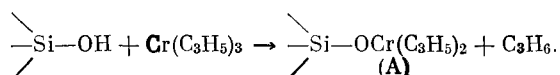


В. Л. ШМОНИНА, Н. Н. СТЕФАНОВСКАЯ, Е. И. ТИНЯКОВА,
академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ
ТРИС- π -АЛЛИЛХРОМА, НАНЕСЕННОГО НА АЛЮМОСИЛИКАТ**

Ранее было показано, что трис- π -аллилхром, нанесенный на активированный прогревом в вакууме алюмосиликат, является катализатором 1,4-транс-полимеризации бутадиена и изопрена (¹). Трис- π -аллилхром реагирует с гидроксильными группами алюмосиликата с выделением пропилена:



Образующееся соединение А и является активным центром полимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению процесса сополимеризации бутадиена и изопрена под влиянием указанной системы.

Сополимеризацию проводили в растворе толуола при 70° С. Загрузку компонентов системы осуществляли следующим образом. Навеску алюмосиликата прогревали в ампуле в вакууме при 350° в течение часа, охлаждали и в токе аргона вводили раствор трис- π -аллилхрома. Содержимое выдерживали 1 час с постепенным повышением температуры от -20° до комнатной, после чего выделившийся пропилен и растворитель удалялись конденсацией в вакууме. Далее вводили свежую порцию толуола, бутадиен и изопрен. Запаянную ампулу помещали в термостат.

Концентрация хрома на носителе составляла 1,65 вес.%, концентрация $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ - 0,15 мол.% к сумме мономеров. Состав сополимеров рассчитывался из данных о ненасыщенности полимеров, определенной по реакции с подхлором (иодное число полибутадиена 470, иодное число полиизопрена 369).

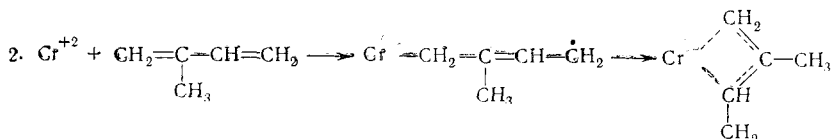
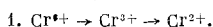
Экспериментальные данные, характеризующие зависимость состава сополимера от состава исходной смеси, приведены на рис. 1.

Состав сополимера близок к составу исходной смеси. Рассчитанные по методу Файнемана и Росса (²) константы сополимеризации бутадиена (M_1) и изопрена (M_2) оказались соответственно равными $r_1 = 1,06$, $r_2 = 0,80$. В сополимерах сохраняется транс-1,4-построение мономерных звеньев 96-97% транс-звеньев в бутадиеновой части, 94% транс-звеньев в изопреновой части.

На рис. 1 приведены также данные по составу сополимеров бутадиена с изопреном, полученных под влиянием окиснохромового катализатора (окись хрома на алюмосиликате). Рассчитанные константы сополимеризации этих мономеров (для бутадиена $r_1 = 1,04$, для изопрена $r_2 = 0,76$) имеют практически те же значения, что и при полимеризации под влиянием трис- π -аллилхрома, нанесенного на алюмосиликат.

В сополимерах бутадиена с изопреном, полученных под влиянием хром-окисного катализатора, как показано в (³), мономерные звенья имеют 1,4-транс-структуру (98-99% транс-звеньев в бутадиеновой части цепи, 97% транс-звеньев в изопреновой части цепи), т. е. структуру, характерную для гомополимеров (⁴).

Идентичность констант сополимеризации бутадиена с изопреном и микроструктуры сополимеров, получающихся под влиянием трис- π -аллилхрома, нанесенного на алюмосиликат, и хромового катализатора указывают на общность механизма их действия.



Предполагаемая схема предусматривает, что первой стадией процесса является восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} и Cr^{2+} . Взаимодействие Cr^{2+} с изо-

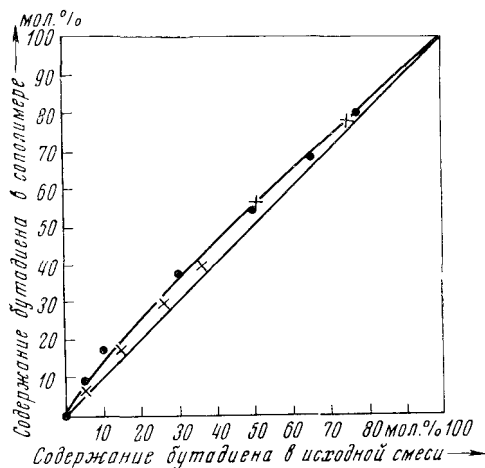


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров бутадиена с изопреном от состава исходной смеси. Температура полимеризации 70°C . Крест — трис- π -аллилхром на алюмосиликате; точка — окись хрома на алюмосиликате

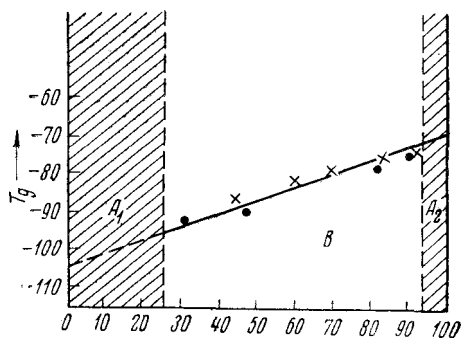


Рис. 2. Фазовое состояние, температуры стеклования (T_g) транс-сополимеров бутадиена с изопреном в зависимости от их состава

преном (бутадиеном) приводит к образованию ион-радикала подобно тому, как это имеет место в случае полимеризации под влиянием дефектных солей переходных металлов (⁵).

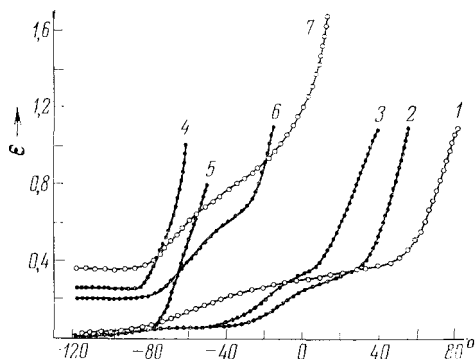


Рис. 3. Зависимость деформации от температуры для транс-сополимеров бутадиена с изопреном, снятая на приборе Марей при постоянной нагрузке $2,2 \text{ кг/см}^2$ по методике для некристаллизующихся полимеров. Содержание бутадиена в сополимере (мол. %): 1 — 85; 2 — 75; 3 — 67; 4 — 50; 5 — 30; 6 — 25; 7 — 75. 1, 3, 5 — сополимеризация на хромовом катализаторе; 4, 6, 7 — сополимеризация под влиянием $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ на алюмосиликате

Были изучены некоторые свойства сополимеров бутадиена с изопреном, полученных под влиянием $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$, нанесенного на алюмосиликат, и CrO_3 на том же носителе.

На рис. 2 приведены зависимости фазового состояния и температур стеклования сополимеров от их составов. Температуры плавления кри-

сталлических сополимеров были определены термографически, температуры стеклования аморфных полимеров определялись на приборе Марее по методике, принятой для кристаллизующихся полимеров. Области *A* соответствуют кристаллическому состоянию сополимеров. По мере увеличения содержания изопреновых звеньев температура плавления сополимеров снижается и при достижении 30 мол. % полимер полностью аморфизуется (область *A*₁). Аналогичный эффект достигается при введении в цепь транс-полиизопрена 7% транс-бутадиеновых звеньев (область *A*₂). В области *B* все получаемые сополимеры находятся в аморфном состоянии. В связи со статистическим распределением звеньев и сохранением микроструктуры при сополимеризации температура стеклования находится в линейной зависимости от состава. Однако аморфные сополимеры, содержащие избыток бутадиена (или изопрена) обнаруживают склонность к кристаллизации при низких температурах в условиях деформации, что иллюстрируется данными рис. 3.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская и др., Высокомолек. соед., **Б12**, 566 (1970). ² M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 269 (1950). ³ В. Л. Шмонина, Ф. Е. Купермани и др., Высокомолек. соед., **А9**, 1602 (1967). ⁴ Е. И. Гинякова, Б. А. Долгопоски и др., ДАН, **124**, 595 (1959). ⁵ И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, **197**, 1344 (1971).