

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1966

Том VIII

Nº 1

1966

УДК 678.01:53+678.76

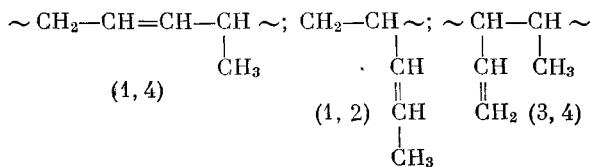
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ *транс*-ПЕНТАДИЕНА-1,3, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОКИСНОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Т. М. Ахмедли, А. И. Перељман

При полимеризации диенов на окиснохромовом катализаторе Тинякова и Долгоплоск с сотрудниками [4–3] впервые получили кристаллические 1,4-транс-полимеры бутадиена и изопрена. Полимеры пентадиена-1,3, полученные ими в тех же условиях, были аморфны, имели 1,4-транс-структурную и температуру стеклования -60° .

Полимеры шентадиена-1,3, полученные Натта с сотрудниками на катализаторах $(\text{Alk})_3\text{Al}$ и хлоридах титана или ванадия, имели кристаллическую структуру и представляли собой 1,4-транс-полипентадиен с т. пл. 90—95°. На диалкилалюминийхлориде и соединениях кобальта авторы получили кристаллические полимеры, имеющие 1,4-цис-структуру [4—7]. Температуры плавления составляли: для изотактического цис-полипентадиена 44°, для синдиотактического 52—53°.

При полимеризации пентадиен-1,3 могут возникнуть следующие конфигурации звеньев, образующих цепь полимера:



При определении микроструктуры полипентадиена ИК-спектр не позволяет раздельно определить содержание 1,4- и 1,2-звеньев, а указывает лишь на содержание звеньев 3,4 и сумму *транс*-1,4- и -1,2-звеньев. Содержание 1,4- и 1,2-звеньев можно определить озонированием полимера с последующим определением альдегидов и кислот, получающихся после разложения озонидов [8—10].

В настоящей работе изучалась полимеризация и сополимеризация *транс*-пентадиена и исследовались свойства и микроструктура полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Использованный для опытов пентадиен-1,3 имел состав: 94% *транс*-пентадиена и 6% *цикло*-пентадиена:

Полимеризацию проводили в ампулах, в среде очищенного сухого толуола, в атмосфере сухого аргона.

Оксиснохромовый катализатор готовили из пропитанного хромовым ангидридом аллюмосиликата марки 14-А по описанной ранее методике [11]. Перед каждым опытом катализатор дополнительно активировали в вакууме (10^{-2} мм) в течение 1 часа при 300° .

Условия полимеризации. Загрузка катализатора (3% Cr^{VII} на алюмосиликате) в каждом опыте составляла 3% по отношению к сумме реагентов (мономер + растворитель). Молярное соотношение растворителя к мономеру 1,6 : 1. Полимер отделяли от катализатора экстракцией горячим толуолом, после чего осаждали метиловым спиртом и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянного веса. Для предохранения полимера от окисления, на всех стадиях выделения в раствор вводили неозон Д. Экстракцией горячим эфиrom полимер делили на две фракции:

Таблица 1
Свойства кристаллического *транс*-полипентадиена, полученного на окиснохромовом катализаторе
(отделение от аморфной части экстрагированием в эфире)

Условия реакции			Степень превращения мономера, %	Свойства полимера *			
мономер: растворитель (объем)	температура реакции, °C	время, часы		йодное число	ненасыщенность, %	т. пл., °C	[η]
1 : 2	80	6	60	352	95	I 80	1,55
	80	3	40	351,5	94,5	II 130 (2 фракции)	1,15
1 : 4	60	6	50	352	95		
	80	3	40	351	94		

* Пентадиен-1,3 содержал 94% *транс*- и 6% *цикло*-формы; реакцию проводили в толуоле. По данным ИК-спектроскопии и озонолиза, полимер содержит 1,4-*транс*-звеньев — 79,49% и 1,2-звеньев — 20,51%; аморфный полимер содержит 1,4-звеньев 66,85%, 1,2-звеньев 33,15%.

ции: кристаллическую (35%) и аморфную (65%). Наличие кристалличности подтверждалось рентгеновским анализом и данными термографического анализа.

Кристаллическая фракция полимера хорошо растворима в ароматических углеводородах, пентане, хлороформе и четыреххлористом углероде при 40°. По данным термографического анализа, температура плавления кристаллического полимера составляет 80 и 130°. По данным ИК-спектроскопии (полосы поглощения 976 см⁻¹), полимер не содержит винильных групп, что указывает на отсутствие в цепи 3,4-звеньев (табл. 1).

Для окончательного выяснения микроструктуры полимера, а также порядка присоединения звеньев-1,4 проводили озонирование образцов последующим разложением озонидов восстановлением и окислением [8—10]*. Катализитическое восстановление озонидов проводили по методу Фишера в диоксане, свободном от перекисей. Катализатором являлся PdCl₂, нанесенный на CaCO₃. По количеству выделившегося уксусного альдегида и уксусной кислоты найдено, что кристаллический полимер содержит 20,51% 1,2-звеньев (пропенильные группы), а аморфный — 33,15%. Цифровые данные приведены ниже:

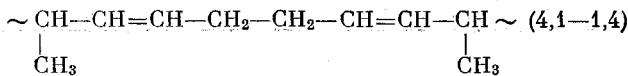
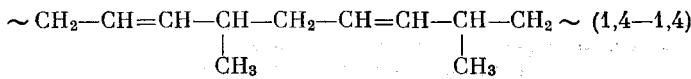
Разложение катализитическим гидрированием озонидов полимеров	кристалли- ческого	аморфного
Количество в расчете на 1 г полимера, ч:		
CH ₃ COOH	0,0138	0,0367
CH ₃ CHO	0,168	0,264
Содержание 1,2-звеньев, %	20,5	33,15

Для того чтобы доказать наличие 1,4-звеньев, а также установить порядок соединения звеньев между собой, мы провели окислительное разложение озонида. Озонид растворяли в ледяной уксусной кислоте и разлагали гидроперекисью ацетила. Избыток гидроперекиси разрушали платиновой чернью. Уксусную кислоту отгоняли в вакууме. Полученные кислоты исследовали методом газо-жидкостной хроматографии (рисунок, а и б).

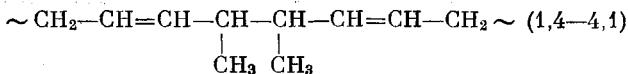
Условия хроматографического разделения: температура 172°; газ-носитель — гелий; скорость газа-носителя — 30 мл/мин; длина колонки — 2 м; диаметр — 3,8 мм, сорбент — 15%-ный полиэтиленгликоль.

Наличие метилянтарной и янтарной кислот (кривая 1 рисунка, а) в продуктах окислительного озонолиза указывает, что 1,4-звенья кристаллического полимера расположены в основном порядке 1,4—1,4 и в незначительном количестве в порядке 4,1—1,4 (кривая 2 рисунка, б):

* Авторы приносят благодарность А. И. Якубчик за предоставленную возможность проведения озонирования полимера.



Аморфная фракция полимера (хорошо растворимая в бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде) имеет такое же расположение звеньев (рисунок, б), а наличие диметилянтарной кислоты указывает и на небольшую часть звеньев, соединенных в положении 1,4—4,1:



Таким образом, полимеры содержат 1,4- и 1,2-звенья, причем в аморфном полимере 1,2-звеньев больше (33,15%), чем в кристаллическом (20,51%).

Для уменьшения способности полимера к кристаллизации и перевода его в каучукоподобное состояние нами была проведена сополимеризация *транс*-пентадиена-1,3 с бутадиеном-1,3. Условия полимеризации были те же, что и при гомополимеризации *транс*-пентадиена-1,3.

Наиболее интересен по своим эластическим свойствам сополимер, в состав которого входят 54 мол. % бутадиена, 46 мол. % пентадиена. Состав сополимера рассчитан по иодным числам. Температура стеклования полимера (T_c) — 76°. По данным рентгеновского анализа сополимер имеет аморфную структуру. Сополимер растворяется в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде при 30°. При глубине превращения ~60% характеристическая вязкость равна 2,28—2,53 (толуол, 30°) (табл. 2).

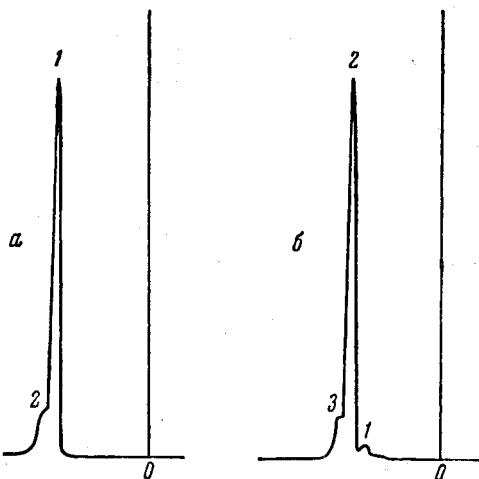
При сополимеризации несколько изменяется микроструктура полимера. Кроме *транс*-1,4- и -1,2-звеньев, методом ИК-спектроскопии установлено наличие 3,4-звеньев (3,5%). Звенья полибутадиена в сополимере находятся в 1,4-*транс*- и 1,2-положениях.

цикло-Пентадиен-1,3, а также смесь изомеров, содержащая 40,7% *цикло*-пентадиена-1,3 и 59% *транс*-пентадиена-1,3, на окиснохромовом катализаторе не полимеризуется. Мы предполагаем, что при наличии в смеси изомеров *цикло*-изомера последний адсорбируется катализатором и затрудняет подход *транс*-пентадиена-1,3 к активным центрам катализатора.

Авторы приносят благодарность Б. А. Долгоплоску за ряд ценных советов.

Выводы

1. На окиснохромовом катализаторе полимеризуется лишь *транс*-изомер пентадиена-1,3 с образованием *транс*-полипентадиена, содержащего кристаллическую и аморфную фракции. Звенья полимерной цепи имеют 1,4-



Хроматограмма разделения продуктов окислительного разложения озона полипентадиена:
а — кристаллическая часть: 1 — метилянтарная кислота, 2 — янтарная кислота;
б — аморфная часть: 1 — диметилянтарная кислота, 2 — метилянтарная кислота, 3 — янтарная кислота

Таблица 2

Свойства сополимеров *транс*-пентадиена с бутадиеном, полученных на окиснохромовом катализаторе

(соотношение мономер : растворитель (толуол) — 1 : 2 (объемное), 80°, 6 час)

Мономер	Состав исходной смеси, мол. %		Степень превращения, %	Иодное число	Состав сополимера (по иодным числам), мол. %		T_c , °C	$[n]_{(толу-ол)}$, 30°	Состояние	Микроструктура по ИК-спектру
	Б	П			Б	П				
Бутадиен (Б)	100	--	50	459,9	--	--	--	2,6	Кристаллическое	<i>транс</i> -1,4
Пентадиен (П)	--	100	50	352			--	1,55	Кристаллическое + аморфное	<i>транс</i> -(1,4+1,2)
Б + П	90	10	50—60	449,9	91	9	2,53	—	То же	—
То же	70	30	50	436	78	22	2,48	—	Содержание кристаллической фазы незначительно	—
»	50	50	50	410	54	46	—76	2,28	Аморфное	<i>транс</i> -(1,4+1,2)
»	30	70	50	396	41	59	—71	—		и 3,5% (3,4)

и 1,2-*транс*-конфигурацию. Звенья-1,4 расположены в порядке 1,4—1,4 и в незначительном количестве — в порядке 4,1—1,4 и 1,4—4,1.

2. При сополимеризации на окиснохромовом катализаторе *транс*-пентадиена-1,3 с бутадиеном (50 : 50) получается аморфный, каучукоподобный полимер. В микроструктуре, по сравнению с гомополимерами, наблюдаются изменения: появляются звенья, содержащие винильные группы (3,5%).

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
12 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, М. З. Альтшулер, Докл. АН СССР, **124**, 595, 1959.
2. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. Г. Журавлева, Р. И. Кавалевская, Т. Н. Куреньгина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция I, стр. 13.
3. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Р. Н. Ковалевская, Т. Г. Журавлева, Докл. АН СССР, **129**, 1306, 1959.
4. G. Natta, L. Porri, P. Corradini, G. Zanini, F. Ciampelli, J. Polymer Sci., **51**, 463, 1961.
5. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, F. Ciampelli, G. Allegra, Makromolek. Chem., **51**, 229, 1962.
6. G. Natta, L. Porri, G. Stoppa, G. Allegra, F. Ciampelli, J. Polymer. Sci., **B1**, 67, 1963.
7. G. Natta, L. Porri, S. Valenti, Makromolek. Chem., **67**, 225, 1963.
8. А. И. Якубчик, В. К. Смирнова, Ж. прикл. химии, **35**, 1870, 1962.
9. А. И. Якубчик, В. К. Смирнова, Ж. прикл. химии, **35**, 159, 1962.
10. А. И. Якубчик, В. К. Смирнова, Ж. прикл. химии, **35**, 405, 1962.
11. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, Т. В. Роде, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1080, 1959.

STUDIING OF STRUCTURE AND SOME PROPERTIES OF *trans*-PENTADIENE POLYMERS PREPARED WITH CHROMIUM OXIDE CATALYST

T. M. Akhmedli, A. I. Perel'man

S u m m a r y

It were studied the polymerization of *trans*-pentadiene with chromine oxide catalyst and the microstructure of polymers obtained by means of ozonization with following determination of aldehydes and acids formed at decomposition of ozonides with the help of gas-liquid chromatography. It was shown that crystalline and amorphous fractions of polymers prepared contain 1,4- and 1,2-units the content of 1,2-units being higher in amorphous polymer. The copolymerization of *trans*-pentadiene with butadiene on chromium oxide catalyst was also studied.