероду C_3 концевого звена растущей цепи, образующего π -аллильный комплекс с активным центром (по схеме направление 2) с завершением цепи 2-метил-1-бутенильным фрагментом.



Характеристическими линиями для $-\text{CHD}-$ являются в спектре ЯМР ^{13}C $\delta=37,36$ м.д. (рис. 2), а в спектре ЯМР ^2H (76,8 МГц) линия с $\delta=2,0$ м.д. В последнем спектре имеется также примесный сигнал (10–15%) группы $-\text{CH}_2\text{D}$ (направление 1).

Суммарное содержание всех типов НФ в полимерах (алкильных и

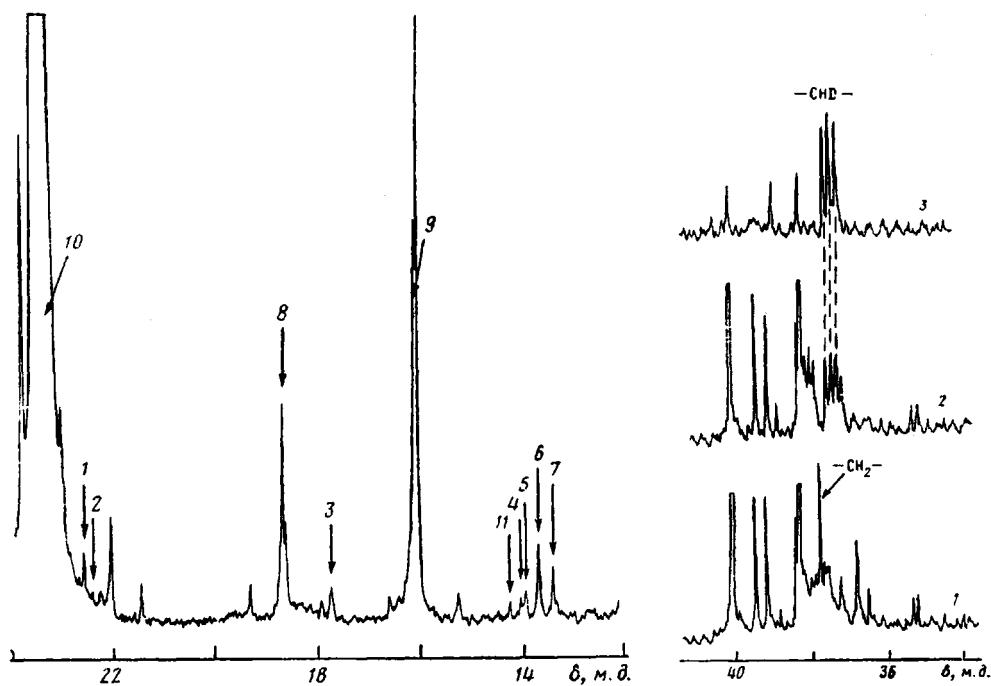


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C (125,7 МГц) фракции полиизопрена с $M_n = 14\,000$ в диапазоне поглощения метильными атомами углерода фрагментов изо- C_5H_9 (1); $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (2); 1,4- C_5H_9 (3); транс-4,1- C_2H_5 (4); цис-4,1- C_2H_5 (5); сополимера с димером (6); 4,1- C_5H_9 (7); 3,4-звена полимера (8); транс-1,4-звена полимера (9); цис-1,4-звена полимера (10) и примеси (11)

Рис. 2. Участок спектра ЯМР ^{13}C низкомолекулярного полиизопрена (мономер: ГКК-3), выделенного алкоголизом растущей цепи обычным (1) и дейтерированным спиртом (2). Триплет сигнала $-\text{CHD}-$ концевой группы $-\text{CH}_2\text{CHDC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($\delta = 37,36$ м. д.) выделен методикой DEPT-90° (3)

$-\text{C}_5\text{H}_9$), представленных в табл. 1, больше их количества, отвечающего величинам M_n для соответствующих образцов. Из табл. 2 видно, что расхождение наблюдается для фракций, M_n которых превышает 5000. Это явление связано, видимо, с возникновением после спонтанного обрыва двух двойных связей в концевом звене цепи, способном взаимодействовать

Таблица 2

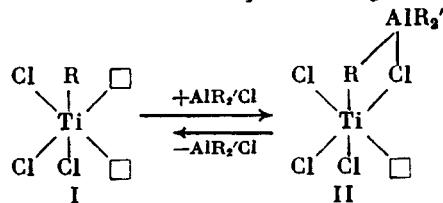
Состав начальных фрагментов макромолекул в зависимости от ММ фракций образца, полученного на системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Фракция, №	\bar{M}_n (ГПХ)	Расчет содержания начальных звеньев				
		\bar{M}_n	по ЯМР ^{13}C			
			$-\text{C}_2\text{H}_5$	4,1- C_5H_9	1,4- C_5H_9	сумма начальных звеньев
1	910	7,40	3,0	2,4	1,6	7,00
2	1 820	3,70	2,3	1,0	0,5	3,80
3	2 760	2,46	1,2	0,5	0,4	2,10
4	4 850	1,40	0,85	0,4	0,2	1,45
5	12 500	0,54	0,50	0,3	0,05	0,85
6	28 000	0,24	0,30	0,2	Следы	0,50
7 *	71 000	0,09	—	—	—	—
8 *	185 000	0,03	—	—	—	—
Брутто	11 600	0,59	0,37	0,42	0,12	0,91

* Надежность определения содержания звеньев падает с ростом ММ, в связи с чем данные по фракциям 7 и 8 в таблице отсутствуют.

с активным центром. В результате реальная \bar{M}_n полимера может увеличиться, а число НФ в нем будет больше числа макромолекул.

Для объяснения полученных экспериментальных данных наиболее приемлемой, хотя, возможно, и не единственной может быть схема, в которой активный центр — жестко фиксированная структура, представляющая собой тетракоординированный атом Ti (III) с двумя дополнительными координационными вакансиями на поверхности кристалла [12]



При этом считается, что появление *цис*- или *транс*-звеньев в полимере, растущем на данном центре, обусловлено способом координации мономера с ним — двумя или одной двойной связью соответственно [13, 14]. Поскольку одно из вакантных координационных мест на старте полимеризации заблокировано галогеном AlR_2Cl (состояние II), то способ координации мономера (одной или двумя двойными связями) зависит от прочности мостичной связи между атомами Ti и Al в предположении обратимости реакции образования биметаллического комплекса.

По аналогии со свойствами димеров АОС активный центр II, содержащий этильную группу, более прочен [15, 16] и в большей степени склонен к *транс*-присоединению мономера (табл. 3). Изобутильные или формирующиеся после внедрения мономера в связь Ti—С радикалы из-за стерического эффекта, а растущая цепь еще и за счет образования π -комплекса с активным центром [17], ослабляют титан-алюминиевый ассоциат II и приводят к увеличению относительного числа центров типа I с двумя вакантными местами для координации диена. В результате рассматриваемая катализическая система трансформируется в избирательную *цис*-стереорегулирующую, задающую содержание *цис*-4,1-звеньев в исследованных объектах ~97 %.

Повышение концентрации ГКК может поднять долю центров типа II вследствие увеличения количества АОС в растворе. Вероятно, поэтому изменение отношения мономер: ГКК от 60 до 10 при неизменной концентрации мономера в системе приводит к увеличению количества *транс*-4,1-присоединений первого звена изопрена к алкильной группе с 50 до 70 %.

Относительная стабильность π -комплекса, сформированного последним звеном растущей цепи с атомом титана, позволяет предполагать, что акт обрыва может происходить лишь при $\pi \rightarrow \sigma$ -изомеризации связи этой макромолекулы с активным центром [18], а именно в момент наибольшей вероятности координации молекулы подошедшего диена на двух вакантных местах. Если в этих условиях скоординированный мономер начинает новую цепочку, то она стартует преимущественно в *цис*-конфигурации (линия $\delta_{\text{сн.}} = 13,27$ м.д.).

Таблица 3

Изомерный состав начальных фрагментов полизопрена в зависимости от типа инициатора

Начальный фрагмент	Соотношение <i>цис</i> -4,1 : <i>транс</i> -4,1 конфигураций первого мономерного звена для катализитических систем			
	1	2	4	5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 : 1	—	1 : 2	1 : 1
	—	2 : 3	—	4 : 1
	20 : 1	20 : 1	20 : 1	20 : 1

В образцах, полученных в присутствии АОС в жидкой фазе после спонтанного обрыва может происходить обмен протона гидрида титана на алкильную группу путем воссоздания мостичного комплекса типа II (табл. 1, образец, полученный на системе 5). Находящийся в системе диен является в определенной степени конкурентом при ассоциации АОС с активным центром. Это приводит к тому, что эффективное время жизни центра II существенно сокращается в пользу I. В результате увеличивается вероятность образования *цикло*-конфигурации мономерных звеньев в алкильных НФ цепи, возникающих после спонтанного обрыва и последующего протон-алкильного обмена (табл. 3, система 5, этильные НФ) по сравнению с первичными алкильными НФ (система 2).

Рассматриваемая схема инициирования полимеризации изопрена способна объяснить спектрально наблюдаемые изменения структуры терминальных звеньев макромолекул и является, видимо, более общей, чем механизм, основанный на *анти-син-изомеризации* последнего звена растущей цепи в активном центре. Она не исключает *анти-син-переходов* в π-комплексе, но не оставляет их единственными регуляторами при построении полимерной цепи на ГКК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хачатуров А. С., Иванова В. П., Абраменко Е. Л., Эстрин А. С., Валуев В. И. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С. 390.
2. *Baz Ad. Two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*. Boston, 1982. Р. 1.
3. Doddrell D. M., Pegg D. T., Bendall M. R. // J. Magn. Res. 1982. V. 48. № 2. P. 323.
4. Лебедев С. В. Избранные работы по органической химии. М., 1958. 670 с.
5. Дроздов В. А., Гармонов И. В., Хвостик Г. М., Шакунова Н. Е. // Пром-сть СК. 1981. № 1. С. 7.
6. Masters K. Гомогенный катализ переходными металлами. М., 1983. С. 174.
7. Couperus P. A., Clague A. D. H., Dongen J. P. C. van // Organ. Magn. Res. 1976. V. 8. P. 426.
8. Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Минченкова Н. Х., Эстрин А. С., Андрианова Л. Г., Пономаренко В. И., Баженов Ю. П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 5. С. 1166.
9. Гречановский В. А., Поддубный И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 12. С. 8756.
10. Хачатуров А. С., Абраменко Е. Л., Дроздов В. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1982. Т. 27. № 4. С. 112.
11. Эстрин А. С., Фурсенко А. В., Иванова В. П., Панова Р. В., Валуев В. И., Семенов В. Д., Марасанова Н. Н. // Журн. прикл. химии. 1988. № 8. С. 1831.
12. Rodriguez L. A. M., Looy H. M. van // J. Polymer Sci. A. 1966. V. 4. № 8. P. 1971.
13. Ariman E. J., Cosse P. // J. Catal. 1964. V. 3. P. 99.
14. Cosse P. Stereochemistry of Macromolecules. V. 1/Ed. by Ketley A. N. Y., 1967.
15. Smith M. B. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 70. № 1. P. 13.
16. Smith M. B. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 22. № 2. P. 273.
17. Стереорегулярные каучуки. Ч. 1/Под ред. Солтмана У. М., 1981. 494 с.
18. Долгополов Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М., 1982. 510 с.

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

Поступила в редакцию
21.11.88

A. S. Khachaturov, V. P. Ivanova, A. S. Estrin,
Ye. L. Abramenko, V. I. Valuev

STUDY OF THE MECHANISM OF POLYMERIZATION OF ISOPRENE ON THE HETEROGENEOUS ZIEGLER SYSTEM BY MULTIIMPULSE NMR METHOD

Summary

High-frequency NMR-spectroscopy in combination with multiimpulse techniques has been used to study the transformations proceeding in the course of polymerization of isoprene on the heterogeneous catalytic Ziegler complex at elevated temperatures. From the structure of terminal fragments of macromolecules the possibility of the spontaneous chain termination in the system resulting in the formation of the metal-hydride bond being capable to subsequent exchange reactions is shown. The Kossi model modified with the assumption about the π -allyl nature of the active centre of polymerization is applied to explain the mechanism of initiation.