

УДК 542.952+541.64

ХИМИЯ

Г. М. ЧЕРНЕНКО, С. И. БЕЙЛИН, академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС, М. П. ТЕТЕРИНА, В. М. ФРОЛОВ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМ π -АЛЛИЛЬНОГО ТИПА

Задача получения стереорегулярных сополимеров бутадиена привлекает внимание многих исследователей. Долгое время не удавалось получить высокомолекулярные цис-сополимеры бутадиена с другими мономерами. Недавно появился ряд сообщений о получении высокомолекулярных цис-сополимеров бутадиена со стиролом (¹⁻³), но этот процесс характеризуется крайне невыгодными для стирола константами сополимеризации.

Использование в качестве катализаторов π -аллильных комплексов никеля в сочетании с электроноакцепторными соединениями позволило впервые получить цис-сополимеры бутадиена с циклогексадиеном (ЦГД), содержащие циклические звенья в основной цепи. Ранее нами было показано (^{4, 5}), что указанные катализаторы при гомополимеризации ЦГД приводят к образованию кристаллического полимера с температурой плавления свыше 200°С. Сополимеризация проводилась в стеклянных ампулах и дилатометрах, которые загружались на вакуумной установке в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха в систему. Чистый ЦГД получали и анализировали, как в работе (⁵). Бутадиен и растворители очищали по обычной методике, принятой при работе с металлоорганическими соединениями. Формирование каталитических комплексов проводилось в условиях, разработанных для тех же каталитических систем при гомополимеризации бутадиена (⁶⁻⁸).

Для определения констант сополимеризации изучали состав сополимеров, выделенных на начальной стадии процесса (конверсия не более 10%).

Состав сополимеров, образующихся на каталитической системе бис-л-критилникельхлорид в сочетании с грихлорацетатом никеля, определялся методами я.м.р. и радиохимическим с использованием бутадиена-С¹⁴.

Спектры я.м.р.* снимали на приборе JEOL-H-60 в растворе CCl₄ при

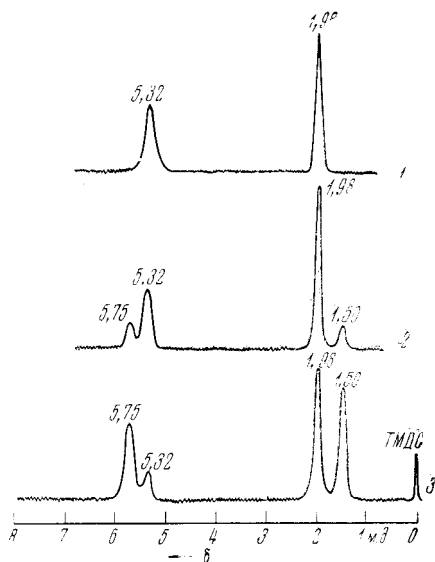
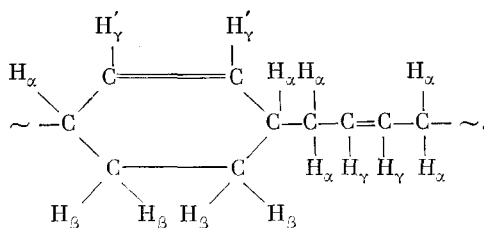


Рис. 1. Я.м.р. спектры полибутадиена (1), сополимера бутадиена (90 мол.%) с ЦГД (2) и сополимера бутадиена (50 мол.%) с ЦГД (3)

* За снятие спектров авторы выражают благодарность М. А. Маркевичу (Институт химической физики АН СССР).

60°, стандарт — гексаметилдисилоксан. Спектры я.м.р. полибутадиена и сополимеров разного состава приведены на рис. 1. Пик с химическим сдвигом 1,98 м.д. относится к α -протонам, он является суммарным для бутадиена и ЦГД. Пик с химическим сдвигом 1,50 м.д. относится к β -протонам ЦГД.



Следует отметить, что при гомополимеризации ЦГД на указанной системе не происходит образования структур типа $\langle \text{шестигранник} \rangle$ (5). Поэтому молярная доля ЦГД в сополимере (m) рассчитывалась по формуле $m = 2N / (N + 2)$, где $N = S_\beta / S_\alpha$ — отношение площадей пиков β - и α -про-

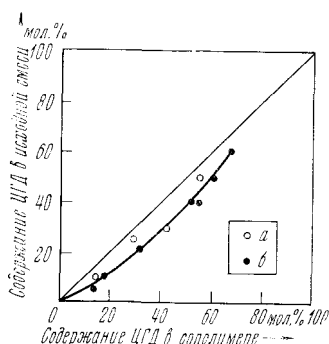


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость состава сополимера бутадиена с ЦГД от состава исходной смеси. Каталитическая система $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + 2\text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$. a — данные метода я.м.р., b — радиохимического метода

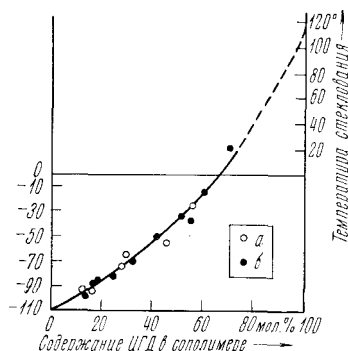


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования сополимера от его состава. Состав определяли по методу я.м.р. (a) и радиохимическим методом (b)

тонов. Пики с химическим сдвигом 5,32 и 5,75 м.д. относятся соответственно к винильным протонам бутадиена (H_γ) и ЦГД (H_γ'). Ввиду сильного наложения этих пиков расчет по ним затруднен.

Радиоактивность толуольных растворов сополимеров* измерялась при помощи сцинтилляционного счетчика УСС-1 в присутствии жидкого сцинтиллятора ЖС-3 (9). Обычно в кювету помещалось 0,16 г полимера. Для контроля за эффективностью счета использовался внутренний стандарт циклогексан- C^{14} . Использование внутреннего стандарта позволяло учесть уменьшение эффективности счета, вызванное присутствием полимера и антиоксиданта (неозон Д). Обычно это изменение эффективности не превышало 30%.

Радиоактивность порции сополимера (A) находилась по формуле

$$A = a / \gamma - \Phi,$$

* За измерение радиоактивности полимеров авторы благодарны А. П. Климову (Институт органической химии АН СССР).

где $\gamma = (S - \alpha) / A_{\text{ст}}$ — коэффициент гашения, α — радиоактивность порции сополимера без учета изменения эффективности счета, $A_{\text{ст}}$ — радиоактивность стандартной порции циклогексана- C^{14} , S — суммарная радиоактивность сополимера и стандарта, Φ — фон (обычно 3–5 имп. в 1 сек.)

Весовая доля ЦГД в сополимере находилась из отношения удельных

Таблица 1

Константы сополимеризации бутадиена (M_1) с ЦГД (M_2)
на π -аллильных комплексах никеля

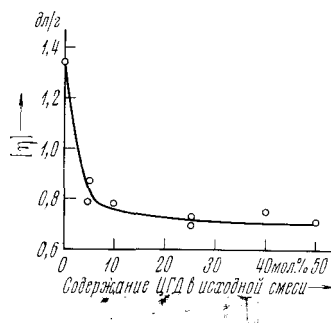
Каталитическая система	$\frac{[N]}{[M]}$ * мол.	Раствори- тель	Т-ра по- лимери- зации, °C	r_1	r_2
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$	1:1	Толуол	0	$0,33 \pm 0,07$	$0,64 \pm 0,15$
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$	1:1	»	20	$0,42 \pm 0,07$	$0,88 \pm 0,15$
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$	1:1	»	40	$0,36 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,09$
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$	1:0,5	»	20	$0,33 \pm 0,07$	$0,87 \pm 0,16$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}) + \text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$	1:1	Бензин	20	$0,30 \pm 0,04$	$1,00 \pm 0,23$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}) + \text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$	1:1	Толуол	20	$0,30 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,22$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}) + \text{Zn}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$	1:1	Бензин	30	$0,33 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,17$
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{хлоранил}$	1:1	Толуол	20	$0,50 \pm 0,08$	$0,91 \pm 0,15$
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{хлоранил}$	1:0,5	»	20	$0,40 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,10$
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}) + \text{хлоранил}$	1:0,75	Бензин	20	$0,46 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,05$
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{хлораль}$	1:1	Толуол	20	$0,23 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,08$

* А — электрооакценторное соединение.

радиоактивностей сополимера и гомополимера бутадиена, измеренной аналогичным образом.

Методы радиохимический и я.м.р. показали близкие результаты по составу сополимеров, причем в цепь предпочтительно входит ЦГД (рис. 2). Для всех сополимеров была определена температура стеклования на приборе Мареев. Сопоставление данных по составу сополимера и температуре стеклования позволили нам сделать вывод о неаддитивной зависимости

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости полимера от состава мономерной смеси. Условия полимеризации: каталитическая система $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}) + \text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$; концентрация суммы мономеров 2,2 мол./л, концентрация катализатора 0,1 мол.% к сумме мономеров; растворитель — толуол, температура полимеризации 20°

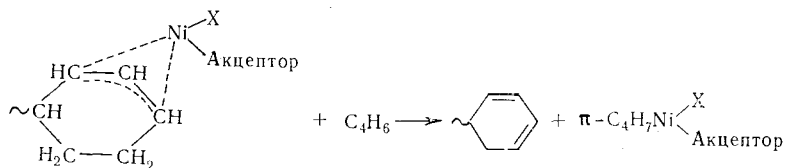


последней от содержания ЦГД в сополимере (рис. 3). Для остальных каталитических систем (табл. 1) состав сополимера определялся, исходя из температур стеклования, согласно рис. 3.

Константы сополимеризации бутадиена (M_1) — r_1 и ЦГД (M_2) — r_2 рассчитывались по уравнению Майо и Льюиса (¹⁰). Результаты приведены в табл. 1; r_1 и r_2 оказались очень близкими, они мало зависят от применяемой каталитической системы, температуры полимеризации и растворителя. Близкие константы сополимеризации выгодно отличают этот процесс от сополимеризации бутадиена со стиролом, так как позволяют проводить полимеризацию до глубокой конверсии при практически неизменном составе сополимера (температура стеклования мало меняется с глубиной процесса). Независимость констант сополимеризации от приме-

няемой каталитической системы говорит о том, что процесс полимеризации в указанных случаях протекает на односторонних активных центрах.

При вхождении ЦГД в полибутадиеновую цепь наблюдается снижение молекулярного веса сополимера (рис. 4), что, по-видимому, связано с усилением доли передачи цепи на мономер при наличии активного центра, имеющего ЦГД-звено на растущем конце цепи, например, по схеме:



Микроструктуру бутадиеновой части определяли на приборе UR-10 фирмы Цейс в интервале 700—1000 см^{-1} . Содержание 1,4-транс-звеньев по полосе 967 см^{-1} , 1,4-цис-звеньев 740 см^{-1} и 1,2-звеньев 910 см^{-1} .

В спектрах как аморфного, так и кристаллического полиЦГД⁽⁵⁾ в области 910 и 967 см^{-1} нет интенсивных полос поглощения, в области же цис-полибутадиена (740 см^{-1}) для аморфного полиЦГД наблюдается интенсивная полоса 730 см^{-1} , а для кристаллического полиЦГД 750 см^{-1} . В сополимерах бутадиена и ЦГД, содержащих малое количество второго сомономера, полосы поглощения 740 и 730 см^{-1} разделить не удастся. Поэтому при расчете микроструктуры делалось допущение, что полоса поглощения, ответственная за цис-звенья, относится к бутадиеновой части цепи. Содержание цис-звеньев составляло 94—97%, транс-звеньев 1—3% и 1,2-звеньев 1—4%. При самом высоком содержании ЦГД (60 мол. % в сополимере) в спектре наблюдаются полосы 730 см^{-1} полиЦГД и полоса 740 см^{-1} 1,4-цис-полибутадиена. Путем графического разделения указанных полос получена следующая микроструктура бутадиеновой части цепи: 95% 1,4-цис-, 2% 1,4-транс- и 3% 1,2-звеньев, т. е. практически такая же, как и у гомополимера бутадиена, полученного в тех же условиях.

Это указывает на неизменность микроструктуры бутадиеновой части цепи при сополимеризации с ЦГД, в отличие от сополимеризации бутадиена с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном^(11, 12). В последних случаях введение второго мономера увеличивает содержание 1,4-транс- и 1,2-звеньев за счет уменьшения количества 1,4-цис-бутадиеновых звеньев.

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

Поступило
28 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Weber, B. Schleimer, H. Winter, Makromol. Chem., **101**, 320 (1967).
- ² И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, **181**, 892 (1968). ³ К. Л. Маковецкий, И. Я. Островская и др., Kinetics and Mechanism of Polyreactions. Preprints of Intern. Symp. Macromol. Chem., **2**, Budapest, 1969, p. 415. ⁴ Б. А. Долгопосок, Ю. В. Коршак и др., Авт. свид. № 262389; Бюлл. изобр., № 6 (1970).
- ⁵ Г. М. Черненко, Т. И. Бевза и др., Высокомолек. соед., **Б13**, № 4, 288 (1971).
- ⁶ Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопосок, ДАН, **183**, 591 (1968).
- ⁷ О. К. Шараев, А. В. Алферов и др., ДАН, **177**, 140 (1967). ⁸ А. Г. Азизов, Кандидатская диссертация, М., 1970. ⁹ В. М. Фролов, Г. В. Исагулянц и др., ДАН, **195**, 860 (1970). ¹⁰ F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1594 (1944). ¹¹ J. Pasquon, L. Porri et al., Chim. e ind., **43**, 509 (1961). ¹² И. Н. Смирнова, Б. А. Долгопосок, В. А. Кроль, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, Preprints of Intern. Symp. Macromol. Chem., **2**, Budapest, 1969, p. 291.