

Выводы

Радикальной теломеризацией ненасыщенных соединений с бис-2-аминофенилен-4-дисульфидом синтезированы теломеры с концевыми аминогруппами. На основе этих теломеров и уретановых преполимеров с концевыми NCO-группами получены блок-полимеры, обладающие термопластичными свойствами.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
25 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Pierson, A. I. Constanza et al., J. Polymer Sci., 17, 221, 1955.
2. Синтезы органических препаратов, под ред. Б. А. Казанского, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 150.
3. Methoden der Organischen Chemie (Houben Weil), (Vierte völlig neu Gestaltete Auflage Stuttgart), 2, 674, 1953.

УДК 678-13:544.64

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА И ГЕКСАДИЕНА-1,4

*И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, В. Н. Соколов,
В. А. Зябина, Н. Н. Марасanova*

Ранее нами было показано, что при сополимеризации ряда гексадиенов-1,5 с этиленом (Э) и пропиленом (П) обе двойные связи диолефина являются реакционноспособными в процессе сополимеризации, что приводит к образованию в полимерной цепи наряду со звеньями гексадиена предельных циклов, содержащих двойные связи. Характер присоединения диена в полимерной цепи зависит как от его природы, так и от состава катализитической системы, а также от условий проведения сополимеризации [1].

Поскольку гексадиен-1,4 (ГД-1,4) является одним из небольшого числа диеновых углеводородов, используемых для получения тройных сополимеров на основе Э и П, интересно было выяснить, имеет ли место образование циклов за счет раскрытия обеих двойных связей ГД-1,4 при его сополимеризации с Э и П. Можно было полагать, что наличие заместителя у крайнего углеродного атома, а также близкое расположение двойных связей не будет благоприятствовать циклизации ГД-1,4. С целью выяснения характера присоединения ГД-1,4 в полимерной цепи при его сополимеризации с Э и П и было проведено данное исследование.

Экспериментальная часть

Использовали этилен нефтяного происхождения; содержание этилена не менее 99,6%; этана до 0,4%; ацетилена, кислорода, сероорганических соединений не более 1 части на миллион (ч/м); содержание CO, CO₂ и H₂O не более 5, 10 и 0,2 ч/м соответственно.

Пропилен получали дегидратацией изопропилового спирта над окисью алюминия. После очистки он содержал 99,6—99,8% пропилен; сумма количеств этана, этилена и пропана не превышала 0,4%; ацетилена, кислорода, сероорганических соединений — не более 1 ч/м каждого; содержание CO, CO₂ и H₂S — не более 5, 10 и 0,2 ч/м соответственно. Аргон марки «чистый», содержащий не более 0,02% кислорода, дополнительно сушили твердой щелочью, окисью алюминия и цеолитами 4^a. Гептан, этановый, обрабатывали 20%-ным раствором калиевой щелочи, концентрированной серной кислотой, сушили последовательно над CaCl₂, свежепрокаленными Al₂O₃ и цеолитами 4^a, а затем перегоняли в токе аргона над металлическим натрием. Содержание воды в очищенном таким образом гептане составляло не более 2 ч/м.

Гексадиен-1,4 получали при конденсации бутадиена-1,3 с этиленом в присутствии катализитической системы $\text{Fe}(\text{CH}(\text{COCH}_3)_2)_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при 30° и давлении 40 atm [2]. Выделенную фракцию ГД-1,4 с температурой кипения $64-66^\circ$ обрабатывали щелочью, кипятили с обратным холодильником над металлическим натрием и после отгонки от натрия ректифицировали (число теоретических тарелок ~ 40 , флегмовое число ~ 15). Получен хроматографически чистый ГД-1,4 с содержанием *цис*-изомера 99,5%. (Хроматограф марки «Цвет-1», $\beta\beta'$ -оксидипропионитрил на хромосорбе P , $L = 5 \text{ м}, 65^\circ$.)

Гексадиен-1,4, меченный C^{14} . В качестве исходного продукта, меченого радиоактивным изотопом углерода C^{14} , был взят тетрабромид бутадиена-1,3 ($\text{C}^{14}-1,3$), который превращали в бутадиен- $\text{C}^{14}-1,3$ действием металлического цинка в спирто-водной среде [3]. Полученный бутадиен- $\text{C}^{14}-1,3$ с активностью $0,3 \cdot 10^{-2} \text{ мк/г}$ конденсировали с этиленом, как указано выше, и получали хроматографически чистый ГД-1,4, меченный C^{14} , с содержанием *цис*-формы 99,5%. Полигексадиен-1,4, меченный C^{14} , для эталона готовили полимеризацией в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$. Радиоактивность полигексадиена-1,4 составляла $4 \cdot 10^{-5} \text{ мк/г}$.

Компоненты катализитической системы: алюминийдиэтилхлорид, алюминийсесквихлорид, алюминийдизобутилхлорид, четыреххлористый ванадий, трихлорокись ванадия, ацетилацетонат ванадия применяли в виде 5–10%-ных растворов в гептане, приготовленных из свежеотогнанных продуктов.

Методика сополимеризации

Опыты проводили в атмосфере аргона, в условиях тщательного удаления следов кислорода и влаги из реактора, а также мономеров и растворителя. Полимеризацию вели в цилиндрических стеклянных реакторах, емкостью 100–250 мл с впаянной пористой перегородкой. При сополимеризации смесь Э и П в мольном соотношении 1 : 1,5 поступала со скоростью 30 л/час в реактор, содержащий 100 мл гептана. ГД-1,4 подавали весь в начале реакции, так как предварительными опытами было установлено, что в случае подачи ГД-1,4 в один прием образуются тройные сополимеры с большей ненасыщенностью, чем в случае введения ГД-1,4 равномерно в течение всего опыта. Продолжительность полимеризации — 60 мин.

Полученные сополимеры и полигексадиен-1,4 три раза переосаждали из раствора гептана этиловым спиртом в атмосфере аргона и сушили до постоянного веса при комнатной температуре при остаточном давлении 2–3 мм.

Методы характеристики сополимеров

О характере присоединения диена в полимерной цепи судили по различности в содержании диена, определенного радиохимическим методом по C^{14} и по непредельности полимера.

Радиоактивность сополимеров и гомополимера ГД-1,4 определяли по методике [4].

Таблица 1

Данные по определению ненасыщенности
(Соотношение $I_2/\text{олефин} \leqslant 10$)

Опыт, №	Исследованный олефин	Ненасыщенность, определенная по методу [6], F принят в формуле за 1, вес. %	Ненасыщенность, определенная по методу [5], вес. %
1	Пентен-2	100	99,0
2	Октен-2	99–102	100,4
3	Сополимер Э, П и ГД-1,4	8,3	8,0
4	»	3,6	3,65
5	»	3,86	3,95
6	»	3,82	3,77

Содержание гексадиена-1,4--C¹⁴ в сополимере вычисляли по формуле $A/B \cdot 100\%$ -ный вес, где A — радиоактивность тройного сополимера, B — радиоактивность гомополимера.*

Непредельность сополимеров определяли двумя способами: по методу Кольтгофа и Ли [5] при взаимодействии двойных связей полимера с однохлористым иодом в растворе ССl₄ и по реакции с иодом в присутствии трихлоруксусной кислоты и уксуснокислой ртути [6].

Оба метода дают ненасыщенность одного порядка (табл. 1).

При расчете непредельности, определенной по методу [6], фактор F , учитывающий реакции отщепления и замещения при взаимодействии иода с двойными связями, принят нами за единицу, так как определение ненасыщенности олефинов, моделирующих двойные связи боковой цепи сополимера Э, П и ГД-1,4 показало, что эти реакции практически не имеют места (табл. 1, опыты 1, 2). Таким образом, на основании данных табл. 1 можно полагать, что найденная нами непредельность соответствует истинному содержанию двойных связей в полимерной цепи.

Характеристическую вязкость определяли в растворе тетралина при 130°.

Результаты и их обсуждение

С целью изучения влияния концентрации ГД-1,4 на непредельность полученных сополимеров были поставлены опыты с различной концентрацией ГД-1,4 в реакционной среде. В пределах изучавшихся концентраций (0,043—0,13 г·моль/л) непредельность сополимеров возрастает пропорционально увеличению концентрации ГД-1,4 в реакционном растворе. Однако количество ГД-1,4, найденное в сополимере по непредельности, составляет не более 21,4% от ГД-1,4, взятого на полимеризацию (табл. 2).

Таблица 2

Содержание ГД-1,4 в реакционном растворе и в сополимере
(Каталитическая система
Al(изо-C₄H₉)₂Cl — VCl₄
(опыты 1—3) и
Al(C₂H₅)_{1,5}Cl_{1,5} — VOCl₃
(опыты 4—6), 20°)

Опыт, №	Количество ГД-1,4, введенное в реакционный раствор, г·моль/л	Количество ГД-1,4, найденное в сополимере по непредельности, вес. % от взятого на полимеризацию
1	0,043	21,4
2	0,085	17,8
3	0,13	17,1
4	0,085	19,6
5	0,17 *	14,6
6	0,17 *	14,6

* В газовой смеси C₆H₆ и C₂H₄ содержалось 10% H₂.

Данные табл. 3 и 4 показывают, что при сополимеризации *цис*-формы ГД-1,4 с Э и П в присутствии каталитических систем, состоящих из алюминий галоидалкилов и соединений ванадия, наряду с реакцией, приводящей к получению звеньев сополимера, содержащих непредельные связи

* Выражаем нашу искреннюю благодарность А. Г. Балатовой и К. П. Рязанцеву, проводившим эти опыты.

в боковой цепи, имеет место и другая реакция, приводящая к потере ненасыщенности. Характер присоединения диена к полимерной цепи зависит от природы каталитической системы. Сополимеры с наибольшим количеством звеньев ГД-1,4, присоединенные с раскрытием обеих двойных связей (~65% от ГД-1,4, вошедшего в полимерную цепь), были получены при полимеризации его с Э и П на каталитической системе $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 - \text{VOCl}_3$. В случае каталитической системы $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{VCl}_4$ количество аналогичных звеньев составило 54%. Такое же количество звеньев в сополимере было получено и в том случае, когда сополимеризацию этилена, пропилена и ГД-1,4 проводили на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{VAc}_3$ при -20° , т. е. в условиях, когда при гомополимеризации гексадиена-1,5 был получен полимер с наибольшим содержанием непредельных звеньев [7], а раскрытие обеих двойных связей происходило в наименьшей степени. Увеличение концентрации ГД-1,4 в реакционной смеси с 0,07 до 0,3 г·моль/л не оказывает влияния на характер присоединения диена; характеристическая вязкость при этом понижается с 1,4 до 0,8 дл/г. Хорошая растворимость сополимеров в гептане (95–99%, табл. 3) при комнатной температуре указывает на то, что спивка по двойной связи, по-видимому, не имеет места. Сополимеризация ГД-1,4 с потерей ненасыщенности может протекать по механизму внутримолекулярной циклополимеризации, когда при раскрытии обеих двойных связей диена происходит образование четырех- или пятичленных циклов, подобно тому, что имеет место при сополимеризации гексадиенов-1,5 [8]. Однако может на-

Таблица 3

**Сополимеризация этилена, пропилена и *цис*-гексадиена-1,4, меченного C^{14} , в растворе гептана
(Мольное соотношение $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1,5$)**

Каталитическая система	Температура полимеризации, $^\circ\text{C}$	Содержание ГД в реакционном раскислите, г·моль/л	Содержание ГД в сополимере		Количество ГД, прореагированного с потерей ненасыщенности, вес. %	Содержание растворимой фракции, вес. %	Характеристическая вязкость, $[\eta]$
			по непредельности, вес. %	по радиометрии, вес. %			
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{VCl}_4$	20	0,14	7,0	15	53	—	0,8
$\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 + \text{VOCl}_3$	20	0,3	8,3	23	64	98,5	0,8
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{V}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_3$ [VAc_3]	20	0,07	2,4	7,0	65	99,0	1,4
	-20	0,3	3,7	8,0	53,7	95	1,8

Таблица 4

Балансовые опыты по полимеризации этилена, пропилена и *цис*-гексадиена-1,4 на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl} - \text{VOCl}_3^*$
(Мольное соотношение $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 1$)

Опыт, №	Количество ГД-1,4, введенного в реакционную смесь, г·моль/л	Количество полученного полимера, г/л	Количество непрореагированного ГД-1,4, найденного по ГЖХ, вес. % от введенного	Количество ГД-1,4 в полимере, прореагировавшем с потерей ненасыщенности, вес. % от введенного	Количество ГД-1,4, прореагировавшего с потерей ненасыщенности, вес. % от общего количества, вошедшего в полимер
1	0,085	37	43	19,6	38
2	0,128	46,5	59,4	14,6	26

* В качестве растворителя использовали гептан.

блюдаются и другая циклополимеризация, приводящая к образованию 3,3-1-бициклических повторяющихся звеньев, которая, как полагают [9], имеет место при полимеризации пентадиена-1,4 в присутствии катализаторов типа Циглера — Натта. Установление характера образующихся звеньев ГД-1,4 в сополимере является предметом дальнейшего исследования.

Выводы

1. Показано, что при сополимеризации этилена и пропилена с *цис*-формой гексадиена-1,4 обе двойные связи диена участвуют в процессе сополимеризации, что, по-видимому, приводит к образованию предельных циклов в сополимере наряду со звеньями, содержащими непредельные связи в боковой цепи.

2. Реакция сополимеризации гексадиена-1,4 с этиленом и пропиленом с раскрытием обеих двойных связей в наибольшей степени протекает в случае каталитической системы $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 - \text{VOCl}_3$ и в меньшей степени на каталитических системах $\text{Al}(\text{i}\text{so-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{VCl}_4$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{V}(\text{CH}(\text{COCH}_3)_2)_3$. Количество звеньев гексадиена, содержащих непредельные связи в боковой цепи, составляло 35 и 47 % соответственно от общего содержания диена, вошедшего в полимерную цепь.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
6 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Н. Н. Марасанова, В. А. Зябина, Высокомолек. соед., A12, 1794, 1970.
2. Go Hama, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3903, 1964.
3. И. А. Волжинский, В. Н. Львов, В. О. Рейхсфельд, Руководство к практическим занятиям лаборатории СК, Госхимиздат, 1955, стр. 62.
4. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 159, 365, 1964.
5. T. S. Lee, J. M. Koithoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.
6. L. Giaffre, F. Cassoni, Chimica e industria, 45, 806, 1963.
7. A. Valvassori, G. Sartori, G. Ciampelli, Chimica e industria, 44, 1095, 1962.
8. C. S. Marvel, C. Stiel, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1740, 1958.
9. D. S. Trifan, R. A. Shelden, I. I. Holgen, J. Polymer Sci., A1, 1605, 1963.

УДК 678.762:620

ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СЕТКИ НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА

A. И. Марей, Г. Т. Ткаченко

В работе [1] нами изучался характер структурообразования *цис*-1,4-бутадиенового каучука (СКД) в области низких температур.

В этой области рассмотрены те изменения, которые происходят в надмолекулярных структурах каучука СКД в результате вулканизации, а также исследовано влияние этих структур на прочностные свойства вулканизатов СКД при низких температурах.

В качестве объектов изучения были взяты образцы ненаполненного каучука СКД, вулканизированного серой (1,5%) в течение различного времени, что привело к образованию пространственной сетки разной плотности ($M_c = 41 \cdot 10^3; 4,8 \cdot 10^3; 3,8 \cdot 10^3$ и $3,4 \cdot 10^3$).