

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 3, с. 534–539

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОГО 1,4-цис-ПОЛИБУТАДИЕНА НА НЕОДИМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2006 г. К. Л. Маковецкий, В. А. Яковлев, Т. Г. Голенко, Г. Н. Бондаренко

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 31.05.2005 г.
Принята в печать 26.08.2005 г.

Показана возможность введения разветвлений в линейную цепь 1,4-цис-полибутадиена, получаемого с неодимовыми катализаторами, за счет сополимеризации бутадиена с низкомолекулярным полибутадиеновым макромономером, содержащим систему сопряженных связей C=C на конце молекулы. Вхождение звеньев макромономера в цепь подтверждено ИК-спектральным анализом сополимеров макромономера с пердейтеробутадиеном.

Одним из основных полимеров современной промышленности синтетических каучуков является ПБ с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев, находящий применение в производстве шин. Для синтеза ПБ используют каталитические системы координационного типа на основе соединений Ti, Co, Ni и, в последнее время, на основе соединений лантанидов [1]. Системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}-i\text{-Bu}_3\text{Al}$ или версатат $\text{Nd}(\text{III})-\text{Et}_2\text{AlCl}-i\text{-Bu}_3\text{Al}$ ($i\text{-Bu}_3\text{AlH}$) позволяют получать ПБ, содержащий 99% и более 1,4-цис-звеньев и характеризующийся превосходным комплексом свойств. Однако строгий линейный характер цепи неодимового ПБ обуславливает повышенную склонность этого полимера к хладотекучести [1]. Этого можно избежать путем введения в полимерную цепь некоторого количества разветвлений.

Для получения разветвленного ПБ нами предложен новый подход, основанный на сополимеризации бутадиена в присутствии неодимового катализатора со специфическим макромономером – низкомолекулярным ПБ с системой сопряженных двойных связей. Наиболее подходящими катализаторами для синтеза таких макромономеров

являются системы на основе соединений Ni или Co. Образование системы сопряженных связей на конце полимерной цепи в этом случае вызвано характерным для этих металлов протеканием реакций ограничения роста цепи за счет передачи на мономер или β -Н элиминирования [2].

Для наших опытов в качестве такого макромономера был выбран жидкий каучук СКДН-Н, производимый в промышленном масштабе в присутствии Ni катализатора на Ефремовском заводе синтетического каучука. Кроме того, в опытах использовали и низкомолекулярный ПБ, полученный в нашей лаборатории полимеризацией бутадиена с катализатором нафтенат никеля- $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3-\text{N}$ -метилпирролидон (МП). Количество сопряженных двойных связей в этих полимерах определяли по методике [3]. Было найдено, что в образце СКДН-Н 86–89% полимерных цепей содержали сопряженные связи. В образцах, специально синтезированных в лаборатории, их содержание было практически количественным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бутадиен полимеризационной чистоты производства Ефремовского завода синтетического ка-

E-mail: kmak@ips.ac.ru (Маковецкий Кирилл Львович).

учука выдерживали в ампулах в жидким виде над прокаленой Al_2O_3 . Использован пердейтеробутадиен фирмы "Изотоп", содержащий 98% основного продукта с изотопной чистотой 98%. Его также осушали над Al_2O_3 . Низкомолекулярный ПБ марки СКДН-Н имел $M_w = 6300$ и $M_n = 2200$ и, по данным ИК-спектроскопии, содержал ~80% 1,4-цис- и ~17% 1,4-транс-звеньев. Перед опытами СКДН-Н отмывали метанолом от антиоксиданта. МЭК, $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ и $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (все "Aldrich") использовали без дополнительной очистки. Версатат Nd был получен в виде раствора в бензине от фирмы "Bayer AG". Комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}$ синтезировали из безводного NdCl_3 кипячением в изопропиловом спирте. Малеиновый ангидрид ("Aldrich") возгоняли перед употреблением. Растворители (гексан и толуол) обрабатывали H_2SO_4 , промывали водой, сушили над Na_2SO_4 и молекулярными ситами и хранили под аргоном в сосудах Шленка над Na-проводкой.

Все процедуры по приготовлению катализаторов и проведению полимеризации выполняли в атмосфере сухого обескислороженного аргона. Для характеристики использованных и полученных полимеров применяли ИК-спектроскопию ("Specord-80") и гель-хроматографию ("Waters").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лабораторное приготовление низкомолекулярного ПБ

В заводских условиях для синтеза СКДН-Н используется комбинация карбоксилата никеля, алкилалюминийхлорида и электронодонора. Технические условия на СКДН-Н не определяют содержание сопряженных двойных связей. Решающее влияние на получение полимера с такой системой оказывает присутствие электронодонора и его количество [2]. Содержание сопряженных связей в СКДН-Н, по-видимому, зависит от конкретных условий его синтеза. В некоторых заводских образцах СКДН-Н найдено только около 60% этих групп. Поэтому было проведено исследование по синтезу аналога СКДН-Н в лабораторных условиях для выбора оптимальных условий приготовления полимера с максимальным содержанием сопряженных связей C=C.

Полимеризацию бутадиена осуществляли ампульным методом в среде толуола при 20–40°C с

катализатором, состоящим из нафтената Ni, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и МП при мольном отношении Ni : Al : МП = 1.0 : 10.0 : 1.5. С выходом 70–80% были получены образцы ПБ с $M_n = (1.5\text{--}2.0) \times 10^3$, содержащие 70–80% цис- и ~20% транс-звеньев. Показано, что ПБ с наибольшим содержанием сопряженных связей образуются при более низкой температуре и при более высокой концентрации мономера. В полимерах, синтезированных при 20°C и концентрации мономера и катализатора 3–4 и 0.1 моль/л соответственно, содержание сопряженных двойных связей было практически количественным.

Определение содержания сопряженных связей в низкомолекулярном ПБ

Для количественного определения концентрации сопряженных двойных связей в низкомолекулярных ПБ мы использовали метод, ранее разработанный во ВНИИСК им. С.В. Лебедева [3]. Он основан на присоединении малеинового ангидрида по реакции Дильса–Альдера к олигомерным продуктам, содержащим систему сопряженных связей C=C, омылении избыточного малеинового ангидрида водой, добавлением KIO_3 и KI и титровании образующейся малеиновой кислоты $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для определения количества непрореагированного ангидрида. Позднее было показано, что этот метод можно использовать не только для олигомеров, но и для анализа низкомолекулярных полимеров диенов [4].

Образец полученного в лаборатории полимера (2.13 г, 1.18 ммоля, $M_n = 1.8 \times 10^3$) вводили в ампулу вместе с 0.28 г (2.85 ммоля) малеинового ангидрида (полученного возгонкой непосредственно перед введением в ампулу) и 10 мл толуола. Все операции по загрузке проводили в токе аргона. Ампулу запаивали и помещали на 4–5 ч в масляный термостат с температурой 110°C. Затем ампулу вскрывали, ее содержимое выливали в колбу Эрленмейера и добавляли ~70 мл горячей воды. Смесь нагревали 1.5 ч. После охлаждения в колбу вводили 15 мл 4%-ного раствора KIO_3 и 15 мл 24%-ного раствора KI. Смесь выдерживали 3 ч в темноте при периодическом встряхивании. Затем добавляли 2–3 мл раствора крахмала, и смесь титровали 0.2 N раствором тиосульфата натрия. При титровании до первого исчезновения окраски добавляли 16 мл 0.2 N раствора (2 моля тиосульфата эквивалентны 1 моля I_2 и 1 моля

малеиновой кислоты). Было определено 1.6 ммоля свободной малеиновой кислоты. Это значит, что 1.25 ммоля (105.9%) ангидрида присоединилось к полимеру. Завышенный результат связан с трудностью и недостаточной точностью титрования в гетерогенной среде (смеси полимера и воды).

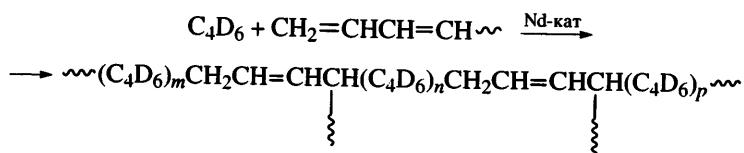
Получение разветвленного цис-ПБ

Сополимеризацию бутадиена с 5–15 мас. % макромономера СКДН-Н проводили с использованием нескольких катализаторов на основе хлорида или версатата неодима. Показано, что присутствие СКДН-Н в небольших концентрациях не влияло на конверсию бутадиена. Два образца, полученные с 10 и 15% макромономера с катализатором на основе комплекса NdCl_3 , имели $M_w = 1.34 \times 10^6$ и 1.26×10^6 , $M_w/M_n = 1.72$ и 2.09 соответственно.

Основной проблемой являлось получение доказательства вхождения макромономера в цепь ПБ. ЯМР-анализ – ненадежный для этого метод из-за низкой концентрации звеньев макромономера. Мы ожидали, что полезную прямую информацию о составе предполагаемого сополимера можно было бы получить с использованием ИК-спектроскопии. ПБ, синтезированный с необходимыми катализаторами, содержит более 99%

и менее 1% *транс*-звеньев, тогда как в СКДН-Н присутствует ~18% *транс*-звеньев. Предполагалось, что количество звеньев макромономера можно рассчитать из общего содержания *транс*-звеньев в сополимере или сразу после получения, или после экстракции низкомолекулярных продуктов каким-либо экстрагентом. Действительно, содержание *транс*-звеньев в сополимерах всегда было выше, чем в неодимовом ПБ. Однако сделанные на этой основе расчеты, к сожалению, дали завышенные значения содержания макромономера. Мы полагаем, что за ошибочные результаты ответственна значительно меньшая активность макромономера при его сополимеризации с бутадиеном. Хорошо известно, что сополимеризация бутадиена с менее активным диеном, даже в присутствии высокостереоспецифичного катализатора, приводит к образованию сополимеров с повышенным количеством *транс*-звеньев по сравнению с гомополибутадиеном.

Чтобы более надежно установить факт внедрения низкомолекулярного ПБ в полимерную цепь при сополимеризации бутадиена с СКДН-Н в присутствии катализаторов на основе неодима, мы заменили обычный бутадиеновый мономер на его пердейтерированный аналог C_4D_6 .



Вначале была проведена гомополимеризация C_4D_6 с катализитической системой на основе версатата Nd в гексане. Процесс проводили при концентрациях C_4D_6 2 моль/л, Nd 4×10^{-4} моль/л и $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 2×10^{-3} моль/л. Через 4 ч при 60°C полимер осаждали и сушили в вакууме. С выходом, близким к количественному, был получен полимер, содержащий по данным ИК-спектроскопии 98.6% 1,4-цик-, 0.9% 1,4-транс- и 0.5% 1,2-звеньев.

Затем была проведена сополимеризация C_4D_6 с 10 мас. % СКДН-Н. Порядок загрузки в полимеризационную ампулу был следующим: вводили

1 мл раствора СКДН-Н (0.23 г СКДН-Н), затем 10 мл *n*-гексана и 2.3 мл 0.0163 М раствора *i*-Bu₂AlH. Ампулу охлаждали до -78°C, конденсировали в ампулу 3.1 мл C₄D₆ (2.27 г) и вводили 1.9 мл 0.004 М раствора катализатора, после чего ампулу запаивали и помещали в термостат. Через 4 ч при 60°C выход полимера составил 2.8 г (более 100%).

Для удаления непрореагированного СКДН-Н полученный полимер экстрагировали 3–4 ч при 80°C в приборе Сокслета кипящим МЭК. Предварительно было установлено, что СКДН-Н полностью растворим в МЭК, тогда как высокомолеку-

Состав и микроструктура звеньев сополимеров пердейтеробутадиена с лабораторным макромономером (93% сопряженных связей C=C) и продуктов их экстракции кипящим МЭК

№ Опыт,	Продукт	Состав звеньев, %			Микроструктура звеньев, %			
		C_4H_6	C_4D_6	$C_4D_4H_2$	C_4H_6		C_4D_6	
					<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
1	Исходный сополимер (100%)	7.5	86.5	6	74	25	99	1
	Не растворимый в МЭК (92.3%)	5.7	89	5.3	73	26	99	0.8
	Растворимый в МЭК (7.7%)	53	43	4	82	17	93	6
2	Исходный сополимер (100%)	6.5	85.5	8	69.5	28	97	2.6
	Не растворимый в МЭК (86.5%)	4.5	89	6.5	70.3	27.2	99	0.7
	Растворимый в МЭК (13.5%)	20	73.5	6.5	82	17.5	95	3.5

лярный ПБ не растворим. Нерастворимая часть предполагаемого сополимера составляла 90% и более от количества полученного продукта. По данным ИК-спектроскопии, полимер сразу после выделения содержал 80–90% звеньев C_4D_6 , до 8% звеньев C_4H_6 и до 5% звеньев $CD_2CH=CHCD_2$. Не растворимая в МЭК часть полимера содержала 4–6% звеньев C_4H_6 .

Практически те же результаты были получены, когда вместо СКДН-Н был использован низкомолекулярный ПБ, синтезированный в лаборатории. Данные по составу и микроструктуре двух свежеполученных сополимеров, а также фракций, не растворимых и растворимых в кипящем МЭК, приведены в таблице. Как и в случае сополимеров с СКДН-Н, содержание звеньев C_4H_6 составило 4.5–5.7%. Полученные результаты позволили сделать вывод, что сополимеризация бутадиена с ПБ макромономерами действительно имела место.

Изучение полимеров методом ИК-спектроскопии

Некоторая информация о структуре сополимеров бутадиена с СКДН-Н была получена при сравнении их ИК-спектров со спектрами неодимового ПБ и типичного разветвленного кобальтового ПБ. В спектрах *цис*-ПБ, синтезированного с Nd-катализаторами, имеется довольно интенсивная полоса при 993 cm^{-1} и слабый изгиб при 970 cm^{-1} (положение последней полосы характерно для *транс*-звеньев, количество кото-

рых очень мало в неодимовом ПБ). В соответствии с данными, приведенными в табл. 6.45 в книге [5], полоса $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (в нашем случае 993 cm^{-1}) относится к длинной последовательности *цис*-звеньев ПБ. В спектрах ПБ, полученных с кобальтовыми катализаторами также с низким содержанием *транс*-звеньев, наблюдаются хорошо разделенные полосы при 993 и 970 cm^{-1} с довольно низкой интенсивностью. Сильное понижение интенсивности полосы при 993 cm^{-1} в спектрах этих полимеров по сравнению со спектрами неодимового ПБ, по-видимому, обусловлено присутствием некоторого количества разветвлений, разделяющих длинные последовательности *цис*-звеньев. С другой стороны, в

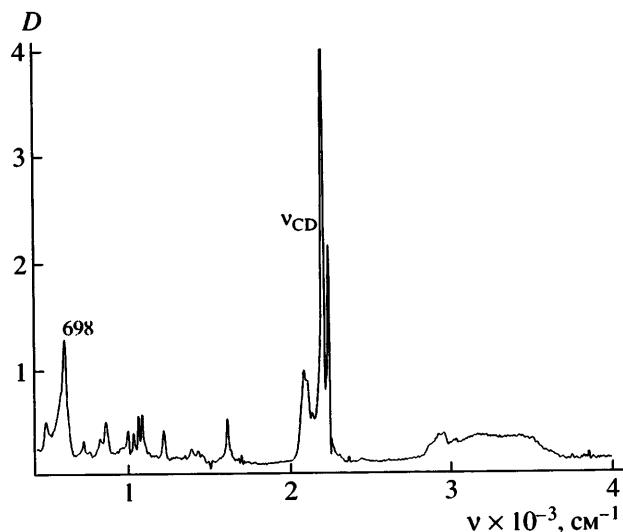


Рис. 1. ИК-спектр полипердейтеробутадиена.

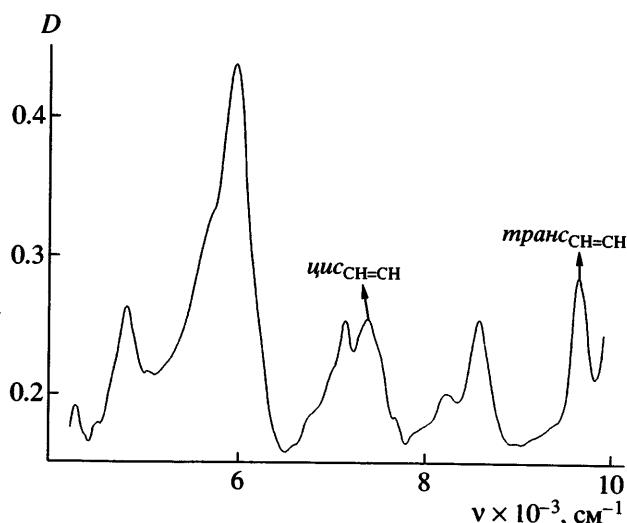


Рис. 2. ИК-спектр сополимера пердейтеробутадиена с низкомолекулярным ПБ (после экстракции МЭК).

спектре полимера СКДН-Н, содержащего ~ 18% *транс*-звеньев, имеется интенсивная полоса при 970 см $^{-1}$ и очень слабое поглощение при 993 см $^{-1}$. Характер полос в области 950–1000 см $^{-1}$ у образцов сополимеров, полученных при сополимеризации бутадиена с небольшим количеством СКДН-Н, очень близок к наблюдаемому у ПБ, приготовленного с кобальтовыми, но не с неодимовыми катализаторами. Полагаем, данный факт можно рассматривать как косвенное свидетельство входления звеньев макромономера в ПБ-цепь.

Однозначное подтверждение этому было получено при анализе ИК-спектров полимерных продуктов, полученных при сополимеризации пердейтеробутадиена с СКДН-Н. Вначале был зарегистрирован и проанализирован ИК-спектр полипердейтеробутадиена (рис. 1). В спектре аналитические полосы, используемые для расчета микроструктуры, расположены при 698 см $^{-1}$ (δ для *цис*-CD=CD), 823 см $^{-1}$ (δ для *транс*-CD=CD) и 750 см $^{-1}$ (δ для CD=CD₂), что находится в хорошем соответствии с теоретическими расчетами по правилам сумм и произведений для изотопозамещенных молекул. Для исследуемого полимера микроструктуру можно было рассчитать на основе предположения, что отношение интенсивностей полос для одного типа колебаний (в данном случае неплоскостных деформационных колебаний связей C–D при C=C) не должно меняться при

изотопном замещении. Расчет показал, что полимер пердейтеробутадиена содержал 98.6% *цис*-, 0.9% *транс*- и 0.5% 1,2-звеньев. В спектре наблюдаются также полосы в области 3050–2750 см $^{-1}$, однозначно указывая на присутствие в полимере связей C–H. Величина отношения интенсивностей полос при 3030 (ν_{CH_2}) и 2960 см $^{-1}$ (ν_{CH_2}), а также наличие полосы при 715 см $^{-1}$ (по-видимому, относящейся к δ *цис*-CH=CH) позволяют предположить, что исходный мономер содержал до 6% примеси CD₂=CHCH=CD₂, также вступающего в полимеризацию и дающего в спектре полосу *цис*-CH=CH при 715 см $^{-1}$, сдвинутую по сравнению с недейтерированным ПБ (740 см $^{-1}$). Появление таких полимерных звеньев может быть обусловлено неточностью данных сертификата по изотопному содержанию исходного мономера или, что менее вероятно, протеканием изотопного обмена в ходе полимеризации.

На рис. 2 приведен ИК-спектр не растворимой в МЭК фракции полимера, полученного сополимеризацией C₄D₆ с лабораторным низкомолекулярным ПБ и подвергнутого экстракции МЭК. Судя по спектру полимера после экстракции низкомолекулярной фракции, он содержит 89% звеньев C₄D₆, 5.7% звеньев C₄H₆ и 5.3% звеньев C₄D₄H₂. Растворимая в МЭК фракция обогащена звеньями C₄H₆ (~40%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, спектральные данные свидетельствуют о входлении звеньев макромономера в полимерную цепь. Реологические свойства сополимеров бутадиен–СКДН-Н по сравнению с неодимовым ПБ и его механическими смесями с СКДН-Н были изучены в лаборатории фирмы “Bayer AG”. Результаты исследования зависимости комплексной вязкости сополимеров от налагаемой частоты подтвердили, что они являются истинными разветвленными сополимерами. Однако целевое свойство (снижение хладотекучести) не было достигнуто из-за недостаточной длины разветвлений ($M_n \sim 2 \times 10^3$). По-видимому, появления желаемых свойств следует ожидать при значениях M_n боковых цепей (а, следовательно, и макромономера), по крайней мере на порядок более высоких, чем использованные в настоящей работе. Такие макромономеры с системой сопряженных связей практически невозможно получать при использовании никелевых катализаторов.

Вероятно, они могут быть синтезированы с катализаторами на основе кобальта. Однако в этом случае следует ожидать серьезных трудностей при определении содержания сопряженных связей в макромономерах с высокой ММ.

Авторы выражают благодарность фирме “Bayer AG” за финансовую поддержку работы и докторам G. Langstein и C. Stere (“Bayer AG”) за исследование реологического поведения наших сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990. С. 90, 116.
2. Туро́в Б.С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1982.
3. Гуляева А.И., Поликарпова И.Ф., Ремиз Е.К. // Анализ продуктов производства дивинила из спирта по методу С.В. Лебедева. М.: Госхимиздат, 1950. С. 50.
4. Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А., Выдринна Т.К., Алферов А.В. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 6. С. 1376.
5. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie Verlag, 1972. S. 516.

Preparation of Branched *cis*-1,4-Polybutadiene in the Presence of a Neodymium Catalyst

K. L. Makovetskii, V. A. Yakovlev, T. G. Golenko, and G. N. Bondarenko

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

Abstract—It was shown that branches can be incorporated into linear chains of *cis*-1,4-polybutadiene produced in the presence of neodymium catalysts. Branched polymers were prepared through the copolymerization of butadiene and a low-molecular-mass polybutadiene macromonomer containing a system of conjugated C=C bonds at chain ends. The incorporation of macromonomer units into the polymer chain was confirmed by the IR spectroscopic analysis of macromonomer–perdeuterobutadiene copolymers.