

УДК 541.64(24+64):539.2

© 1990 г. А. Г. Азизов, Ф. А. Насиров, Р. К. Гаджиев,
Р. Х. Мамедов, Ф. М. Новрузова

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ И МИКРОСТРУКТУРОЙ ПОЛИБУТАДИЕНА, ПОЛУЧЕННОГО НА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

На основе экспериментальных и литературных данных предложена обобщенная схема, объясняющая взаимосвязь между микроструктурой и ММ полибутадиенов, полученных на кобальтсодержащих системах. Предлагаемая схема основана на известных идеях о роли *син-анти-изомеризации* в промежуточных металлоорганических центрах в стереорегулировании в процессе полимеризации диенов. Ее отличительной особенностью является учет роли β -С-Н агостического взаимодействия, способствующего ограничению роста цепи. При отсутствии такого взаимодействия процесс полимеризации протекает по механизму «живых» цепей.

Ранее в работах [1, 2] было показано, что имеется определенная взаимосвязь между ММ и микроструктурой ПБ, синтезируемого на *цис*-регулирующих системах: чем больше ММ, тем больше в нем содержится *цис*-звеньев. Высказано предположение о том, что определяющая роль в регулировании ММ и микроструктуры ПБ на *цис*-регулирующих системах принадлежит промежуточным σ -металлоорганическим производным, в которых имеется связь β -С-Н, находящаяся в σ , π -гиперконъюгационном взаимодействии с переходным металлом [1–4]. При отсутствии эффективного σ , π -гиперконъюгационного взаимодействия процесс полимеризации может протекать по механизму «живых» цепей. Экспериментальное подтверждение данного предположения на примерах никелевых систем рассмотрены в работах [3, 4]. Об этом же свидетельствуют новейшие данные работ [5, 6].

Нами [7] и авторами работ [8, 9] показано, что полимеризация бутадиена в присутствии катализитической системы, состоящей из дитиокарбамата кобальта и алкилалюминийгалогенида, приводит к получению 1,4-*цис*-ПБ, содержащего до 40% 1,2-звеньев.

В настоящей работе представлены результаты исследований основных закономерностей синтеза и взаимосвязи между ММ и микроструктурой ПБ, получаемого на кобальтсодержащей дитиокарбаматной системе, в сопоставлении с другими системами, описанными в литературе.

Подготовку растворителя, реагентов и проведение экспериментов осуществляли по методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями. Использовали бутадиен с содержанием основного вещества 99,5%. Диэтилдитиокарбамат кобальта очищали перекристаллизацией из толуольного раствора ($T_{разл}=518$ К). Алюминийорганическим соединением служил этилалюминийхлорид с соотношением $Cl : Al=1,3$ в виде толуольного раствора (10–20%).

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом в толуоле. Взаимодействие компонентов катализитической системы проводили в присутствии мономера в следующей последовательности: в толуольный раствор соединения кобальта после обезгаживания и замораживания добавляли раствор алкилалюминийгалогенида и затем конденсировали бутадиен. Содержимое дилатометра гомогенизировали при температуре полимеризации. По окончании полимеризации полимер выделяли осаждением этиловым спиртом, содержащим Неозон Д, с последующей сушкой под вакуумом при 313 К.

Микроструктуру полимера определяли ИК-спектроскопически по методике [10], характеристическую вязкость $[\eta]$ – в толуоле при 298 К [11]. Термограммы образцов

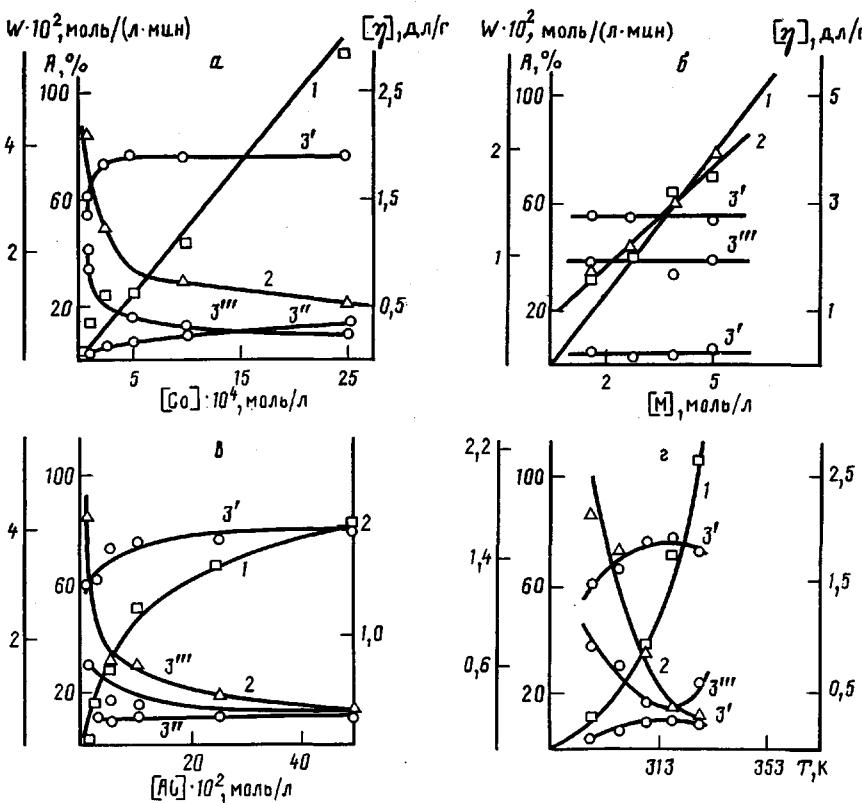


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации (1), характеристической вязкости (2) и микроструктуры ($3'-3'''$) ПБ от концентрации кобальта (а), бутадиена (б), алюминия (в), а также от температуры (г). Микроструктура: $3'$ – 1,4-цис; $3''$ – 1,4-транс; $3'''$ – 1,2-звенья. Условия полимеризации: а: $[M]=1,5$ моль/л, $Al : Co=100 : 1$, 298 К; б: $[Co]=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $Al : Co=100 : 1$, 298 К; в: $[Co]=1 \cdot 10^{-3}$, $[M]=1,5$ моль/л, 298 К; г: $[Co]=1 \cdot 10^{-4}$, $[M]=1,5$ моль/л, $Al : Co=100 : 1$. А – содержание звеньев

ПБ получали по методике [12] на калориметре, в ячейке которого расположена термобатарея из 48 слаев хромель – копель, изготовленных сваркой. Использовали дифференциальный вариант метода ¹.

Результаты исследований представлены на рис. 1, 2.

Скорость полимеризации возрастает пропорционально концентрации соединения кобальта (рис. 1, а) и бутадиена (рис. 1, б), что соответствует кинетике реакции первого порядка. С увеличением концентрации соединения алюминия в системе от $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л до 0,1 моль/л (соотношение $Al : Co$ от 10 : 1 до 100 : 1) скорость процесса резко увеличивается, а дальнейшее повышение до 0,5 моль/л приводит к ее некоторому уменьшению (рис. 1, в). При этом порядок скорости по алюминийорганическому соединению меняется от 2 до 0. Повышение температуры до 328 К способствует увеличению скорости полимеризации (рис. 1, г).

Условия полимеризации и концентрация компонентов катализатора существенно влияют на $[\eta]$ и микроструктуру ПБ. С увеличением концентрации кобальта и алюминия в интервале $(1-5) \cdot 10^{-4}$ и $(1-10) \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно резко возрастает содержание 1,4-звеньев (1,4-цис+1,4-транс) за счет уменьшения содержания 1,2-звеньев и снижается $[\eta]$ (рис. 1, а, в). Увеличение концентрации бутадиена приводит к увеличению $[\eta]$, но при этом его микроструктура практически не меняется (рис. 1, б).

Зависимость микроструктуры от температуры носит сложный характер: изменение содержания 1,4-звеньев проходит через максимум при 318 К (рис. 1, г).

¹ Авторы выражают глубокую признательность Г. С. Авансовой за помощь в снятии и интерпретации термограммы образцов ПБ.

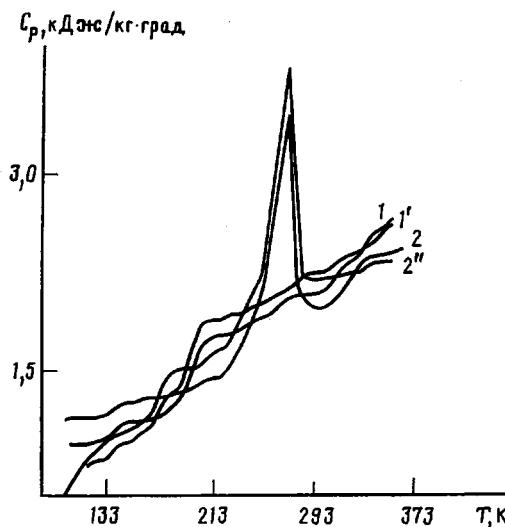


Рис. 2. Термограммы различных образцов ПБ, полученного на кобальтовой дитиосистеме. 1, 2 – исходные, 1', 2' – отожженные образцы ПБ. Микроструктура: 1 – 57% 1,4-цик, 6% 1,4-транс, 37% 1,2; 2 – 95% 1,4-цик, 3% 1,4-транс, 2% 1,2

Термограммы различных образцов полученного ПБ (рис. 2) свидетельствуют о том, что полимер, синтезированный на кобальтовой дитиосистеме и содержащий 37% 1,2-звеньев, представляет собой некристаллизующийся нерегулярный сополимер, а не смесь гомополимеров.

Сравнение изложенных выше результатов с данными работы [3] указывает на существенные различия в поведении кобальтовой и никелевой дитиосистем. В цис-регулирующей никелевой системе все факторы, вызывающие увеличение ММ (например, концентрация компонентов катализатора, температура) способствуют увеличению содержания 1,4-циклических звеньев. Аналогичная зависимость наблюдается и на 1,4-регулирующих кобальтовых системах [13].

В случае кобальтовых систем, приводящих к образованию ПБ со смешанной 1,4+1,2-структурой, наблюдается более сложная картина. Так, например, на катализитической системе диэтилдитиокарбамат кобальта + диэтилалюминийхлорид ($\text{Co}-\text{ДЭДТК}+\text{ДЭАХ}$) снижение ММ сопровождается увеличением суммарного содержания 1,4-звеньев. В этом данная система отличается от многих других кобальтовых систем (например, в работах [13–17]), в присутствии которых снижение ММ сопровождается увеличением содержания 1,2-звеньев.

Совокупность полученных результатов и литературных данных может быть объяснена на основе известной идеи о роли *син-анти-изомеризации* в промежуточных металлоорганических центрах в стереорегулировании в процессе полимеризации диенов [18] с учетом роли σ , π -(β -С–Н агостического) взаимодействия в качестве фактора ограничения роста цепи. При отсутствии такого взаимодействия процесс полимеризации протекает по механизму «живых» цепей [1, 19] с образованием 1,4-ПБ.

Согласно схеме, в зависимости от соотношения констант скоростей элементарных стадий образования структур (1,4-цик – $K_{1,4}^{\text{цик}}$; 1,4-транс – $K_{1,4}^{\text{транс}}$; 1,2 – $K_{1,2}$; 1,2-звеньев из 1,4-цик – $K_{1,2}^{\text{цик}}$; из 1,4-транс – $K_{1,2}^{\text{транс}}$) и ограничения роста цепи (K_o , $K_o^{\text{ст}}$) возможны различные варианты взаимосвязи между ММ и микроструктурой ПБ. Примеры осуществления этих вариантов приведены в таблице.

Одним из следствий этой схемы является вывод о том, что для реализации того или иного варианта природа металла не является существенной. Важно оптимальное для каждого варианта сочетание электронных и стерических эффектов лиганда со степенью окисления центрального атома металла в активном центре. Это значит, что на одном и том же металле

Экспериментально наблюдаемые варианты взаимосвязи между ММ и микроструктурой ПБ, полученного на кобальтовых системах

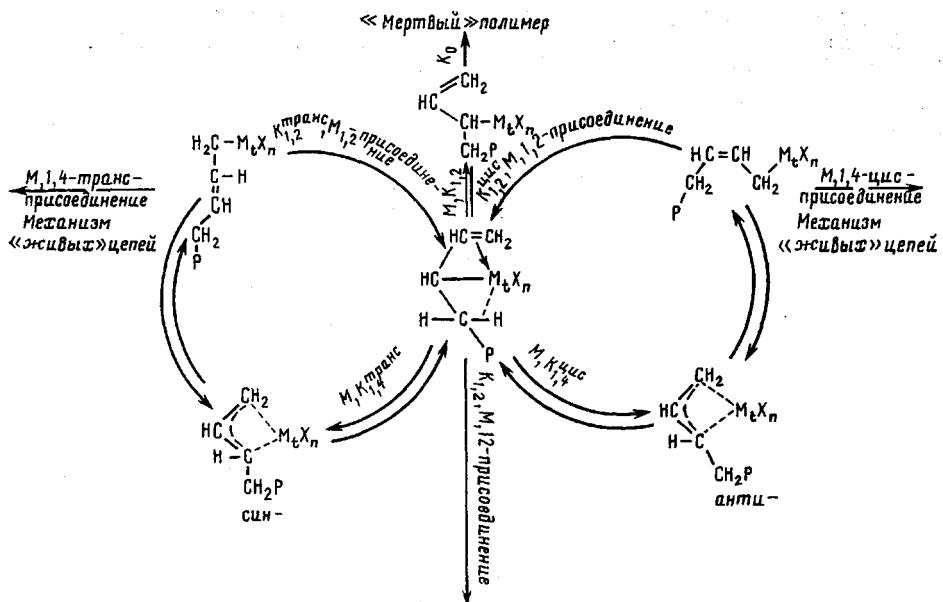
Варианты	Соотношение констант скоростей элементарных стадий	Каталитическая система	[η] ₂₅ , дЛ/г	Микроструктура, %			Литера- тур
				1,4-цис	1,4-транс	1,2-	
Получение очень высокомолекулярного ПБ с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев	$K_{1,4}^{\text{цис}} \gg K_{1,4}^{\text{транс}} + \sum K_{1,2}$ $K_0 \rightarrow 0$	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{Py} + R_2\text{AlCl} + H_2O$	6,2 → 4,0	98 → 96	1 → 3	1	[20]
Получение очень высокомолекулярного ПБ с высоким содержанием 1,4-транс-звеньев	$K_{1,4}^{\text{транс}} \gg K_{1,4}^{\text{цис}} + \sum K_{1,2}$ $K_0 \rightarrow 0$	COCl_2 (или растворимые соли кобальта) + $R_2\text{AlCl} + NR_3$	-	-	94	6	[21]
Получение очень высокомолекулярного ПБ с высоким содержанием 1,2-звеньев	$\sum K_{1,2} \gg K_{1,4}^{\text{цис}} + K_{1,4}^{\text{транс}}$ $K_0 \rightarrow 0$	Соли кобальта (карбоксилаты, AcAc) + $R_2\text{AlX}$ + алкиллитий + $+CS_2$	5,0	1	-	99	[22, 23]
Получение 1,4-цис+1,2-ПБ Уменьшение ММ сопровождается уменьшением содержания 1,2-звеньев и увеличением 1,4-цис-звеньев	$K_{1,4}^{\text{цис}} \gg K_{1,2} \gg K_{1,4}^{\text{транс}}$ $K_0 > K_0^{\text{ст}}$ $\sum K_{1,2} < \sum K_{1,2}^{\text{ст}}$ $K_{1,4}^{\text{цис}} > (K_{1,4}^{\text{цис}})^{\text{ст}}$	$\text{Co}[R_2NC(S)S]_2 + R_2\text{AlCl}$ $\text{Co}[R^1R^2NC(S)S]_n + R_n\text{AlCl}_{3-n} + H_2O$	2,9 → 0,12 10 → 1	64 → 80 50 → 91	1 → 5 2	35 → 10 50 → 7	[7] [8, 9]
Уменьшение ММ сопровождается увеличением содержания 1,2-звеньев и уменьшением содержания 1,4-цис-звеньев	$K_0 > K_0^{\text{ст}}$ $K_{1,4}^{\text{цис}} < (K_{1,4}^{\text{цис}})^{\text{ст}}$ $\sum K_{1,2} \gg \sum K_{1,2}^{\text{ст}}$	$\text{CoCl}_2 + R_2\text{AlCl} + H_2O + R_3\text{Al}$ (или электронодонор)	3,0 → 0,4	92 → 49	2 → 6	4 → 45	[14, 15]
Получение 1,4-цис+1,4-транс ПБ Уменьшение ММ сопровождается уменьшением содержания 1,4-транс-звеньев и увеличением 1,4-цис-звеньев	$K_{1,4}^{\text{цис}} \approx K_{1,4}^{\text{транс}} \gg \sum K_{1,2}$ $K_0 > K_0^{\text{ст}}$ $K_{1,4}^{\text{цис}} > (K_{1,4}^{\text{цис}})^{\text{ст}}$ $K_{1,4}^{\text{транс}} < (K_{1,4}^{\text{транс}})^{\text{ст}}$	$\text{Co}(\text{AcAc})_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	0,5 → 0,3	93 → 97	6 → 1	1 → 2	[16]

Окончание таблицы

115

Варианты	Соотношение констант скоростей элементарных стадий	Катализическая система	[η] ₂₅ , дЛ/Г	Микроструктура, %			Литера- тура
				1,4-цис	1,4-транс	1,2-	
Уменьшение ММ сопровождается увеличением содержания 1,4-транс-звеньев и уменьшением 1,4-цис-звеньев	$K_0 > K_0^{\text{ст}}$ $K_{1,4}^{\text{цис}} < (K_{1,4}^{\text{цис}})^{\text{ст}}$ $K_{1,4}^{\text{транс}} > (K_{1,4}^{\text{транс}})^{\text{ст}}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{R}_2\text{AlCl}$	6 → 3,5	97 → 90	2 → 9	1	[13]
Получение 1,2+1,4-транс ПБ	$K_{1,4}^{\text{транс}} \approx \sum K_{1,2} \gg K_{1,4}^{\text{цис}}$ $\sum K_{1,2} \geq K_{1,4}^{\text{транс}} \gg K_{1,4}^{\text{цис}}$ $K_{1,4}^{\text{транс}} \geq \sum K_{1,2} \gg K_{1,4}^{\text{цис}}$						
Уменьшение ММ сопровождается уменьшением содержания 1,2-звеньев и увеличением 1,4-транс-звеньев	$K_0 > K_0^{\text{ст}}$ $\sum K_{1,2} < \sum K_{1,2}^{\text{ст}}$ $K_{1,4}^{\text{транс}} > (K_{1,4}^{\text{транс}})^{\text{ст}}$	$\text{Co}(\text{стеарат})_2 + (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	—	8	22	70	[13]
Уменьшение ММ сопровождается увеличением содержания 1,2-звеньев и уменьшением 1,4-транс-звеньев	$K_0 > K_0^{\text{ст}}$ $\sum K_{1,2} > \sum K_{1,2}^{\text{ст}}$ $K_{1,4}^{\text{транс}} < (K_{1,4}^{\text{транс}})^{\text{ст}}$	Соли кобальта (AcAc , карбоксилат) + $\text{R}_2\text{AlCl} + \text{NR}_3 + \text{M}$ (метанол)	—	—	95 → 72	5 → 28	[24]
Получение 1,4-цис+1,4-транс+1,2-ПБ	$K_0 \approx K_0^{\text{ст}}$ $K_{1,4}^{\text{цис}} \approx K_{1,4}^{\text{транс}} \ll \sum K_{1,2}$ $K_{1,4}^{\text{цис}} > K_{1,4}^{\text{транс}} \approx \sum K_{1,2}$	$\text{CoCl}_2 + \text{AlR}_3$ (1 : 5) $\text{Co}(\text{бензоат})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	— —	24 71	19 12	57 17	[25] [13]

Примечание. Стрелкой указано направление изменения [η] и микроструктуры ПБ. $K_0^{\text{ст}}$, $(K_{1,4}^{\text{цис}})^{\text{ст}}$, $(K_{1,4}^{\text{транс}})^{\text{ст}}$, $K_{1,2}^{\text{ст}}$ — стандартные значения соответствующих констант скоростей. При этом за стандартные условно принимаются значения констант скоростей до воздействия факторов (природа компонентов катализатора, условия полимеризации и др.), изменяющих ММ и микроструктуру полимера.



в зависимости от степени его окисления, а также от природы лигандов и реакционной среды могут быть получены полидиены с различной ММ и с разным содержанием 1,4-цис-, 1,4-транс-, 1,2-звеньев. Этим объясняется, в частности, возможность образования ПБ с повышенным содержанием 1,2-звеньев на никелевых системах [26, 27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азизов А. Г. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 12. С. 2098.
2. Азизов А. Г. // Тез. докл. III Респ. конф. по химии высокомолек. соед. Баку, 1986. С. 90.
3. Азизов А. Г., Насиров Ф. А., Алиев В. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 388.
4. Азизов А. Г., Алиев В. С., Алиев С. М., Насиров Ф. А., Ахмедов Д. Б., Агаева Э. У., Гаджиев Р. К. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Уфа, 1985. С. 266.
5. Hadjandreou P., Julemont M., Teyssie Ph. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2455.
6. Wu Yanan, Jing Xiabin, Hu Huizhen, Zhang Wangium // Chin. J. Appl. Chem. 1987. V. 4. № 3. P. 70.
7. Алиев В. С., Азизов А. Г., Насиров Ф. А., Гаджиев Р. К. Баку, 1986. 8 с. – Деп. в ВИНТИ 10.05.86, № 3635-В. // РЖХим. 1986. 18c483.
8. Заявка 59-232106 Япония // РЖХим. 1986. 4c457П.
9. Пат. 4579920 США // РЖХим. 1986. 20c411П.
10. Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. М., 1971. С. 172.
11. Практикум по химии и физике полимеров. М., 1977. С. 174.
12. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М., 1976. 216 с.
13. Долгоплоск Б. А., Кропачева Е. Н., Хренникова Б. К., Кузнецова Е. И., Голодова К. Г. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 4. С. 847.
14. Туров Б. С., Виноградов П. А., Долгоплоск Б. А., Костина С. И., Касторский Л. П. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. № 4. С. 874.
15. Виноградов П. А., Долгоплоск Б. А., Згонник В. Н., Паренаго О. П., Тинякова Е. И., Туров Б. С. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. № 5. С. 1147.
16. Li K. K., Hsu C. C. // Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development. 1981. V. 20. № 4. P. 624.
17. Yang W. L., Hsu C. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 1. P. 145.
18. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М., 1982. 511 с.
19. Azizov A. G., Mamedaliyev G. A., Nasirov F. A., Guseinov A. G. // Collection of Papers 3d Indo-Soviet Seminar on Catalysis. V. 2. Novosibirsk, 1988. P. 12.
20. Gippin M. // Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development. 1962. № 1. P. 32.
21. Пат. 53-143685 Япония // РЖХим. 1979. 20c345П.
22. Пат. 58-34816 Япония // РЖХим. 1984. 19c425П.
23. Пат. 61-23611 Япония // РЖХим. 1986. 23c538П.
24. Cooper W. Advances Chem. Ser. 1966. V. 52. P. 46.

25. Longiave C., Catelli R., Grose G. F. // Chimie et industrie. 1961. V. 43. № 6. P. 625.
26. Matsuzaki K., Yasukawa A. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. № 3. P. 521.
27. Пат. 4052473 США // РЖХим. 1978. 10c287II.

Институт нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева АН АзССР

Поступила в редакцию
09.02.89

A. G. Azizov, F. A. Nasirov, R. K. Gadzhiev, R. Kh. Mamedov,
F. M. Novruzova

**CORRELATION BETWEEN MOLECULAR MASS AND MICROSTRUCTURE
OF POLYBUTADIENE SYNTHESIZED ON COBALT-CONTAINING
CATALYTIC SYSTEMS**

S u m m a r y

On the basis of experimental and literature data a general scheme explaining the correlation between microstructure and MM of polybutadienes synthesized on cobalt-containing systems is proposed. This scheme uses the known concept about the role of *sin-anti*-isomerization in intermediate organometallic centres in stereoregulation in the process of polymerization of dienes. Its feature is the account of the β -C - H agostic interaction leading to the chain limitation. In the absence of such interaction polymerization proceeds following the «living» chains mechanism.