

Академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН,
Б. Ф. СОКОЛОВ, Т. П. ВИШНЯКОВА, О. Г. ГЛАЗКОВА

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕРРОЦЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С ИЗОБУТИЛЕНОМ

Реакция сополимеризации изобутилена с ацетиленовыми углеводородами в литературе освещена мало. Имеется лишь несколько патентных работ, в которых упоминается о реакции сополимеризации изобутилена с алкилацетиленами (¹), винилацетиленом (^{2, 3}), фенилацетиленом (⁴). Показано, что введение небольшого количества ацетиленового углеводорода в структуру полимера и появление в результате этого в макроцепи сополимера двойных связей позволяет проводить последующую его сшивку и модификацию.

Авторами исследована реакция сополимеризации изобутилена с ферроценилацетиленом, что позволило ввести в полиизобутилен двойные связи и ферроценовую структуру.

Ферроценилацетилен получали по известной методике (⁵) из β -ферроценил- β -хлоракролеина. Реакцию сополимеризации проводили в стеклянном реакторе в растворе хлористого метилена в присутствии трехфтористого бора в качестве катализатора. Для наружного охлаждения реакционной колбы использовалась смесь спирта с жидким азотом (⁶). В охлажденный до -40° реактор помещали раствор 5 г ферроценилацетилен (24 ммол.) и 60 мл хлористого метилена и 15 г (268 ммол.) изобутилена. Смесь охлаждали до требуемой температуры при постоянном перемешивании и пропускали газообразный осушенный BF_3 в течение заданного времени. После прекращения подачи BF_3 реакционную смесь перемешивали несколько часов, затем приливали 50 мл охлажденного абсолютно-го диэтилового эфира для связывания BF_3 и постепенно повышали температуру реакционной смеси до комнатной. От реакционной массы отгоняли растворитель при остаточном давлении 60 мм рт. ст. без нагревания. Остаток растворяли в ксилоле, многократно промывали 2—3% водным раствором аскорбиновой кислоты для восстановления образовавшегося феррицинийкатиона и водой. Сополимер выделяли из раствора ксилола выщелачиванием в метиловый спирт (1:5), очищали его четырехкратным переосаждением, затем сушили на воздухе и в вакууме при комнатной температуре. Сополимеры изобутилена с ферроценилацетиленом представляли собой смолообразные или каучукообразные продукты, от янтарного до темно-коричневого цвета.

Было изучено влияние температуры, соотношения мономеров, их суммарной концентрации в растворе хлористого метилена на выход сополимера, его состав и молекулярный вес. Молекулярные веса полученных сополимеров определяли вискозиметрическим методом в бензоле при 25° . Для вычисления величин K и α в уравнении зависимости характеристической вязкости от $\bar{M}_n$ для двух образцов сополимера были определены молекулярные веса эбулиоскопическим методом в бензоле. Найденные значения K и α равны соответственно $1,52 \cdot 10^{-3}$ и 0,665. Молекулярные веса сополимеров находятся в интервале 29 000—89 000. Результаты исследований представлены на рис. 1.

Как показано на рис. 1 а, с понижением температуры реакции от -20 до -70° (на рисунке по оси абсцисс отложены отрицательные тем-

пературы) происходит увеличение выхода сополимера, что характерно для реакций сополимеризации, идущих по катионному механизму в присутствии кислот Льюиса. Дальнейшее понижение температуры от -70 до -100° приводит к понижению выхода сополимера, что, вероятно, обусловлено уменьшением скорости реакции за счет снижения активности растущего радикала. Молекулярный вес сополимера линейно увеличивается с понижением температуры, что наблюдается и при гомополимеризации изобутилена в присутствии BF_3 . Уменьшение растворимости ферроценилацетилен в хлористом метиле при понижении температуры приводит

и к уменьшению количества вовлеченного в сополимеризацию ферроценилацетилена.

Вид кривых на рис. 1 б показывает, что с уменьшением мольного отношения $\text{изо-C}_4\text{H}_8 : \text{FeC}\equiv\text{CH}$ наблюдается снижение выхода сополимера, т. е. имеет место ингибирование реакции сополимеризации ферроценилацетиленом. Это совпадает с результатами работ по полимеризации олефинов в присутствии ацетиленовых углеводородов

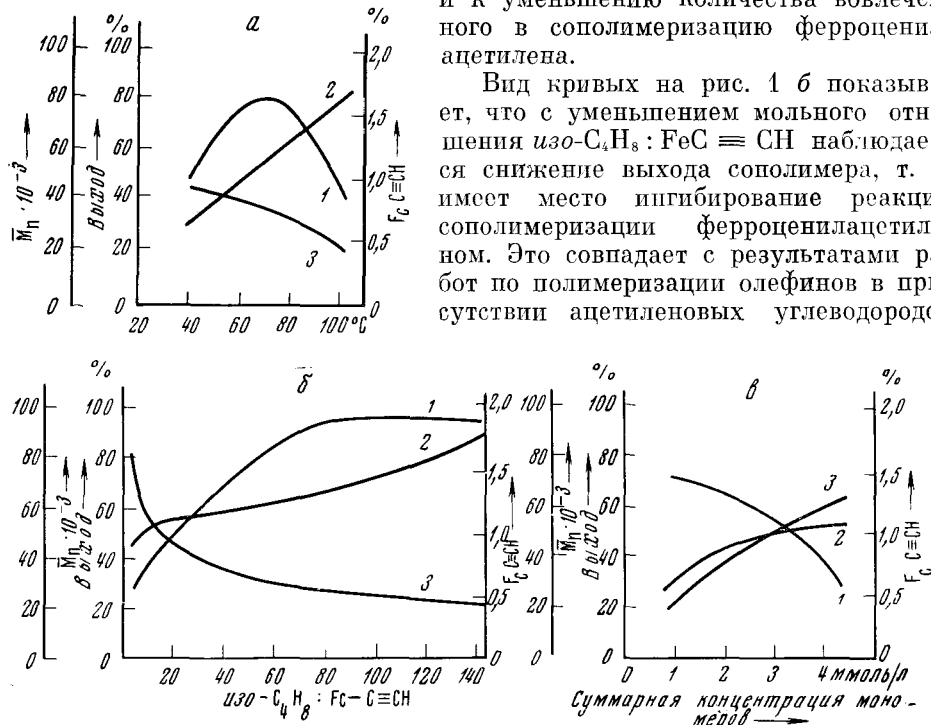


Рис. 1. Влияние различных факторов на выход (1), молекулярный вес (2) и состав — содержание ферроценовой структуры в звене полимера (3) — продуктов реакции при сополимеризации ферроценилацетилена с изобутиленом в присутствии BF_3 (газ) в растворе CH_2Cl_2 . Продолжительность реакции 180 мин. а — влияние температуры (мольное соотношение $\text{изо-C}_4\text{H}_8 : \text{FeC}\equiv\text{CH} = 36 : 1$, суммарная концентрация мономеров 3,08 ммол/л); б — влияние мольного соотношения $\text{изо-C}_4\text{H}_8 : \text{FeC}\equiv\text{CH}$ (температура -70° , суммарная концентрация 3,08 ммол/л); в — влияние суммарной концентрации мономеров (температура -70° , мольное соотношение $\text{изо-C}_4\text{H}_8 : \text{FeC}\equiv\text{CH} = 20 : 1$)

($1-9$). Так, при сополимеризации этилена с фенилацетиленом (7) наблюдалось уменьшение характеристической вязкости сополимеров с увеличением концентрации фенилацетилена в зоне реакции. Механизм ограничения роста цепей с участием ферроценилацетилена недостаточно ясен. Весьма вероятно, что понижение молекулярного веса сополимеров является следствием резонансной стабилизации активных центров. Об этом свидетельствует незначительное изменение характеристической вязкости сополимеров при пятикратном увеличении концентрации ферроценилацетилена в зоне реакции. Об ингибирующем действии ферроценилацетилена в данной реакции говорит и сравнение времени превращения изобутилена в гомополимер и в сополимер с ферроценилацетиленом: если в первом случае реакция, проводимая в тех же условиях, заканчивается практически мгновенно, то во втором случае она протекает несколько часов.

Увеличение суммарной концентрации мономеров вызывает снижение выхода сополимеров, при этом $\bar{M}_n$ и содержание ферроценовой структуры увеличивается (рис. 1 в).

На рис. 2 представлены и.-к. спектры ферроценилацетилена и его сополимера с изобутиленом. Из сравнения этих спектров видно, что в продукте сополимеризации исчезают полосы поглощения концевой ацетиле-

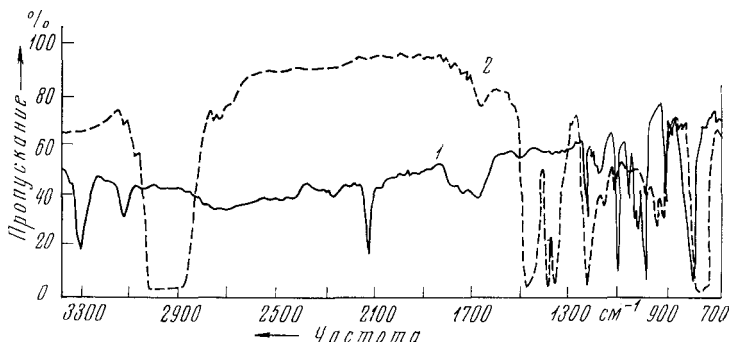
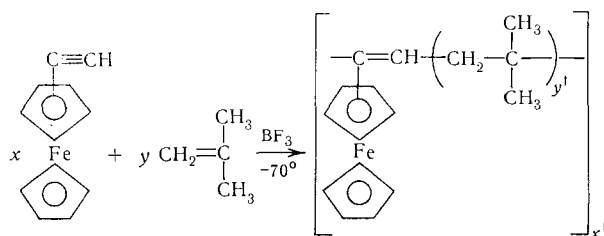


Рис. 2. И.-к. спектры ферроценилацетилена (1) и его сополимера с изобутиленом (2)

новой группы ферроценилацетилена при сохранении полос поглощения, относящихся к ферроценовой структуре (1010 , 1100 , 3100 см^{-1}) и появляется широкая полоса в области 1600 — 1660 см^{-1} , характерная для двойных связей в полиенах (¹⁰).

На основании полученных данных реакция сополимеризации ферроценилацетилена с изобутиленом может быть представлена в виде



Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
6 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Англ. пат. 573844, 1942. ² Пат. США 2 473 548, 1947. ³ Пат. США 2 473 549, 1947. ⁴ Пат. США 2 255 396, 1939. ⁵ M. Rosenblum, N. Brown et al., J. Organomet. Chem., **173**, 6 (1966). ⁶ У. Сёренсон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, 1963, стр. 273. ⁷ П. Е. Матковский, И. Н. Азербиев и др., Изв. АН КазССР, сер. хим., **19** (4), 66 (1969). ⁸ Н. Д. Заворохин, П. Е. Матковский, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, **7** (4), 650 (1966). ⁹ J. Ambroz, O. Hamrik, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **28**, № 10, 2550 (1963). ¹⁰ К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., 1965.