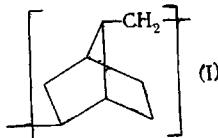


УДК 541.64 : 546.82 : 547.592.2

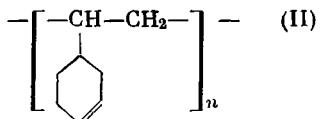
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНА-1
НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ,
СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА**

А. Г. Алиева, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель

4-Винилциклогексен-1 (4-ВЦГ), являясь 1,5-диеном, способен к реакции циклополимеризации, приводящей к образованию структур



Кроме того, реакция полимеризации может идти по двойной связи винильной группы с образованием структуры



В зависимости от применяемой катализитической системы и условий реакции можно ожидать образование полимеров различной структуры, а следовательно, и с различными физико-механическими свойствами.

Ряд исследователей полимеризовали 4-ВЦГ в присутствии катализаторов катионного типа H_2SO_4 , SnCl_4 , AlCl_3 и т. д. [1]. Результаты, изложенные в этих работах, носят качественный характер; о направлении реакции полимеризации не сообщается. Структура полимеров была изучена в работе [2] (полимеризация на катализитических системах BF_3 , $\text{BF}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$). На системе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ с выходом 20% при комнатной температуре в течение 14 дней был получен полимер, содержащий структуры I и II. Растворимая в бензole фракция, составляющая 45% от общего веса полимера, представляла собой продукт 100%-ной циклизации. Все полимеры были аморфными. На системе $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ [3] образуется кристаллический полимер с температурой плавления $\sim 418^\circ$, содержащий, по данным ИК-спектроскопии, только структуру II, т. е. реакция идет по двойной связи винильной группы.

Цель данной работы — изучение условий преимущественного протекания реакции полимеризации по эндо- или экзоциклической двойной связи. Была изучена реакция полимеризации 4-ВЦГ под влиянием следующих катализитических систем: $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\alpha\text{-TiCl}_3$.

Опыты проводили в запаянных стеклянных ампулах в термостате при интенсивном перемешивании. Дозировку реагентов проводили на вакуумной установке (10^{-3} мм). Мономер непосредственно перед опытом перегоняли над металлическим Na в мерник с LiC_2H_5 (для дополнительной осушки), а затем — в реакционную ампулу. Гептан хранили над полистирилом лития (полное отсутствие влаги контролировали по сохранению окраски раствора). Чистоту реагентов контролировали хроматографически. $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и TiCl_4 перегоняли в вакууме или в атмосфере аргона; использовали в виде растворов в n -гептане либо в чистом виде. Загрузку осуществляли с помощью сосудов Шленка или пирица. $\alpha\text{-TiCl}_3$ рафасовывали в аргоновом шкафу и хранили в запаянных ампулах. Условия полимеризации приведены в таблице.

Зависимость выхода и структуры ПВЦГена от условий реакции полимеризации на катализитических системах $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$, $\alpha-TiCl_3 + Al(iso-C_4H_9)_3$

(Растворитель — π -гептан)

4-ВЦГ, моль/л	Концентрация катализатора $c \cdot 10^3$, моль/л	Мольное соотношение		$T, ^\circ C$	Время полимеризации, часы	Выход полимера (на макрополимер), вес. %	D_{655} / D_{1460}	Процент циклизации по данным	
		$Al(iso-C_4H_9)_3 / \alpha-TiCl_3$	$Al(iso-C_4H_9)_3 / TiCl_4$					ИК	ЯМР
3	215	—	3 : 1	80	8	0,23	0,33	80,6	—
3	300	—	3 : 1	80	8	5,0	0,367	78,4	—
3	300	—	1 : 1	80	8	0,5	—	—	—
3	300	—	1 : 1	25	96	0,6	—	—	—
3	300	—	3 : 1	80	8	0,3	—	—	—
3	315	—	1 : 1	100	36	70,0 (75,0*)	0,4 (0,09*)	75,5 (99,9*)	73,6 (100*)
3	128	—	3 : 1	90	9	1,0	—	—	—
3	183	5 : 1	—	25	90	2,8	—	—	—
2	257	5 : 1	—	100	36	5,0	1,69	0	—
2 **	233	3 : 1	—	100	70	3,4	1,7	0	—
2	247	1 : 1	—	100	36	5,4	—	—	—
2	230	2 : 1	—	100	36	3,4	—	—	—
2 **	237	3 : 1	—	100	36	2,8	—	—	—
2 ***	250	1 : 1	—	70	36	8,4	1,7	0	—
2	244	1 : 1	—	100	36	15,0	1,7	0	—

* Фракция, растворимая в бензole.

** Растворитель — толуол.

*** Катализитический комплекс готовили при 0.

На системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ максимальный выход полимера (70%) был достигнут при 100° и времени полимеризации 36 час. Полученный полимер, по данным рентгеноструктурного анализа, имел аморфную структуру. Полимер хорошо растворяется в хлороформе, четыреххлористом углероде и частично в бензole. Для определения химической структуры макромолекул поливинилциклогексена (ПВЦГен) исследованы ИК- и ЯМР-спектры полимера. Предварительно были проанализированы литературные данные и проведено сравнение ИК-спектров поливинилциклогексана (ПВЦГ), этилциклогексена, 4-ВЦГ и винилциклогексана (ВЦГ). Сравнение этих спектров показало, что эндоциклическая двойная связь характеризуется полосами поглощения в области 1050, 1080, 1660, 3020 cm^{-1} . Область поглощения двойной связи винильной группы — 995, 1645, 3080 cm^{-1} . Полоса 655 cm^{-1} очень интенсивная в 4-ВЦГ и этилциклогексене, но отсутствующая в ВЦГ, характеризует колебание двойной связи в шестичленном кольце. Она имеет место и в ИК-спектре полимера, но ее интенсивность зависит от типа используемой катализитической системы.

Полимер, полученный на катализитической системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$, имел в ИК-спектре полосы малой интенсивности при 655, 1050, 1080, 1660, 3020 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к колебаниям эндоциклической двойной связи. Для количественной оценки степени ненасыщенности полимера было выбрано отношение оптических плотностей D полос 655 и 1460 cm^{-1} , где полоса 1460 cm^{-1} относится к колебаниям групп CH_2 и ее оптическая плотность не зависит от структуры полимера. Величина D_{655} / D_{1460} для ПВЦГен, полученного на системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$, равна 0,4. ЯМР-спектр этого полимера (рис. 1), содержащий сигнал малой интенсивности для sp^2 -связанных водородов ($\delta = 5,6$ м.д.) и широкий пик для sp^3 -связанных водородов ($\delta = 1,2 \pm 1$ м.д.), позволил количественно

оценить отношение простонов $sp^2 : sp^3 = 1 : 21$. На основании этих данных был вычислен процент циклизации полимера по уравнению [4]

$$\text{Циклизация, \%} = \frac{100(d - c)}{(dc - b + a)},$$

где a — число sp^3 -связанных водородов в насыщенном, b — в ненасыщенном звене II, c — число sp^2 -связанных водородов в ненасыщенном звене II; d — отношение sp^2 / sp^3 -связанных водородов, определенное методом ЯМР. Он оказался равным 73,6 %. Это свидетельствует о том, что реакция полимеризации на системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ в исследованных условиях идет преимущественно с участием эндо- и экоциклических двойных связей, т. е. с образованием бициклической структуры I. После экстракции полимера горячим бензолом в аппарате Сокслета в течение 6 час. была выделена фракция (с выходом 75 %), которая, по данным ЯМР-спектроскопии, не имела какого-либо рода ненасыщенности, а величина $D_{655} / D_{1460} = 0,09$. При полимеризации на катализитической системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ при комнатной температуре фракция полимера 100 %-ной циклизации составляла 45 % [2], т. е. уве-

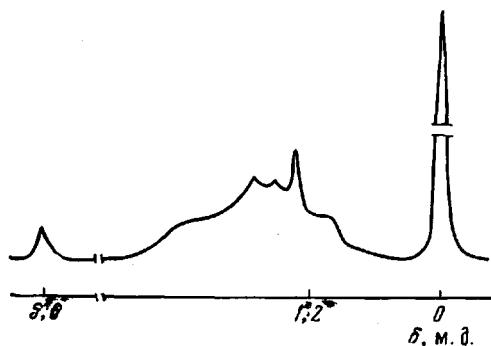


Рис. 1

Рис. 2. Термограммы (а) и термогравитограммы (б) ПВЦГен, полученного на $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ (1), $\alpha\text{-TiCl}_3 + Al(iso-C_4H_9)_3$ (2) и $\alpha\text{-TiCl}_3$ (3)

личение температуры полимеризации на системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ благоприятствует протеканию реакции по типу 1,5-диена с образованием бициклической структуры. Термические свойства полимера, полученного в присутствии $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$, оценивали на основании данных ДТА и термогравиметрии. Кривая потери в весе при нагреве образца на воздухе и результаты ДТА приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, термоокислительная деструкция полимера наступает в области 220° . Этой температуре соответствует начало экзотермического эффекта на кривой ДТА. В области 480° полимер почти полностью деструктирует.

Далее нами была подробно исследована полимеризация 4-ВЦГ на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 + Al(iso-C_4H_9)_3$. Условия и результаты этих опытов приведены в таблице. В ИК-спектре полимера, полученного на этой катализитической системе, отсутствуют полосы поглощения винильной группы ($995, 3080, 1645 \text{ см}^{-1}$), но присутствуют интенсивные полосы $655, 1050, 1080, 1660, 3020 \text{ см}^{-1}$, характеризующие эндоциклическую двойную связь, т. е.

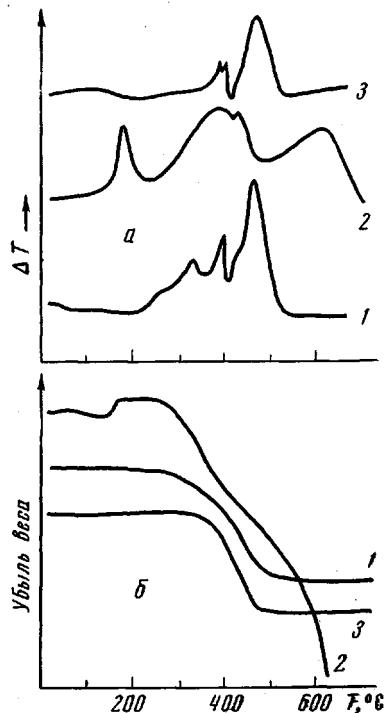


Рис. 2

реакция полимеризации на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в тех же условиях, что на системе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ идет преимущественно по двойной связи винильной группы с образованием линейного полимера, содержащего эндоциклическую двойную связь в боковой цепи. D_{655}/D_{1460} оказалось равным 1,7, т. е. значительно больше, чем на системе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Если принять это отношение соответствующим полному отсутствию в полимере бициклической структуры, то, зная величину D_{655}/D_{1460} для ПВЦГена любой структуры, легко рассчитать процент циклизации в нем. Данные, приведенные в таблице, показывают хорошее совпадение процента циклизации, вычисленного методами ЯМР и ИК-спектроскопии, но последний метод является более доступным и универсальным, так как позволяет исследовать структуру нерастворимых полимеров.

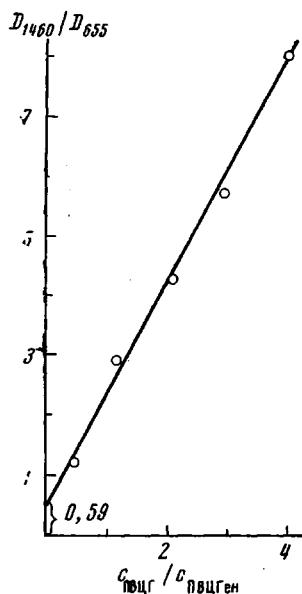
Полимер, полученный на $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, представлял собой белое порошкообразное кристаллическое (по данным рентгеноструктурного анализа) вещество, не растворимое в известных органических растворителях. На кривой ДТА при нагревании полимера на воздухе наблюдается четкий пик в области 180° . При этой температуре происходит существенное увеличение веса образца. Такое поведение полимера при нагреве, по-видимому, связано с окислением в полимере двойной связи циклогексенового кольца. Интенсивная деструкция полимера наступает при $280-320^\circ$. Таким образом, замена TiCl_4 на $\alpha\text{-TiCl}_3$ в системе триизобутилалюминий — хлорид титана оказывает существенное влияние на химическую структуру образовавшегося полимера.

Исследовано влияние следующих факторов в процессе полимеризации на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$: температуры, соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ (от $10 : 1$ до $1 : 10$), способа приготовления катализитического комплекса, концентрации катализитического комплекса. Показано, что условия проведения полимеризации влияют только на выход полимера, но не меняют направления реакции.

Рис. 3. Зависимость отношения оптических плотностей полос 1460 и 655 см^{-1} от состава механических смесей ПВЦГ и ПВЦГен (мольное соотношение)

Возможность сохранения двойной связи в полимере представляет существенный интерес с точки зрения его последующей модификации. С этой целью была осуществлена реакция сополимеризации 4-ВЦГ с ВЦГ, так как известно, что ПВЦГ представляет собой теплостойкий полимер, обладающий хорошими диэлектрическими свойствами, но малой способностью к адгезии. Наличие эндоциклических двойных связей дает возможность осуществлять полимераналогичные превращения и увеличить адгезионную способность полимера.

Сополимер, полученный на комплексных металлорганических катализаторах, легко отделить от гомополимеров вследствие их различной растворимости. В ИК-спектрах сополимера имеются полосы, характеризующие эндоциклическую двойную связь. Для количественной оценки степени ненасыщенности сополимера по отношению D_{655}/D_{1460} необходимо было учесть, что в этом случае оптическая плотность полосы 1460 см^{-1} для сополимера складывается из оптических плотностей полосы 1460 см^{-1} для ВЦГ и 4-ВЦГ, т. е. $D_{1460}^c = D_{1460}^{\text{ВЦГ}} + D_{1460}^{\text{4-ВЦГ}}$; $D_{1460}^{\text{ВЦГ}}$ можно выразить через оптическую плотность полосы 892 см^{-1} , характеризующей колебания



монозамещенного циклогексильного кольца: $D_{1460}^{\text{ВЦГ}} = 2,9 \cdot D_{892}^{\text{ВЦГ}}$ (коэффициент пропорциональности определен из ИК-спектра ПВЦГ).

Отношение D_{655} / D_{1460} для сополимеров ВЦГ с 4-ВЦГ оказалось равным 1,7; эта величина совпадает со значением D_{655} / D_{1460} для ПВЦГена, полученного на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, т. е. 4-ВЦГ вступает в реакцию сополимеризации только по эндоциклической двойной связи, не затрагивая эндоциклической. На основании этого оптическая плотность полосы 655 см^{-1} может быть выбрана в качестве меры содержания 4-ВЦГ в сополимере. Выражение оптической плотности полосы 1460 см^{-1} в развернутом виде можно записать следующим образом:

$$D_{1460}^c = \varepsilon_{1460}^{\text{ВЦГ}} \cdot c_{\text{ВЦГ}} \cdot l + \varepsilon_{1460}^{\text{4-ВЦГ}} \cdot (1 - c_{\text{ВЦГ}}) \cdot l,$$

где ε — коэффициент мольной экстинкции, c — мольная доля, l — толщина таблетки. Для оптической плотности полосы 655 см^{-1} справедливо выражение $D_{655} = \varepsilon_{655}^{\text{4-ВЦГ}} \cdot (1 - c_{\text{ВЦГ}}) \cdot l$. После соответствующих преобразований можно записать

$$D_{1460}^c / D_{655} = \varepsilon_{1460}^{\text{4-ВЦГ}} / \varepsilon_{655}^{\text{4-ВЦГ}} + (\varepsilon_{1460}^{\text{ВЦГ}} / \varepsilon_{655}^{\text{4-ВЦГ}}) (c_{\text{ВЦГ}} / 1 - c_{\text{ВЦГ}}),$$

т. е. зависимость отношения оптических плотностей полос 1460 и 655 см^{-1} от отношения мольных долей ВЦГ и 4-ВЦГ в сополимере выражается уравнением прямой линии. Поэтому для определения состава сополимеров может быть использована калибровочная прямая зависимости отношения оптических плотностей полос 1460 и 655 см^{-1} от состава механических смесей ПВЦГ и ПВЦГен. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, должен соответствовать D_{1460} / D_{655} для ПВЦГен линейной структуры. Как видно из рис. 3, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию, и отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен отношению оптических плотностей полос 1460 и 655 см^{-1} для ПВЦГен, синтезированного на системе $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$. Для сополимера, полученного при отношении исходных компонентов в мономерной смеси ВЦГ : 4-ВЦГ = 2, вычисленное отношение $D_{1460} / D_{655} = 1,53$, т. е. сополимер содержит 35,5 мол. % ВЦГ. При исходном соотношении ВЦГ : 4-ВЦГ = 1 $D_{1460} / D_{655} = 1,0$ и сополимер содержит 20 мол. % ВЦГ. Таким образом, с уменьшением содержания ВЦГ в исходной смеси сополимер обогащается 4-ВЦГ. Константы сополимеризации, рассчитанные методом Фейнмана-Росса для пары 4-ВЦГ и ВЦГ, равны 3,8 и 0,2 соответственно, а произведение их равно 0,76, что свидетельствует о статистическом распределении звеньев в сополимере.

Интересно, что при полимеризации 4-ВЦГ в присутствии $\alpha\text{-TiCl}_3$ без алюминийорганической компоненты получали полимер, обладающий очень незначительной ненасыщенностью. Процент циклизации, вычисленный методом ЯМР, равен 85%, т. е. полимер имеет преимущественно бициклическую структуру, $D_{655} / D_{1460} = 0,25$ (процент циклизации, вычисленный методом ИК-спектроскопии, равен 85%). Полимер представлял собой белое порошкообразное аморфное (по данным рентгеноструктурного анализа) вещество, температура размягчения его находится в области $200\text{--}205^\circ$ (определен по термомеханической кривой). Полимер растворялся в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде. Как видно из рис. 2, деструкция полимера наступает при 370° . В области 480° полимер полностью деструктирует.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Киссину за ценные советы при интерпретации ИК-спектров.

Выходы

1. Изучена полимеризация 4-винилциклогексена-1 (4-ВЦГ) на катализических системах $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$, $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ и $\alpha\text{-TiCl}_3$. Установлено, что на системе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ и $\alpha\text{-TiCl}_3$ 4-ВЦГ вступает в реакцию полимеризации преимущественно с вовлечением эндо- и

экзоциклических двойных связей и с образованием бициклической структуры, а на α - $TiCl_3 + Al(iso-C_4H_9)_3$ образуется линейный полимер, содержащий эндоциклические двойные связи в боковой цепи.

2. Осуществлена реакция сополимеризации 4-ВЧГ с винилциклогексаном на катализаторах Циглера-Натта. Показано, что реакция идет преимущественно по экзоциклической двойной связи.

3. Изучена термоокислительная деструкция поливинилциклогексена различной структуры.

4. Предложен метод количественной оценки степени циклизации и состава сополимеров с помощью ИК-спектроскопии.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
12 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2513243, 1946; Пат. США 2543092, 1949; Пат. США 2576515, 1951; Англ. пат. 596008, 1947.
2. G. B. Butler, M. L. Miles, J. Polymer Sci., A3, 1609, 1965.
3. W. Marconi, S. Gesca, G. D. Fortuna, J. Polymer Sci., B2, 301, 1964.
4. G. B. Butler, M. L. Miles, W. S. Brey, J. Polymer Sci., A3, 726, 1965.

POLYMERIZATION OF 4-VINYLCYCLOHEXENE-1 BY CATALYTIC SYSTEMS CONTAINING TITANIUM COMPOUNDS

*A. G. Alieva, L. L. Stotskaya, B. A. Krentsel**

Summary

The polymerization of 4-vinylcyclohexene-1 (4-VCH) by the catalytic systems $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$ (I), α - $TiCl_3 + Al(iso-C_4H_9)_3$ (II), α - $TiCl_3$ (III) has been studied. It has been found that in the case of I and III, 4-VCH enters into polymerization reaction mainly with participation of endo- and exocyclic double bonds to form a bicyclic structure. In the case of II, a linear polymer is formed, containing endocyclic double bonds in the side chain. The copolymerization reaction of 4-VCH with vinylcyclohexane has been carried out with the use of the Ziegler-Natta catalysts, the reaction occurring mainly through the exocyclic double bond. The thermal-oxidative degradation of polyvinylcyclohexene of different structure has been also investigated. A method is suggested for quantitative estimation of the cyclization degree and composition of copolymers with the use of IR-spectroscopy.