

УДК 541.64:542.941:547.345

ГИДРИРОВАНИЕ ПОЛИБУТАДИЕНА И СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА С ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2001 г. В. М. Фролов, Э. А. Волнина, Л. П. Шуйкина, И. Ф. Гавриленко,
Г. Н. Бондаренко, В. С. Строганов, О. И. Адров

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 22.01.2001 г.
Принята в печать 08.02.2001 г.

В присутствии металлокомплексного родийсодержащего катализатора осуществлено гидрирование двойных связей в ПБ и сополимерах бутадиена с винилтритметилсиланом, полученных методом анионной полимеризации. Гидрирование протекает при 110–115°C и давлении водорода 50–60 атм до 100% конверсии. Показано, что в ходе сополимеризации бутадиена с винилтритметилсиланом резко уменьшается количество *цис*-звеньев в бутадиеновой составляющей сополимера по сравнению с гомополимером бутадиена, полученным в тех же условиях. Температура стеклования сополимеров бутадиена и винилтритметилсилана на 30–40°C выше, чем ПБ. Результатом гидрирования сополимеров явилось существенное повышение их температуры стеклования и появление кристаллической фазы. Гидрирование ПБ приводит к образованию кристаллического полиэтилена, число разветвлений в котором равно содержанию 1,2-звеньев в исходном полимере.

Известно, что снижение степени ненасыщенности полимеров в результате гидрирования двойных связей приводит к резкому изменению их физических и химических свойств, таких как модуль упругости, относительное удлинение, термо- и фотостабильность, устойчивость к окислению и т.д. [1]. В связи с этим гидрирование ненасыщенных полимеров представляет собой важный метод получения высокомолекулярных продуктов в том случае, когда традиционный путь (полимеризация соответствующих мономеров) по каким-то причинам оказывается неприемлемым, например, вследствие низкой реакционной способности мономеров или из-за развития реакций ограничения цепи.

Исследования по гидрированию ненасыщенных полимеров проводятся по существу параллельно с развитием синтетических методов полимерной химии, а интенсивность и результативность этих исследований непрерывно возрастает. Основная масса полученных результатов отражена в патентной литературе. Публикации в научных журналах как правило сравнительно редки и

описывают более скромные достижения по сравнению с результатами, содержащимися в патентах, как это обычно бывает в областях, имеющих важное практическое значение.

Широкому использованию гидрирования ненасыщенных полимеров мешает недостаточно высокая активность существующих гетерогенных катализаторов, что приводит к необходимости применения повышенных температур и давлений, вызывающих протекание нежелательных побочных процессов деструкции цепей и(или) их сшивки. Использование металлокомплексных катализаторов гидрирования, эффективных в мягких условиях, открывает путь к решению этой проблемы, и в литературе в последние годы стали появляться публикации, посвященные применению металлокомплексных систем для гидрирования ненасыщенных полимеров.

Ранее сообщалось о гидрировании 1,4-*цис*-ПБ [2–4], бутадиеновых звеньев в сополимере бутадиена с акрилонитрилом [5] и ПБ-блоков в двух- и трехблочном сополимерах бутадиена и стирола в присутствии гомогенного катализатора Уилкинсона – RhCl(PPh₃)₃ [6]. Несмотря на то, что этот катализатор проявляет высокую активность

E-mail: bond@ips.ac.ru (Бондаренко Галина Николаевна).

главным образом в гидрировании терминальных двойных связей, в мягких условиях (при атмосферном давлении водорода и температуре не выше 60°C) удалось прогидрировать практически полностью не только винильные группы в 1,2-звеньях, но и внутренние двойные связи в 1,4-звеньях ПБ-блоков. В качестве растворителя использовали толуол (для двублочных сополимеров) и *o*-дихлорбензол (для трехблочных). Гидрирование ПБ-блока приводит к появлению группировки, которую можно охарактеризовать как фрагмент сополимера этилена и бутена-1. Наличие такого блока в качестве центрального в трехблочном сополимере со стиролом резко повышает термостабильность и устойчивость к окислению, а также способствует улучшению перерабатываемости и сохранению эксплуатационных характеристик при более высоких температурах.

Ранее нами были предложены новые подходы к синтезу высокоактивных металлокомплексных катализаторов гидрирования [7]. Было показано, что взаимодействием в ароматическом растворителе нерастворимых соединений платиновых металлов с азотсодержащими нуклеофилами (обычно алифатическими аминами, обладающими достаточно протяженными алкильными радикалами) могут быть получены растворимые аддукты, проявляющие исключительно высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования. Прямым контактом растворов комплексов с минеральными носителями легко могут быть получены нанесенные катализаторы гидрирования. Такая высокоактивная каталитическая система образуется, например, при взаимодействии трихлорида родия с триоктиламином.

Катализаторы, полученные этим методом и обладающие в ряде случаев уникально высокой активностью в реакциях гидрирования низкомолекулярных ненасыщенных органических соединений, соизмеримой со скоростями ферментативных реакций, целесообразно было испытать при гидрировании ненасыщенных полимеров. В качестве объектов гидрирования были выбраны гомополимеры бутадиена и сополимеры бутадиена с винилтриметилсиланом (ВТМС). И те, и другие были получены методом анионной полимеризации.

В работах [8, 9], посвященных изучению кинетических закономерностей процесса анионной сополимеризации бутадиена с ВТМС, было показано, что бутадиен – значительно более реакционноспособный мономер по сравнению с ВТМС (константы сополимеризации равны соответственно: $r_1 = 23$, $r_2 = 0.02$). При этом, как полагают авторы, при сополимеризации образуется сопо-

лимер состава А–(АВ)–В, где А – блок, состоящий из длинных последовательностей звеньев бутадиена и небольшого количества звеньев ВТМС, АВ – статистический сополимер бутадиена и ВТМС и В – блок, состоящий из длинных последовательностей звеньев ВТМС и единичных звеньев бутадиена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВТМС получали действием реагента Гриньара на винилтрихлорсилан [10]. Литийбутил синтезировали реакцией между металлическим литием и *втор*- C_4H_9Br в циклогексане в атмосфере сухого аргона. Бутадиен (99.8%) высушивали над прокаленным при 350°C оксидом алюминия, а затем пропускали над прокаленными при 300°C молекулярными ситами 4 Å и хранили в ампуле с металлическими кранами, откуда дозировали по мере надобности.

Полимеризацию бутадиена и его сополимеризацию с ВТМС проводили по методике, описанной в работах [8, 9]. В качестве инициатора использовали *втор*- C_4H_9Li , мольное отношение мономер : Li = 200. Реакцию проводили в *n*-гексане при 15–50°C в течение 30–50 ч. Полученный полимер растворяли в толуоле, высаживали в метanol и тщательно высушивали в вакууме.

Для гидрирования 2 г полимера предварительно растворяли в 70 мл циклогексана и помещали в автоклав, в котором находилось 2 г катализатора, полученного взаимодействием $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ с триоктиламином и нанесенного на $\gamma-Al_2O_3$ (0.4 мас. % Rh). Катализатор предварительно активировали водородом при 110°C и давлении 50–60 атм. Условия гидрирования: растворитель циклогексан, температура 110°C, давление 50 атм, продолжительность реакции 8–10 ч.

Для проведения ИК-спектрального анализа гидрированных образцов раствор полимера в бензole наносили на пластинку из KBr и удаляли растворитель испарением. Полученная таким образом пленка полимера имела толщину 15 микрон. Спектры пленок записывали на спектрофотометре "Specord M-82" в области 4000–400 см⁻¹. Количественную обработку спектров проводили с помощью программы "Soft-Spectra". ПМР-спектры полимеров, растворенных в CCl_4 , регистрировали на спектрометре "Bruker AM-300". ДСК образцов полимеров осуществляли с помощью прибора "DSC Mettler".

Характеристики исходных и гидрированных сополимеров бутадиена и ВТМС по данным ИК- и ПМР-спектрометрии

Состав, % (ИК/ПМР)		Микроструктура, % (ИК)			T_c , °C	ξ^* , %	Микроструктура, % (ИК)			T_c , °C
ВТМС	БД	цис	транс	1,2-звенья			цис	транс	1,2-звенья	
исходные сополимеры						гидрированные образцы				
31.5	68.5	20.5	59	20.5	-76.6	83	6	89	11	-24.7
28.5	71.5	-	-	-	-	-	-	-	-	$\Delta = 52$
41	59	20.5	59.5	20	-68.9	94	2	88	10	-25.1
42	58	-	-	-	-	-	-	-	-	$\Delta = 44$
0	100	52	34	14	-106	-	-	-	-	-

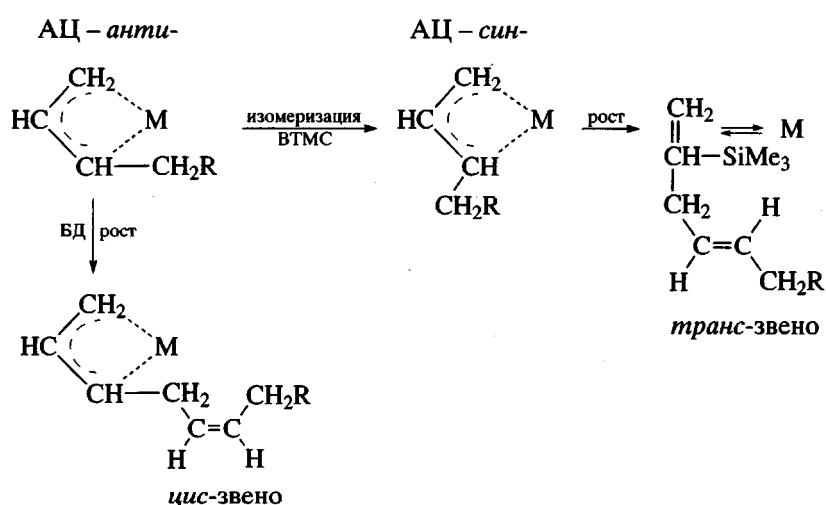
* Конверсия ПБ-звеньев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеры бутадиена и ВТМС различного состава были получены при вариации состава исходной смеси мономеров. Состав, микроструктура бутадиеновой части и температура стекловования исходных и гидрированных полимеров представлены в таблице.

Известно, что анионная полимеризация бутадиена под влиянием алкилов лития в углеводородных средах приводит к образованию полимера с высоким (более 50%) содержанием 1,4-цис-звеньев [11]. Как следует из таблицы, в результате со-

полимеризации бутадиена с ВТМС происходит резкое увеличение содержания транс-звеньев в бутадиеновой части сополимера. Влияние ВТМС на стереорегулярность цепи ПБ можно объяснить с позиции известной схемы анти-син-изомеризации активного центра [11]. Исходя из констант сополимеризации бутадиена и ВТМС, легко представить, что координация ВТМС на активном центре резко замедляет процесс внедрения мономера, и активный центр успевает изомеризоваться из анти- в син-конфигурацию, что приводит к образованию 1,4-транс-звена.



(БД – бутадиен, АЦ – активный центр).

С повышением содержания ВТМС в сополимере (от 20 до 30%) содержание транс-звеньев в

ПБ-части цепи растет, но дальнейшее увеличение числа звеньев ВТМС (до 40%) не изменяет струк-

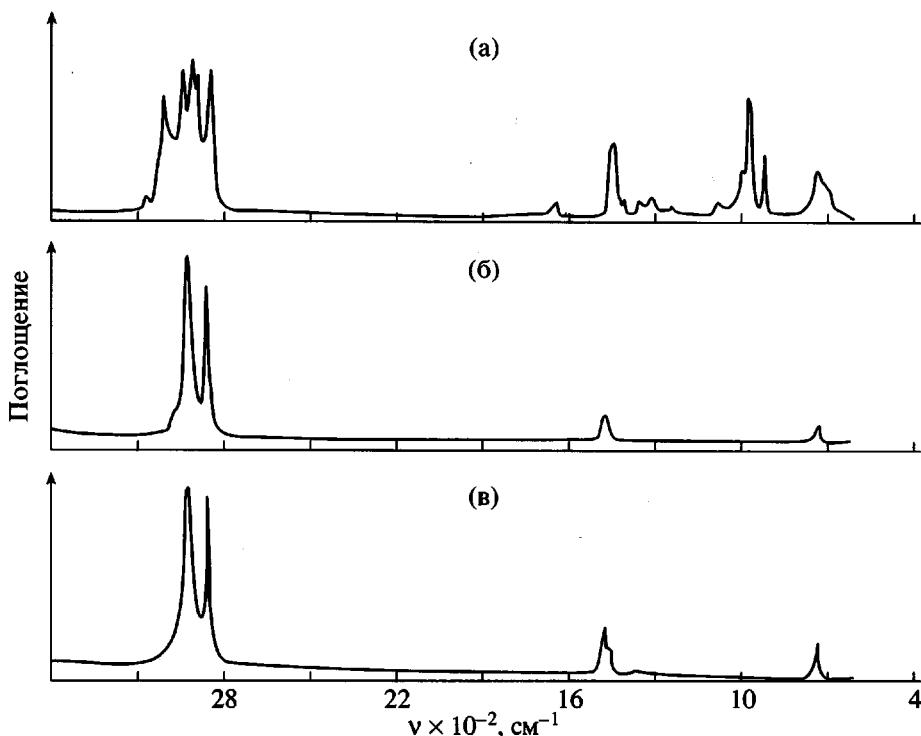


Рис. 1. ИК-спектры пленок ПБ (а), гидрированного ПБ (б) и ПЭ (в).

туру ПБ-части. Такая зависимость микроструктуры от состава хорошо согласуется с литературными данными о сложном блочно-статистическом составе таких сополимеров [8]. В самом деле, увеличение числа *транс*-звеньев за счет *анти-син*-изомеризации, как это показано на приведенной выше схеме, может происходить только при статистическом вхождении в цепь звеньев бутадиена и ВТМС. При формировании блоков из бутадиена в начале цепи, и тем более из ВТМС – в конце, *анти-син*-изомеризация происходит не может. Следовательно, микроструктура в направлении роста числа *транс*-звеньев должна изменяться только при формировании статистических участков цепи сополимера. В соответствии с литературными данными [8, 9], температура стеклования T_c полученных сополимеров существенно выше T_c для гомополимера бутадиена, а характеристическая вязкость сополимеров растет с увеличением содержания ВТМС.

Как видно из таблицы, конверсия бутадиеновых звеньев сополимеров при гидрировании достигает 85–95%, причем *цис*-звенья гидрируются легче, чем другие типы звеньев. Следует отметить, что гидрирование гомополимера бутадиена протекает в более мягких условиях по сравнению

с сополимерами, при этом двойные связи гидрируются полностью.

На рис. 1а представлен ИК-спектр ПБ, полученного с литиевым инициатором в таких же условиях, как и при сополимеризации, в сравнении со спектром продукта гидрирования этого полимера (рис. 1б). Легко видеть, что все полосы, характерные для двойных связей в исходном полимере (рис. 1а: $3080-3020\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-H}}$), 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 970 cm^{-1} ($\delta_{\text{CH=CH транс}}$), 910 cm^{-1} ($\delta_{\text{CH=CH}_2-1,2\text{-звенья}}$) и 740 cm^{-1} ($\delta_{\text{CH=CH цис}}$)), полностью исчезают в спектре гидрированного полимера (рис. 1б). На рис. 1в приведен спектр пленки ПЭВД, который практически не отличается от спектра гидрированного ПБ. Рентгенографическое исследование гидрированного ПБ указывает на достаточно высокую степень кристалличности (температура плавления 109°C).

Сополимеры ВТМС с бутадиеном после гидрирования из каучукоподобных превращались в порошкообразные, хорошо растворимые в циклогексане, бензоле, толуоле. Характеристическая вязкость сополимеров после гидрирования не изменяется, что указывает на отсутствие деструкции и сшивки. При сравнении температур стекло-

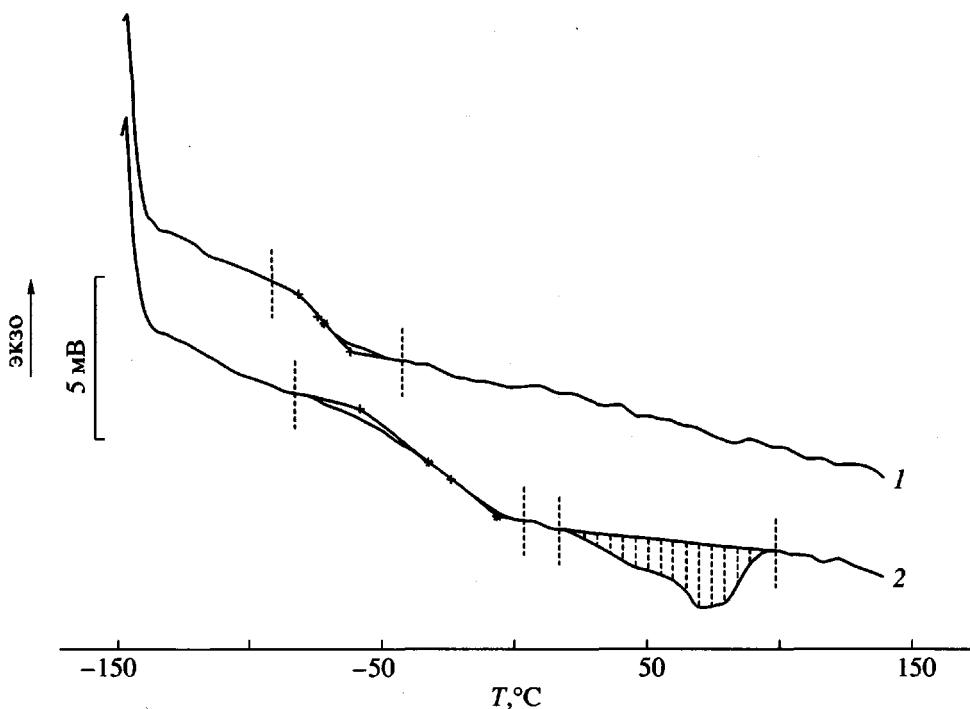


Рис. 2. Кривые ДСК сополимера бутадиен–винилtrimетилсилан состава 68.5 : 31.5 (1) и продукта его гидрирования на 83% (2).

вания исходных и гидрированных сополимеров видно, что величина T_c гидрированных образцов повышается на 44–52°C. Кроме того, у гидрированных сополимеров появляется температура плавления в области 70°C, что однозначно указывает на наличие ПЭ-блоков, образующихся в результате гидрирования блоков ПБ.

Таким образом, впервые осуществлено катализитическое гидрирование двойных связей бутадиеновых звеньев в сополимерах бутадиена и винилtrimетилсилана, в результате чего удалось получить сополимеры бутена и винилtrimетилсилана, которые нельзя синтезировать традиционными методами, в частности, методом анионной полимеризации. Кроме того, полное гидрирование образца ПБ известной структуры показывает, что существует новый способ получения кристаллического ПЭ с заданным количеством разветвлений, обусловленных только боковыми этильными группами, полученными из 1,2-звеньев ПБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiangyao Guo, Scott P.J., Rempel G.L. // J. Mol. Catal. 1992. V. 72. № 2. P. 193.
2. Тихомиров Б.И., Клопотова И.А., Храмова Г.И., Якубчик А.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 10. С. 2375.
3. Xiangyao Guo, Rempel G.L. // J. Mol. Catal. 1990. V. 63. № 3. P. 279.
4. Mohammadi N.A., Rempel G.L. // J. Mol. Catal. 1989. V. 50. № 3. С. 259.
5. Mohammadi N.A., Rempel G.L. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2362.
6. Osborn J.A., Jardine F.H., Young J.F., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. A. 1966. № 12. P. 1711.
7. Frolov V.M. // Platinum Metal Rev. 1996. V. 40. № 1. P. 8.
8. Пирятинский В.М., Наметкин Н.С., Дургарьян С.Г., Брусенцова С.П. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 3. С. 627.
9. Пирятинский В.М., Наметкин Н.С., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 914.
10. Nasel R., Rost H.J. // J. Org. Chem. 1952. V. 17. № 10. P. 1379.
11. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982.

Hydrogenation of Polybutadiene and Butadiene–Vinyltrimethylsilane Copolymers in the Presence of Metal-Complex Catalysts

V. M. Frolov, E. A. Volnina, L. P. Shuikina, I. F. Gavrilenko,
G. N. Bondarenko, V. S. Stroganov, and O. I. Adrov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The hydrogenation of double bonds in polybutadiene and in the copolymers of butadiene with vinyltrimethylsilane that were synthesized by anionic polymerization is carried out in the presence of rhodium metal-complex catalyst. The process proceeds at a temperature of 110–115°C and a hydrogen pressure of 50–60 atm up to 100% conversion. It was shown that, in the course of butadiene copolymerization with vinyltrimethylsilane, the content of *cis* units in the butadiene part of the copolymer decreases sharply compared to the butadiene homopolymer prepared under the same conditions. The glass transition temperature of the butadiene–vinyltrimethylsilane copolymers is higher by 30–40°C than that of polybutadiene. A substantial increase in the glass temperature of the copolymers and the appearance of a crystalline phase are registered as a result of hydrogenation. In the case of polybutadiene, hydrogenation leads to the formation of crystalline polyethylene with a number of branchings equal to the content of 1,2-units in the starting polymer.