

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 9

УДК 541.01 : 53+678.86.72

ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ
В ЦЕПЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ

XXXII. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИГЕКСИНА-1

*А. А. Берлин, Э. Ф. Вайнштейн, М. И. Черкашин,
Ю. Ш. Мошковский*

Вскоре после открытия металлорганических катализаторов для стереоспецифической полимеризации олефинов появились первые патентные сообщения о возможности применения этих катализаторов для полимеризации некоторых соединений ацетиленового ряда [1]. Исследование полимеризации ацетилена [2, 3] в присутствии катализитических систем, состоящих из $(C_2H_5)_3Al$ и $TiCl_3$, $TiCl_4$ или $Ti(OR)_4$ показало, что полученные полимеры имеют в своей структуре систему сопряженных связей. Наряду с этим было установлено, что арилацетилены (толан, *n*-диэтилбензол, фенилацетилен) способны к полимеризации в отсутствие катализаторов при повышенных температурах [4] или радиационном инициировании [5] с образованием сравнительно низкомолекулярных полимеров с системой сопряжения, обладающих повышенной термостойкостью и интересным комплексом магнитных и электрических свойств [6, 7]. В настоящее время остается не выясненным механизм полимеризации ацетилена и его производных.

Специфика такой полимеризации обнаруживается на примере полимеризации некоторых арилацетиленов [4, 5]. Этими работами, в частности, показано, что при радиационной полимеризации скорость процесса пропорциональна первой степени интенсивности облучения и что обычные ингибиторы радикально-цепной полимеризации не оказывают существенного влияния на скорость реакции и M_n полимера.

Принципиальным отличием ацетиленов от соответствующих мономеров винильного ряда является большая симметрия распределения электронов вокруг оси, соединяющей ядра, меньшая поляризуемость π -электронов, повышенная реакционная способность по отношению к нуклеофильным реагентам и оттягивание электронов к тройной связи, обусловливающее понижение прочности связи водорода и ряда электронодонорных групп [8].

В связи с этим можно предполагать, что для ацетиленов легче реализуется анионный механизм, чем радикальный, и что длина цепи образующегося полимера в значительной степени определяется обрывом при присоединении протона, а также уменьшением реакционной способности активного центра вследствие увеличения делокализации π -электронов по растущей цепи сопряжения [4, 5]. Основываясь на сказанном, можно предполагать, что комплексные катализаторы стереоспецифической полимеризации, так же как и катализаторы ионной (особенно анионной) полимеризации, окажутся наиболее благоприятными для ацетиленов. При этом большой интерес для выяснения механизма процесса представляет иссле-

дование влияния химической природы ацетилена, диэлектрической постоянной среды и температуры на скорость полимеризации, \bar{M}_n и строение полимера.

В настоящем сообщении рассматривается полимеризация и свойства полимеров гексина-1, полученных с применением в качестве катализатора комплексов треххлористого титана и триэтилалюминия. Полученные результаты сопоставляются с данными о полимеризации и свойствах фенилацетиlena, опубликованными в предыдущих сообщениях и выясненных нами в последнее время.

Обсуждение результатов эксперимента

Проведенными исследованиями показано, что бутилацетилен легко полимеризуется при температурах от -70 до $+20^\circ\text{C}$ с образованием главным образом каучукоподобных высокомолекулярных полимеров ($\bar{M}_n = 82\,000$, $[\eta] = 3,8$), растворимых во многих органических растворителях (бензол, эфир, четыреххлористый углерод, циклогексан и т. д.).

Наряду с этим образуются и низкомолекулярные маслообразные продукты. Полученные полимеры, в отличие от полифенилацетиленов [4], дают цветные реакции с трихлоруксусной кислотой (красное окрашивание), характерные для двойных связей, и легко окисляются кислородом воздуха. Так при хранении полимера на воздухе при 20°C его элементарный состав изменился следующим образом:

Время, сутки	2	10
C, %	83,40	82,87
H, %	13,49	11,11
O, %	3,40	6,04

По сравнению с полифенилацетиленами [4], полигексин обладает высокой активностью в реакциях присоединения: легко хлорируется, бромируется и сравнительно легко гидрируется на скелетном Ni-Al-катализаторе, образует аддукты с малеиновым ангидридом. При проведении реакции хлорирования или бромирования полигексина-1, наряду с реакцией присоединения, в значительной степени протекает реакция замещения; при этом количество присоединившегося галоида зависит от времени реакции. При получении аддукта с малеиновым ангидридом количество присоединенного ангидрида соответствует лишь 15–20% имеющихся двойных связей.

Как показали термомеханические исследования (рис. 1), при температуре ниже -50°C полимер находится в стеклообразном состоянии, тогда как выше -40°C – в вязкотекучем.

При сравнении ИК-спектров (рис. 2, а) каучукоподобного и маслообразного полимеров видно, что они идентичны. Следовательно, оба полимера имеют практически идентичное строение и отличаются только по молекулярному весу. В обоих ИК-спектрах обнаружены максимумы поглощения при частотах 1745 и 1708 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к колебаниям карбонильных групп. Большое число узких полос в интервале 1660 – 1500 cm^{-1} показывает, что полимер имеет в своей структуре отдельные участки с системой сопряженных связей различной длины (1659 , 1640 , 1580 , 1560 , 1545 , 1530 cm^{-1} и т. д.). Полосы поглощения 1660 и 1640 cm^{-1}

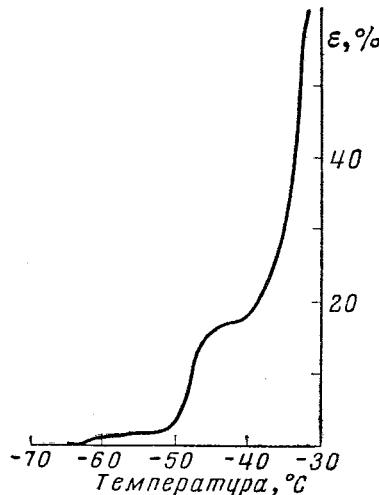


Рис. 1. Термомеханическая кривая полигексина-1

могут быть отнесены к колебаниям двойной связи в боковой цепи. Полоса 1460 см^{-1} соответствует колебаниям метиленовых звеньев в *n*-бутильной группе. Полосы 1375 и 1180 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям метильных групп, а полоса 1130 см^{-1} соответствует метильной группе в *n*-бутильных группах.

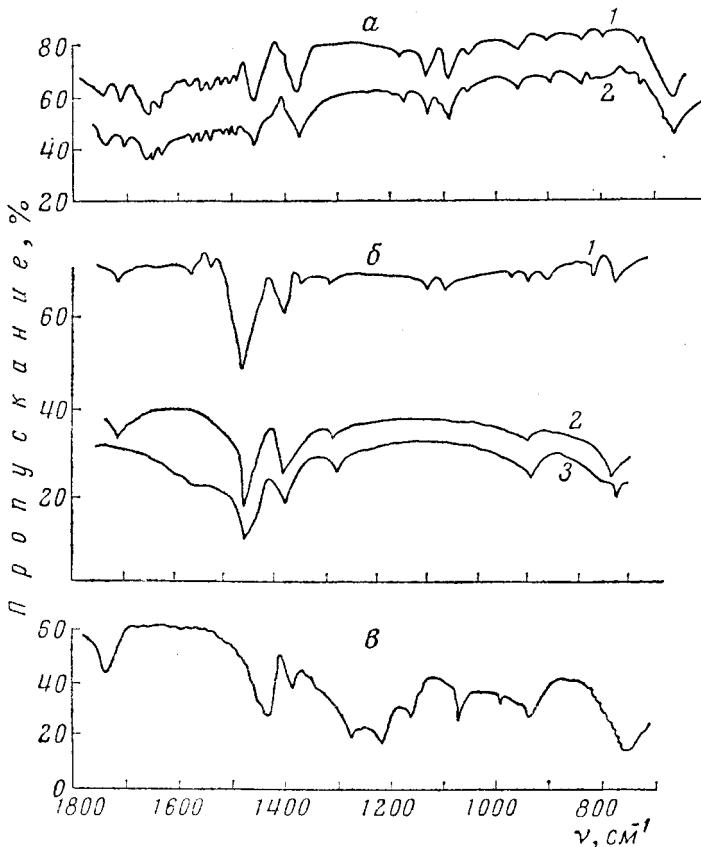


Рис. 2. ИК-спектры:

α — высокомолекулярного (1) и низкомолекулярного (2) полигексина-1;
β — гидрированного полигексина-1 (1 — быстрый подъем температуры, 2 — медленный подъем температуры) и полигексена-1 (3); *γ* — хлорированного полигексина-1

Полосы с небольшой интенсивностью поглощения (1050 , 955 , 900 см^{-1}) соответствуют скелетным колебаниям цепи. Полоса 705 см^{-1} соответствует колебаниям $-\text{CH}_2-$ звеньев в *n*-бутильной группе, а полоса 736 см^{-1} относится к группе $-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$. При сравнении ИК-спектра гидрированного полигексина-1 (медленное повышение температуры) (см. рис. 2,*β*) со спектром изотактического полигексена-1, легко видеть, что они идентичны и отличаются только одной полосой (1712 см^{-1}), которая относится к связи $\text{C}-\text{O}$, образовавшейся, по-видимому, вследствие частичного окисления полимера в воздухе.

Таким образом, полученные данные показывают, что полимеризация гексина-1 приводит к образованию линейного полимера. В случае быстрого подъема температуры при гидрировании в ИК-спектрах продукта обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям ароматических ядер. Это, по-видимому, объясняется тем, что в этих условиях протекает процесс, приводящий к образованию ароматических структур.

При хлорировании полигексина-1, наряду с реакцией присоединения, идет реакция замещения с отщеплением HCl . В ИК-спектрах хлорированного продукта (рис. 2,*γ*) обнаружены следующие полосы поглощения:

1741, 1431, 1275, 1213, 1160, 1069, 931, 937, 777 см^{-1} . Полосы, отвечающие двойным связям, в полимере отсутствуют. Полоса 1740 см^{-1} относится к колебаниям С—О связи (см. выше). В связи с наличием большого количества новых полос ИК-спектр сравнивается со спектром хлоркаучука [9] (табл. 1),

Таблица 1
Основные полосы поглощения (в μ)

Циклогексан	Гексахлорциклогексан	Хлоркаучук, содержание хлора 43%	Хлоркаучук, содержание хлора 65,5%	Хлорированный полигексин-1, содержание хлора 56%
3,42	3,4	3,4	3,4	—
6,8—6,9	7	7	7	7
7,9—8	8,1	8	7,8	7,84
9,5—9,7	9,5	9,4	9,5	9,38
11—11,1	11	11	10,7	10,7
11,4—11,7	13,5	12	13,8	12,9

Полученные данные дают основание полагать, что при хлорировании протекает процесс частичной циклизации полигексина и что по своему строению хлорполигексин близок к хлоркаучуку [9]. На основании данных о полученных полимерах и их продуктах гидрирования можно предположить, что полигексин-1 представляет собой линейный полимер, в структуре которого имеются участки с системой сопряженных связей различной длины и боковые *n*-бутильные и бутилиденовые группы.

На отсутствие непрерывной системы сопряжения в основной цепи, помимо данных ИК-спектроскопии, указывает также тот факт, что в продуктах окисления полигексина надбензойной кислотой обнаружена масляная кислота, а полигексин, в отличие от полиарилацетилена [8], не показывает сколько-нибудь заметных сигналов ЭПР (в пределах чувствительности прибора), характерных для полимеров с развитой цепью сопряжения. Как видно из приведенных данных, полимеры гексина-1, полученные на катализаторе Циглера — Натта, представляют собой высокомолекулярные продукты ($M_n = 82\ 000$), тогда как полимеры, полученные на основе фенилацетилена на тех же катализаторах, имеют невысокий молекулярный вес ($M_n = 1000—5000$).

Причина такого различия в полимеризации алкил- и арилацетиленов, по-видимому, состоит в следующем: наличие алкилов, содержащих водород у углеродного атома, непосредственно примыкающего к тройной связи, в условиях катализитической полимеризации обусловливает внутримолекулярную изомеризацию, приводящую к частичному перемещению двойных связей с образованием алкилиденовых групп (см. выше). Такая изомеризация нарушает непрерывность цепи сопряжения, а следовательно, и конъюгацию электронов центра. Поэтому заряд карбаниона и реакционная способность активного центра не уменьшаются в процессе роста цепи.

В противоположность этому, в случае полимеризации арилацетиленов (например, фенилацетилена, толана и др.) вышеупомянутый тип прототропной изомеризации не может играть существенного значения. Для таких мономеров рост цепи и развитие системы сопряжения протекают параллельно, а следовательно степень делокализации электронов активного центра и уменьшение его реакционной способности есть функция P_n .

К сказанному следует добавить, что в случае арилацетиленов подвижность водорода у тройной связи выше, чем в алкилацетиленах. Следовательно, при полимеризации арилацетиленов облегчается обрыв цепи за счет передачи протона от мономера к растущей цепи.

Таким образом, степень делокализации электронов активного центра и легкость обрыва более резко проявляется в случае арилацетиленов, что

и объясняет сравнительно малое значение P_n таких полимеров. Нарушение непрерывности цепи сопряжения в полигексине и аналогичных полимерах обуславливает более резко выраженную, чем для полифенилена, способность к реакциям присоединения, сдвиг максимумов спектров поглощения в более коротко-волновую область и отсутствие в таких полимерах заметных количеств парамагнитных фракций.

Экспериментальная часть

Примененный цами для полимеризации гексин-1 был получен действием *n*-бутилбромида на ацетиленид натрия в жидком аммиаке. После разгонки на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок он имел т. кип. 71,3°/760 м.м., n_D^{20} 1,3990, d_4^{20} 7156.

Полимеризация гексина-1. В четырехгорный реактор объемом 1,5 л, снабженный мешалкой, обратным ходильником и трубкой для ввода газа (аргон), поместили 3,2 г $TiCl_3$, 240 мл безводного гептана и 5,0 г $(C_2H_5)_3Al$. К перемешиваемой смеси прибавили 40 г гексина-1 и реакционную массу быстро охлаждали до -70° . Через 2,5–3 часа образуется темно-зеленая вязкая масса. Охлаждение прекращали и продукт оставляли стоять при комнатной температуре в течение 3 суток. Все дальнейшие операции проводили также в атмосфере аргона. Полученный полимер растворяли в 900 мл эфира, раствор промывали 10%-ной соляной кислотой, а затем раствором соды и водой.

Полимер высаживали метанолом, отфильтровывали и сушили в вакууме. Выделено 35 г каучукоподобного полимера. Из спирто-эфирной смеси получено 2,0 г маслобразного продукта. Полимеризацию гексина-1 проводили при температурах от -70 до $+20^\circ$. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2
Полимеризация гексина-1 на
 $(C_2H_5)_3Al/TiCl_3$

(Молярное соотношение $(C_2H_5)_3Al : TiCl_3 = 2,4:1$, продолжительность реакции 75 час.)

Температура полимеризации, °С	Получено, % от суммы продуктов реакции	
	высокомолекулярных продуктов	низкомолекулярных продуктов
-70	94,6	5,4
-46	92	8
-32	91	9
-0	90	10
+20	87	13

Гидрирование полигексина-1 проводили при повышенном давлении, так как при обычном давлении полигексин-1 гидрировался лишь частично.

В автоклав емкостью 1 л загружали 5 г полимера в 500 мл циклогексана, добавляли 10 г скелетного Ni-Al-катализатора и подавали водород до давления 100 ат. Гидрирование проводили как при медленном (12 час.), так и быстрым повышении температуры (10 мин.) до 100° .

Хлорирование и бромирование полигексина-1. Хлорирование полимера проводили в растворе в CCl_4 при 20° в течение 8 час. Бромирование полигексина-1 проводили как в растворе в CCl_4 , так и непосредственно в парах брома. Во всех случаях паряду с реакцией присоединения наблюдается сильное замещение водорода.

Однако данные о бромировании полигексина-1 носят ориентировочный характер, так как количество брома, вступившего в реакцию присоединения или замещения, изменяется со временем. Так, например, при бромировании в растворе за 10 час. на 100 г полимера 12,2 г брома вступает в реакцию присоединения, а 4,1 г — в реакцию замещения. За 18 час. количество брома, вступившего в реакцию присоединения и замещения, соответственно составляет 18,6 и 5,7 г.

Реакция с малениновым ангидридом. В колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным ходильником, поместили 50 мл 2%-ного раствора полигексина-1 в бензоле и добавили 3,5 г маленинового ангидрида. Раствор кипятили на водяной бане в течение 30 час. Растворитель удалили в вакууме до небольшого объема, а затем аддукт высаживали из метанола. Во всех случаях был выделен желтоватый порошок неремениого состава. Количество маленинового ангидрида, присоединившегося к полигексину-1, определенное путем омыления аддуктов в спиртовой среде KOH, соответствует примерно 15–20% имеющихся двойных связей.

Молекулярный вес полимера был определен осмометрическим методом. В качестве мембран применили «ультратрацептрафильтр» (fein).

Измерения проводили с растворами полимера в бензоле. Молекулярный вес каучукоподобного полигексина-1 82000.

Вязкость бензольных растворов полимера была измерена вискозиметром Уббельоде. Характеристическая вязкость каучукоподобного полимера составляла 3,8.

Образец полигексина-1 подвергали термомеханическим испытаниям при температурах от -65° до -30° на консистометре Геппнера при непрерывном действии нагрузки 2 кг/см².

Выводы

1. Исследована реакция полимеризации *n*-бутилацетиленена на катализаторе $(C_2H_5)_3Al/TiCl_3$ при температурах от -70 до $+20^\circ$.

2. Показано, что в этих условиях образуются главным образом высоко-молекулярные каучукоподобные полимеры ($M_n = 82\,000$), которые легко окисляются на воздухе, бромируются, хлорируются, гидрируются и образуют аддукты с малеиновым ангидридом.

3. На основании ИК-спектров, данных о гидрировании и окислении, показано, что получен линейный полимер, имеющий в своей структуре отдельные участки сопряженных связей и боковые *n*-бутильные и бутилиденовые группы.

4. Высказано предположение о причине образования низкомолекулярных полимеров полифенилацетиленена по сравнению с поликарбонатами, а также сделана попытка объяснить высокую реакционную способность полигексина-1.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Гейлорд, Г. Марк. Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд. ин. лит., 1962, стр. 230, 394.
2. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Atti acad. naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. fis. mat. e. naturi., 25, 3, 1958.
3. E. Lombardi, L. Giuffrè, Atti. Acad. naz. Lincei Rend. Cl. Sci. fis. mat. e. naturi., 25, 70, 1958.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
5. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантнев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
6. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
7. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, № 7/8, 139, 1960. См. также Хим. пром-сть, № 5, 23, 1960; № 6, 6, 1960.
8. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, Изд. ин. лит., 1961 стр. 560.
9. R. Allirot, I. Orsckiu, J. Chem. Phys., 49, 422, 1952.

POLYMERS WITH A CONJUGATED BOND SYSTEM IN THE MACROMOLECULAR CHAIN. XXXII. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYHEXYNE-1

A. A. Berlin, E. F. Vainshtein, M. I. Cherkashin, Yu. Sh. Moshkovskii

Summary

Polymerization of 1-*n*-hexyne on the catalyst $(C_2H_5)_3Al/TiCl_3$ has been investigated at temperatures -70 to 20° . It has been shown that under such conditions the main products (87 to 94.6%) are high molecular rubberlike polymers in addition to 5.4—13% of a low molecular substance. The polymers are of $M_w = 82\,000$, are readily oxidized in air, are easily chlorinated, brominated and hydrogenated over Raney Ni and form adducts with maleic anhydride. It has been shown on the basis of the hydrogenation reaction, perbenzoic oxidation and also infrared data that linear polymers are formed with scattered conjugated bond regions and *n*-butyl and butyldiene side chains. Hydrogenation of polyhexyne on Raney Ni leads to the formation of isotactic polyhexyne-1. Partial cyclization occurs on chlorinating polyhexyne-1, chloropolyhexyne-1 being closely related in structure to chlorinated rubber. Based on the data obtained suggestions have been given as to the cause for the formation of low molecular arylacetylene polymers as compared with those of the alkylacetylenes and an attempt has been made to explain the high reactivity of polyhexyne-1.