

541.64+678.76

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕНТАДИЕНА-1,5 НА КОМПЛЕКСНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ

*Л. М. Романов, А. П. Верхотурова, Ю. В. Киссин,  
Г. В. Ракова*

Трудность получения вулканизующихся каучуков сополимеризацией  $\alpha$ -олефинов заключается главным образом в способе введения двойных связей в сополимер. Попытки синтезировать полимер такого рода из этилена или пропилена с добавками ацетиленла или диеновых углеводородов не привели к положительным результатам [1—3].

Нам представлялось возможным получить желаемый полимер сополимеризацией  $\alpha$ -олефинов с несопряженными диенами, содержащими как внешние, так и внутренние двойные связи. При этом предполагалось, что в полимеризации будут участвовать внешние двойные связи, а нереакционноспособные внутренние двойные связи останутся незатронутыми. В качестве объекта исследования был выбран гентадиен-1,5.

Первым этапом работы явилось изучение гомополимеризации гентадиена-1,5 в растворе под влиянием катализаторов типа Циглера-Натта. В настоящее время известно, что соединения, содержащие две несопряженные винильные группы, в присутствии катализаторов Циглера-Натта, дают полимеры, состоящие из циклических звеньев [5, 6]



Что касается соединений с внутренней и внешней двойными связями, то их поведение в подобных условиях не изучалось\*.

Полимеризацию гентадиена-1,5 проводили в растворе в *n*-гептане при 70—80° в присутствии катализитических систем:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{LiC}_4\text{H}_9 - \text{TiCl}_4$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ ,  $\text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub> —  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$ .

Первые две системы оказались неспособными инициировать процесс полимеризации, система с  $\text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub> (соотношение  $\text{Al} : \text{Ti} = 2 : 1$ ) малоэффективна, выход полимера составлял 1—5%. Наилучшие результаты были получены при использовании системы  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ . При этом было установлено, что соотношение компонент катализатора существенным образом влияет на выход полимера. С ростом молярного отношения  $\text{Al} : \text{Ti}$  выход полимера растет, достигая максимального значения (40%) при отношении 2 : 1. Дальнейшее увеличение соотношения  $\text{Al} : \text{Ti}$  приводит к падению выхода полимера \*\* (табл. 1, рис. 1).

\* Во время выполнения работы появилось сообщение Натта о том, что внутренняя двойная связь способна участвовать в полимеризации анионно-координационного типа [4].

\*\* При работе с разными партиями  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  меняется абсолютное значение выхода полимера для данного соотношения, но общий характер зависимости состав катализатора — конверсия остается одним и тем же.

Таблица 1

## Полимеризация гептадиена-1,5 на катализитической системе

Гептадиен-1,5, г	Катализатор		Гептан, мл	Температура, °С	Время полимеризации, часы	Выход, %	Непредельность, %
	вес. % от мономера	молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$					
4,3	3,0	1:1	24	80	8	1	—
4,3	3,0	1:1	24	80	50	1	—
1,0	1,7	1,2:1	4	70	70	16	28,9
1,0	3,4	1,2:1	3	80	50	16	25,6
1,0	3,7	1,5:1	2	80	15	32	22,4
1,0	3,4	1,7:1	2	80	15	36	28,0
1,0	4,3	2:1	2	80	15	40	16,7
1,0	2,8	3:1	4	70	70	9	27,5
1,0	2,7	3:1	3	80	50	6	14,0
1,0	2,7	3:1	3	Комнатная	100	1	—

Полигептадиен-1,5 представляет собой прозрачный, каучукоподобный продукт с показателем преломления  $n_D^{20}$  1,5077, растворимый в гептане, бензоле, хлороформе, тетралине и т. п. Молекулярный вес полимера, определенный эбулиоскопическим методом, равен 1250, для многократно переосажденного образца — 1750. Характеристическая вязкость в тетралине — 0,09 д.л./г. Содержание двойных связей в полигептадиене-1,5, определенное по методу Гануса, колеблется в пределах 25—30%. Данные химического анализа достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными с помощью ИК-спектроскопии.

ИК-спектры полигептадиена-1,5 были сняты в области 2000—700  $\text{см}^{-1}$  на приборе ИКС-14. Образцы для съемки были получены путем нанесения тонкого слоя вязкого полимера на окошко из NaCl. Спектр мономера был снят при толщине кюветы 50  $\mu$ . Спектры гептадиена-1,5 и его полимера приведены на рис. 2.

Интерпретацию спектров проводили на основании литературных данных и сравнением со спектрами различных полимеров  $\alpha$ -олефинов. Следует указать, что положение полосы 725  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания нескольких последовательных  $\text{CH}_2$ -групп) является заниженным по сравнению с литературными данными [7]. Однако подобная же полоса существует в спектре поли- $n$ -амилена, также имеющего только две  $\text{CH}_2$ -группы, расположенные рядом [8].

Для определения содержания двойных связей в полигептадиене-1,5 мы прибегли к методу внутреннего эталона, т. е. использовали не абсолютные оптические плотности полос ненасыщенности, а отношения последних к оптической плотности полосы 1448  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, было рассчитано количество двойных связей на одну  $\text{CH}_2$ -группу в полимере с учетом возникновения дополнительных, по сравнению с мономером,  $\text{CH}_2$ -групп при раскрытии двойных связей в ходе полимеризации. Этот метод является настолько точным, насколько изменения коэффициентов различных полос при переходе от мономера к полимеру можно считать малыми. Данные об определении двойных связей в полигептадиене-1,5 приведены в табл. 2.

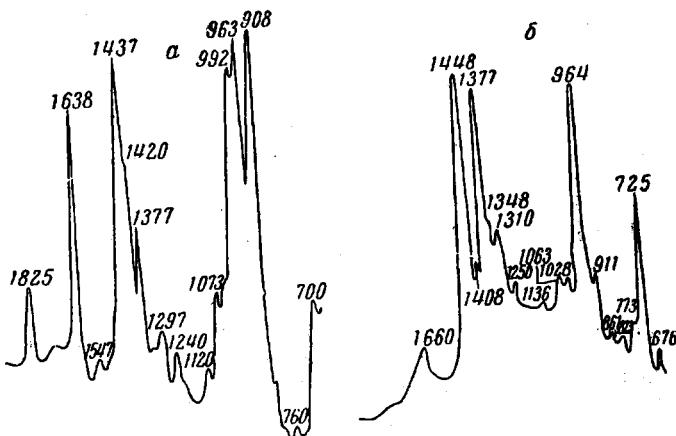
На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что внутренняя двойная связь, хотя и в малой степени, может участвовать в

Таблица 2

## Определение двойных связей в полигептадиене-1,5

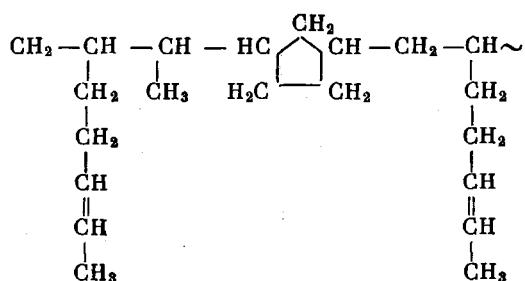
Вещество	Плотности					Содержание, %	
	$D_{1444}$	$D_{911}$	$\frac{D_{911}}{D_{1444}}$	$D_{911}$	$\frac{D_{911}}{D_{1444}}$	внутрен- них C=C- связей	винильных связей
Гептадиен-1,5	0,854	1,184	1,39	1,202	1,41	100	100
Полигептадиен-1,5	0,913	0,730	0,80	0,110	0,12	66	14
Полигептадиен-1,5 с наименьшим молеку- лярным весом *	0,367	0,387	1,05	0,042	0,11	100	13

\* Выделен из раствора после осаждения основной части полимера.



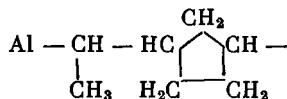
полимеризации, инициированной катализаторами типа Циглера-Натта. Фактически этот процесс можно рассматривать как сополимеризацию внутренних двойных связей с внешними, находящимися в той же молекуле мономера. Поскольку полимер растворим в органических растворителях, расходование внутренних двойных связей идет не на спивку, а на образование циклов в полимерной цепи.

Таким образом, можно представить себе строение полигептадиена-1,5. Полимер состоит в среднем из 12—13 мономерных единиц, связанных между собой за счет раскрытия винильных групп, и содержит в себе звенья двух типов — пятичленные циклы и разветвления с внутренней двойной связью

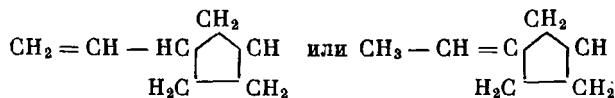


в соотношении примерно 1 : 2 (см. табл. 2). Кроме того, в молекуле имеется около двух винильных связей, что, помимо ИК-спектров,

подтверждается озонированием полигептадиена-1,5. При анализе продуктов разложения озона полимера найдены формальдегид и ацетальдегид в отношении 1 : 4. Присутствие винильных групп в полимере может объясняться изомеризацией аллильного типа, которая (в обратном порядке) имеет место при полимеризации несопряженных диенов, в частности гексадиена-1,5 [5], который мы также исследовали для сравнения с полигептадиеном-1,5. Отсутствие в спектре полимера полосы  $890 \text{ см}^{-1}$  говорит о том, что в полимере нет винилиденовых групп и, следовательно, обрыв цепи происходит не на стадии  $\text{Al} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHR} -$ , а на стадии



При этом вероятно образование как внешней, так и внутренней двойных связей



Возможно, что именно таким путем образуется одна из винильных групп, присутствующих в молекуле полигептадиена-1,5.

### Экспериментальная часть

Гептадиен-1,5 получали путем магнийорганического синтеза из хлористого кротила и хлористого аллила в среде абсолютного эфира при  $0^\circ$  [9]. Полученную смесь диеновых углеводородов фракционировали на ректификационной колонке

Таблица 3

Таблица полос ( $\text{cm}^{-1}$ ) ИК-спектров поглощения гептадиена-1,5, гексадиена-1,5 и их полимеров

Гептадиен-1,5	Полигептадиен-1,5	Гексадиен-1,5	Полигексадиен-1,5	Примечание
1825 ср		1836 с. ф.	1825 ср	Обертон $907 \text{ см}^{-1}$
1638 с	1660 ср-сл	1647 с	1645 с-ср	Валентное колебание С = С-связи
1437 с	1448 с	1440 с	1448 с	Деформационное колебание групп $\text{CH}_2$
1420 пл	1408 сл	1419 с-пл	1415 пл	—
1377 ср	1377 с		1373 сл	Деформационное колебание $\text{CH}_3$ -групп
	1348 сл-пл		1344 сл	—
1297 ср-сл	1310 сл		1305 ср	—
1240 ср-сл	1235 сл		1244 сл	—
1120 сл	1160			—
	1124		1193 сл	—
1073 сл	1060 сл		1028 сл	—
	1028			—
992 с. пл		992 с	992 ср	$-\text{CH} = \text{CH}_2$
963 с	964 с		966 сл-ср	<i>транс</i> - $\text{CH} = \text{CH}$
908 с	911 сл	908	907 с	$-\text{CH} = \text{CH}_2$
856 сл	864 сл	837 сл	752 сл	—
	823 сл	776 сл		—
	773			—
	676 сл		676 сл	Деформационное колебание
	725 с-ср			$(\text{CH}_2)$
700 ср. пл				—

Примечание. Обозначение интенсивности полос: с — сильная, сл — слабая, ср — средняя, пл — плечо.

с никромовой насадкой (высота 150 см). Гептадиен-1,5 имел т. кип. 93,4° (по литературным данным 93,7°). Мономер хранили в запаянных ампулах над металлическим натрием.

Катализатор. Очистку  $TiCl_4$  производили кипячением над порошком меди в течение 12 час., после чего  $TiCl_4$  перегоняли в токе сухого аргона при атмосферном давлении. Раствор  $TiCl_4$  в гептане готовили в аргоновой камере. Для приготовления раствора  $Al(C_2H_5)_3$  в гептане использовали  $Al(C_2H_5)_3$ , перегнанный в вакууме (т. кип. 96°/1 мм).

*n*-Гептан использовали спектрально чистый. Степень чистоты гептана проверяли по спектрам поглощения, снятым на спектрофотометре СФ-4 в области 220—230 мкм.

Полимеризацию гептадиена-1,5 проводили в двухкамерных ампулах, заполнение которых производили на вакуумной установке. В одну часть ампулы вводили нужное количество мономера и растворителя, в другую дозировали компоненты катализатора. Перед началом полимеризации соединяли мономер с катализатором, разбивая перегородку ампулы. При полимеризации в воздушном термостате содержимое ампул непрерывно перемешивалось. Полимер осаждали и отмывали от катализатора большим избытком метанола. Отмытый полимер переосаждали из бензола и сушили до постоянного веса в вакууме.

Определение двойных связей в полимере производили йодированием реактивом Гануса.

Озонирование полученного полимера гептадиена-1,5 проводили в растворе в  $CCl_4$ . Продукты гидролиза озонидов разделяли методом хроматографии на бумаге \*.

Основные полосы поглощения ИК-спектров гептадиена-1,5, гексадиена-1,5 и их полимеров и отнесение этих полос к соответствующим группам приведены в табл. 3.

### Выводы

1. Осуществлена полимеризация гептадиена-1,5 в растворе в *n*-гептане под действием каталитической системы  $Al(C_2H_5)_3$  —  $TiCl_4$ .

2. Внутренняя двойная связь способна участвовать в полимеризации.

3. На основании химического и спектроскопического анализов предложена структура полигептадиена-1,5.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 XI 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Massanti, G. Boschi, итал. пат. 565, 323, 1957; Chem. Abstrs., 53, 1959.
2. G. Natta, G. Crespi, G. Borsini, итал. пат. 574, 913, 1958; Chem. Abstrs., 53, 1959.
3. Н. С. Волкова, Г. В. Хутарова, Б. А. Кренцель, З. А. Роговина, А. В. Топчиев, Высокомолек. соед., 1, 1758, 1959
4. G. Natta, Makromolek. Chem., 35, 94, 1960.
5. C. S. Marvel, I. K. Still, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1740, 1958.
6. C. S. Marvel, W. E. Garrison, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4737, 1959.
7. Mc Miggly, V. Thornton, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
8. М. П. Бердникова, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 4, 63, 1962.
9. A. L. Henne, H. Chanon, A. Turk, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3474, 1941.

### POLYMERIZATION OF HEPTA-1,5-DIENE ON COMPLEX CATALYSTS

L. M. Romanov, A. P. Verkhoturova, Yu. V. Kissin, G. V. Rakova

#### Summary

Polymerization of hepta-1,5-diene in heptane was carried out at 70—80° in the presence of various Ziegler-Natta catalysts. The most active was found to be the system  $Al(C_2H_5)_3$ — $TiCl_4$ . The polymer yield depends upon the proportion of the catalyst components reaching a value of 40% for an Al/Ti ratio of 2 : 1. Based on the results of molecular weight determination, analysis of the ozonation products and IR spectral analysis of the polymer it has been concluded that the polymer possesses five membered rings, from which it follows that the internal double bond takes part in the polymerization reaction.

\* Авторы приносят благодарность Г. Е. Заикову за помощь при анализе продуктов озонирования полигептадиена-1,5.