

УДК 541.64.66.095.2/4

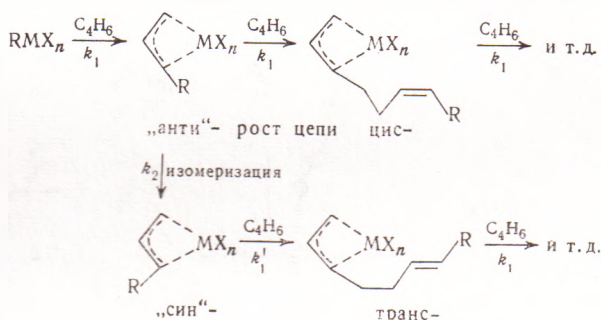
ХИМИЯ

К. Л. МАКОВЕЦКИЙ, Л. И. РЕДЬКИНА

О РОЛИ АНТИ-СИН ИЗОМЕРИЗАЦИИ АКТИВНОГО ЦЕНТРА В СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИИ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловским 15 XII 1973)

В работе ⁽¹⁾ механизм образования 1,4-цис- и 1,4-транс-звеньев при полимеризации бутадиена на катализаторах координационного типа, содержащих соединения переходных металлов, был рассмотрен, исходя из возможной роли анти-син изомеризации активного центра в стереорегулировании. Приведенная схема предполагает, что соотношение цис- и транс-



звеньев в полимерной цепи определяется соотношением скоростей роста цепи и изомеризации концевго звена растущей цепи. При полимеризации бутадиена с каталитическими системами на основе соединений никеля и титана, когда скорость роста имеет первый порядок по концентрации мономера, в соответствии с ожидаемым было установлено возрастание доли 1,4-транс-звеньев при уменьшении исходной концентрации бутадиена ⁽¹⁾. Этот эффект проявляется особенно наглядно в области низких концентраций бутадиена (0,5—0,04 мол/л). Следует, однако, отметить, что в этих условиях может сильно возрастать роль случайных примесей электронодонорного характера, которые, как известно, вызывают увеличение содержания 1,4-транс-звеньев в полимерах, получаемых в присутствии никелевых ⁽²⁾ и титановых ⁽³⁾ катализаторов.

Поэтому решающим доводом в пользу предложенного механизма стереорегулирования могли бы послужить данные по зависимости микроструктуры полибутадиена от концентрации мономера при использовании катализаторов, для которых формирование 1,4-транс-звеньев вообще не характерно. Такими катализаторами являются системы циглеровского типа на основе соединений кобальта, вызывающие 1,4-цис-полимеризацию бутадиена. Для подобных систем установлено, что электронодонорные примеси (эфир, сульфиды, амины и т. п. соединения) в процессе полимеризации приводят к повышению содержания 1,2-звеньев в полимере за счет соответствующего уменьшения доли 1,4-цис-звеньев ⁽⁴⁾. Количество 1,4-транс-звеньев практически не зависит от присутствия в системе электронодонорных добавок и сохраняется на уровне 3—5%.

В связи с этим нами было изучено влияние концентрации мономера на микроструктуру полимерной цепи при полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $CoCl_2 \cdot 2Py - (iso-C_4H_9)_2AlCl - H_2O$ (моляр-

ное отношение $Al/Co=400$, содержание H_2O 13 мол. % к соединению Al). Известно, что скорость полимеризации для этой системы имеет первый порядок по концентрации бутадиена (⁵). На рис. 1 приведена зависимость микроструктуры полибутадиена от исходной концентрации мономера по данным, полученным в настоящей работе. В диапазоне исходных концентраций бутадиена 0,05–4 мол/л содержание 1,2-звеньев остается постоянным, тогда как зависимость содержания 1,4-транс-звеньев от концентрации мономера имеет характер, совершенно аналогичный наблюдавшемуся ранее для каталитических систем на основе никеля (¹). При концентрациях мономера ниже 0,5 мол/л происходит резкое увеличение содержания 1,4-транс-звеньев (до 30 %).

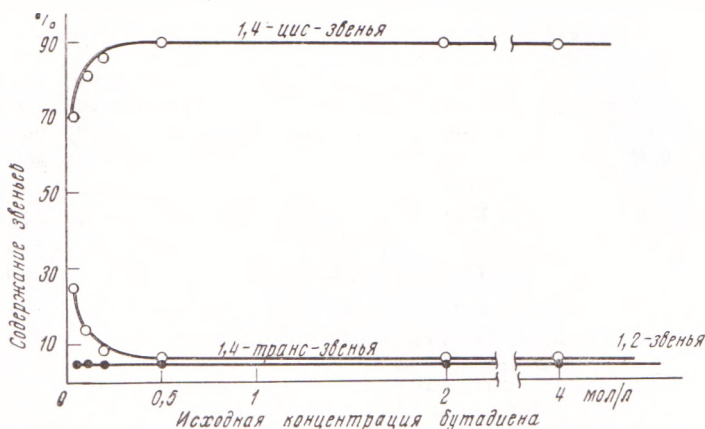


Рис. 1. Зависимость микроструктуры полибутадиена от исходной концентрации мономера при полимеризации с системой $CoCl_2 \cdot 2Py - (iso-C_4H_9)_2AlCl - H_2O$. $[CoCl_2 \cdot 2Py] = 1,92 \cdot 10^{-5}$ мол/л, температура 20° , растворитель толуол

Дополнительная проверка показала, что высокое содержание 1,4-транс-звеньев в полимерах, полученных при низкой концентрации бутадиена, не связано с протеканием процессов изомеризации двойных связей в полимере под влиянием компонентов каталитической системы. Готовый 1,4-цис-полибутадиен, выдержанный 72 часа при 20° в виде 4% раствора в толуоле в присутствии катализатора, который применялся в опытах по полимеризации, сохранил исходную микроструктуру.

Полученные в настоящей работе данные являются серьезным доводом в пользу постулированной роли анти-син изомеризации активного центра как стереорегулирующего фактора при полимеризации бутадиена.

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

Поступило
15 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, т. 205, 387 (1972). ² Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина и др., Высокомолек. соед., т. Б9, 784 (1967). ³ Б. С. Туров, П. А. Виноградов и др., ДАН, т. 146, 1141 (1962), т. 151, 1118 (1963). ⁴ Б. С. Туров, П. А. Виноградов и др., ДАН, т. 155, 874 (1964). ⁵ В. И. Згонник, Б. А. Долгопоск и др., Высокомолек. соед., т. 7, 308 (1965).