

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Neuse, D. S. Trifan, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1952, 1965.
2. A. Wende, H. J. Lorkovski, Praste und Kautschuk, 10, 32, 1963.
3. Т. А. Вишнякова, И. А. Голубева, Т. А. Соколинская, Успехи химии, 36, 2136, 1967.
4. М. Д. Галкина, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б15, 164, 1973.
5. Т. А. Mashburn, C. R. Hauser, J. Organ. Chem., 26, 1671, 1961; P. J. Graham, R. V. Lindsey, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3416, 1957.
6. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, Докл. АН СССР, 154, 1393, 1964; А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, Н. Н. Родионова, Докл. АН СССР, 160, 355, 1965.
7. В. А. Сергеев, Диссертация, 1970.

УДК 541.64 : 547.315.2

## СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С БУТАДИЕНОМ НА СИСТЕМЕ $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ — ХЛОРАНИЛ

*Нго Зуй Кыонг, Ю. В. Коршак, Г. Н. Бондаренко,  
М. П. Тетерина, Б. А. Долгополов*

В литературе имеется ряд работ, посвященных стереоспецифической полимеризации 2,3-диметилбутадиена (2,3-ДМБД). Применение системы  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$  ( $\text{Al} : \text{Ti} = 1$ ) позволило получить поли-2,3-ДМБД с цис-конфигурацией звеньев [1]. 1,2-Поли-2,3-ДМБД со 100%-ным содержанием 1,2-звеньев был получен под влиянием металлического натрия в диэтиловом эфире [2]. В работе [3] было установлено, что 1,4-транс-поли-2,3-ДМБД образуется на циглеровской системе  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$  при соотношении  $\text{Al} : \text{Ti} = 1 : 4$ . Однако в дальнейшем было установлено [4], что эта система обладает катионным действием, и структура поли-2,3-ДМБД содержит наряду с 1,4-транс-звеньями значительное количество циклических структур.

В настоящей работе описано получение поли-2,3-ДМБД с 1,4-транс-конфигурацией звеньев на системе  $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$  — хлоранил, не имеющей катионно-активных компонент. В работе также приведены данные по изучению процесса сополимеризации бутадиена (БД) с 2,3-ДМБД и микроструктуры образующихся сополимеров.

### Экспериментальная часть

2,3-ДМБД очищали фракционной перегонкой в токе аргона. Фракцию с т. кип. 69,8—69,0°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4386 сушили над прокаленной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaH}_2$ . Чистоту мономера контролировали методом газожидкостной хроматографии.

БД (содержащий 99,7% основного продукта) сушили над свежепрокаленной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Бензол очищали по стандартной методике.

$\pi$ -Кротилиникельхлорид был получен из тетракарбоната никеля и хлористого кротила по методике [5]. Концентрацию раствора  $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$  в бензоле устанавливали трилонометрическим методом [6]. Комплекс  $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$  с хлоранилом формировали в течение 30 мин. при 20°.

Полимеризацию 2,3-ДМБД проводили в ампулах под аргоном. Полимер осаждали из реакционной массы в метанол, стабилизовали неозоном Д, сушили в вакууме и хранили под аргоном.

ИК-спектры образцов поли-2,3-ДМБД снимали в таблетках КВг на приборе UR-10.

## Обсуждение результатов

Полимеризацию 2,3-ДМБД проводили в бензole при 30° на системе ( $\pi\text{-C}_4\text{H}_9\text{NiCl}$ )<sub>2</sub> — хлоранил (соотношение 1 : 2). Концентрация мономера — 5 моль/л, суммарная концентрация катализатора — 0,15 мол. % от мономера.

Полученный полимер представляет собой белый кристаллический порошок, ограниченно растворимый в углеводородных растворителях и полностью — в *o*-дихлорбензole. Характеристическая вязкость поли-2,3-ДМБД

в *o*-дихлорбензole при 100° равна 0,30. Температурный интервал плавления поли-2,3-ДМБД, определенный по термомеханической кривой, составляет 120–130°.

Структура поли-2,3-ДМБД изучена с помощью метода ИК-спектроскопии (рисунок). ИК-спектр состоит из небольшого числа полос, относящихся в основном к валентным и деформационным колебаниям групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ . В ИК-спектрах поли-2,3-ДМБД, снятых при повышенных температурах вплоть до 200°, практически не наблюдается никаких изменений. Так как плавление кристаллического поли-2,3-ДМБД происходит в интервале 120–130°, то этот факт свидетельствует об отсутствии в ИК-спектре полос кристалличности.

ИК-спектры поли-2,3-ДМБД (1) и со-полимера 2,3-ДМБД (69,5%) с БД (2)

тельствует об отсутствии в ИК-спектре полос кристалличности.

Оценка количества 1,4-транс- и 1,2-присоединений поли-2,3-ДМБД была проведена по соответствующим характеристическим полосам поглощения (1150 и 888  $\text{cm}^{-1}$ ). В ИК-спектрах полностью отсутствует полоса 1122  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая 1,4-цис-присоединению, а полоса 888  $\text{cm}^{-1}$ , (1,2-звеньев) имеет очень незначительную интенсивность. Рассчитанное по этой полосе содержание 1,2-звеньев не превышало 1%.

Таким образом, применение системы ( $\pi\text{-C}_4\text{H}_9\text{NiCl}$ )<sub>2</sub> — хлоранил позволило получить стереорегулярные полимеры 2,3-ДМБД с содержанием 1,4-транс- звеньев до 99%.

Сополимеризация 2,3-ДМБД с БД на системе ( $\pi\text{-C}_4\text{H}_9\text{NiCl}$ )<sub>2</sub> — хлоранил (соотношение 1 : 2) была проведена в среде бензола при 20° и суммарной концентрации мономеров 5 моль/л. Условия проведения процесса и основные результаты приведены в табл. 1.

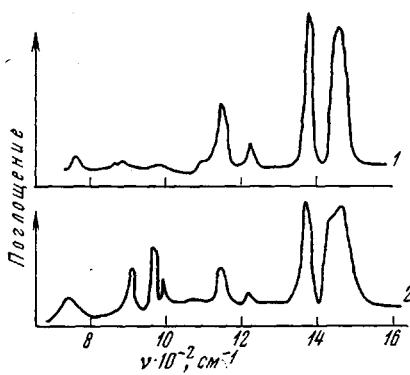
Расчет состава сополимеров проводили с помощью ИК-спектров (рисунок). Для определения количества 2,3-ДМБД в сополимере использовали полосу 1378  $\text{cm}^{-1}$ , относящуюся к деформационным колебаниям группы  $\text{CH}_3$ .

Микроструктуру полибутадиеновой части сополимера определяли по полосам поглощения 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}$ -неплоские деформационные колебания в транс-положении при двойной связи), 910  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ -неплоские деформационные колебания при двойной связи, характерные для 1,2-присоединений) и 740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}$ -неплоские деформационные колебания в цис-положении при двойной связи). Коэффициенты поглощения использованных полос, рассчитанные по ИК-спектрам гомополимеров 2,3-ДМБД и БД, представлены в табл. 2. Расчет коэффициентов проводили по известной формуле Бугера — Ламберта — Беера.

В табл. 1 приведены найденные с помощью ИК-спектров значения мольной доли БД в сополимерах с 2,3-ДМБД.

Относительные активности БД и 2,3-ДМБД, определенные по методу Файнемана — Росса [7], оказались равны 2,8 и 0,18 соответственно.

Зависимость температуры стеклования  $T_c$  сополимеров БД и 2,3-



ИК-спектры поли-2,3-ДМБД (1) и со-полимера 2,3-ДМБД (69,5%) с БД (2)

тельствует об отсутствии в ИК-спектре полос кристалличности.

Оценка количества 1,4-транс- и 1,2-присоединений поли-2,3-ДМБД была проведена по соответствующим характеристическим полосам поглощения (1150 и 888  $\text{cm}^{-1}$ ). В ИК-спектрах полностью отсутствует полоса 1122  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая 1,4-цис-присоединению, а полоса 888  $\text{cm}^{-1}$ , (1,2-звеньев) имеет очень незначительную интенсивность. Рассчитанное по этой полосе содержание 1,2-звеньев не превышало 1%.

Таким образом, применение системы ( $\pi\text{-C}_4\text{H}_9\text{NiCl}$ )<sub>2</sub> — хлоранил позволило получить стереорегулярные полимеры 2,3-ДМБД с содержанием 1,4-транс- звеньев до 99%.

Сополимеризация 2,3-ДМБД с БД на системе ( $\pi\text{-C}_4\text{H}_9\text{NiCl}$ )<sub>2</sub> — хлоранил (соотношение 1 : 2) была проведена в среде бензола при 20° и суммарной концентрации мономеров 5 моль/л. Условия проведения процесса и основные результаты приведены в табл. 1.

Расчет состава сополимеров проводили с помощью ИК-спектров (рисунок). Для определения количества 2,3-ДМБД в сополимере использовали полосу 1378  $\text{cm}^{-1}$ , относящуюся к деформационным колебаниям группы  $\text{CH}_3$ .

Микроструктуру полибутадиеновой части сополимера определяли по полосам поглощения 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}$ -неплоские деформационные колебания в транс-положении при двойной связи), 910  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ -неплоские деформационные колебания при двойной связи, характерные для 1,2-присоединений) и 740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}$ -неплоские деформационные колебания в цис-положении при двойной связи). Коэффициенты поглощения использованных полос, рассчитанные по ИК-спектрам гомополимеров 2,3-ДМБД и БД, представлены в табл. 2. Расчет коэффициентов проводили по известной формуле Бугера — Ламберта — Беера.

В табл. 1 приведены найденные с помощью ИК-спектров значения мольной доли БД в сополимерах с 2,3-ДМБД.

Относительные активности БД и 2,3-ДМБД, определенные по методу Файнемана — Росса [7], оказались равны 2,8 и 0,18 соответственно.

Зависимость температуры стеклования  $T_c$  сополимеров БД и 2,3-

Таблица 1

Гомополимеризация 2,3-ДМБД и его сополимеризация с БД на катализитической системе  $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$  — хлоранил

БД в смеси M <sub>1</sub> , мол. доли	2,3-ДМБД в смеси M <sub>2</sub> , мол. доли	Концентрация катализатора, мол. % к мономерам	Время, часы	Выход, полимера, %	[η]	БД в сополимере, мол. доли	T <sub>c</sub> , °С	Структура				Состояние полимера
								БД части цепи	2,3-ДМБД части цепи	1,4-цик	1,4-транс	
1,0	0	0,05	1/8	20	1,5	1,0	-112	2	96,5	1,5	—	Аморфное
0,9	0,1	0,1	1/2	7,5	1,4	0,96	-107	2	96	2	—	»
0,75	0,25	0,1	2	9	1,1	0,91	-103	3	88	9	—	»
0,60	0,40	0,1	4	8	1,05	0,86	-95	6	87	7	—	»
0,50	0,50	0,1	4	8	1	0,79	-86	8	81	11	0,6	40
0,40	0,60	0,1	4	6	0,85	0,72	-79	9	78	12	0,8	20
0,25	0,75	0,1	8	6	0,35	0,49	—	16	64	20	1	17
0,10	0,90	0,1	14	7	0,31	0,28	—	21	40	38	1	9
0	1,0	0,15	8	12	0,3	0	-12	—	—	—	0	90
							—	—	—	—	—	99
							—	—	—	—	—	To же

Таблица 2

Коэффициенты поглощения аналитических полос полибутадиена (ПБД) и поли-2,3-ДМБД ( $\text{n} \cdot \text{с}^{-1} \text{ см}^{-1}$ )

Полимер	ν, см <sup>-1</sup>			
	740	910	970	1378
Цис-1,4-ПБД	0,334	0	0,0506	0
Транс-1,4-ПБД	0	0	0,973	0,0156
1,2-ПБД	0	1,831	0,0416	0,0063
Поли-2,3-ДМБД	0,0067	0,0063	0,0016	0,3137

ДМБД (табл. 1) от их состава носит линейный характер, что свидетельствует об образовании статистических сополимеров. Экстраполяция зависимости  $T_c$  от состава в область нулевого содержания БД позволила определить  $T_c = 7-12^\circ$  чистого поли-2,3-ДМБД.

Соотношение интенсивностей полос 740, 910 и 970  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах сополимеров БД и 2,3-ДМБД разного состава указывает на то, что по мере увеличения содержания 2,3-ДМБД в сополимерах происходит изменение структуры бутадиеновых звеньев — возрастание содержания 1,4-транс- и некоторое увеличение 1,2-звеньев (табл. 1). Это аналогично влиянию электронодонорных соединений (эфиров, аминов), которые при гомополимеризации БД под влиянием  $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$  — хлоранил приводят к увеличению количества транс-звеньев [8].

Двойные связи 2,3-ДМБД вследствие индуктивного влияния метильных групп характеризуются большей электронной плотностью по сравнению с БД. Поэтому, если на конце растущей цепи (на π-аллильном центре) оказывается звено 2,3-ДМБД, то происходит снижение положительного заряда на атоме металла, что, согласно выдвинутым ранее представлениям, увеличивает вероятность координации БД одной двойной связью и приводит к увеличению количества транс-бутадиеновых звеньев [9]. Наоборот, если на конце растущей цепи находится бутадиеновое звено, то это приводит к возрастанию вероятности координации 2,3-ДМБД двумя двойными связями с последующей реализацией 1,4-цик-звеньев (табл. 1).

## Выводы

1. Показано, что при полимеризации 2,3-диметилбутадиена (2,3-ДМБД) на системе ( $\pi$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NiCl)<sub>2</sub> — хлоранил образуется кристаллический полимер с содержанием 1,4-транс-звеньев до 99%.

2. Установлено закономерное взаимное влияние 2,3-ДМБД и бутадиена на структуру формирующихся звеньев в процессе сополимеризации.

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

Поступила в редакцию  
27 VIII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ten Fu Ien, J. Polymer Sci., 35, 533, 1959.
2. И. А. Лившиц, В. И. Степанова, К. В. Нельсон, А. П. Березкина, Высокомолек. соед., А9, 2521, 1967.
3. Ten Fu Ien, J. Polymer Sci., 38, 272, 1959.
4. N. G. Gaulord, M. Stolka, V. Stepan, J. Kössler, J. Polymer Sci., C23, 317, 1968.
5. E. O. Fischer, H. Werniger, Z. Chem., 2, 174, 1962.
6. M. Honda, J. Rörl, V. Bazant, K. Prüby, Chem. listy, 51, 2259, 1957.
7. M. Finegan, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 529, 1950.
8. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б9, 784, 1967.
9. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шареев, Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов, изд-во «Наука», 1968.

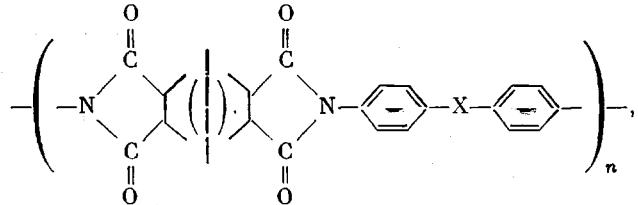
УДК 541.(64+49)

## КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Т. А. Гордина, Б. В. Котов, О. В. Колнинов,  
А. Н. Праведников

Комплексы с переносом заряда (КПЗ) полимеров, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные группировки, представляют в настоящее время интересный объект исследования в связи с установлением механизма электропроводности полимеров [1—3].

В настоящей работе методом электронной спектроскопии исследованы КПЗ ряда ароматических полиимидов общей структуры



где X = NH, NCH<sub>3</sub>, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, S, O, CH<sub>2</sub>, со следующими низкомолекулярными акцепторами электронов: *n*-хлоранилом, *o*- и *n*-броманилами, 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохиноном (ДХДЦ), 7,7',8,8'-тетрацианхинодиметаном (ТЦХМ), тетрацианэтиленом (ТЦЭ).

Полиимиды получали обычным двухстадийным методом [4, 5], при этом в качестве исходных использовали пиromеллитовый диангидрид (ПДА), диангидриды 3, 4, 3', 4'-дифенилоксидетракарбоновой (ДОДА), 3, 4, 3', 4'-дифенилсульфонетракарбоновой (ДСДА) и 3, 4, 3', 4'-бензофенонетракарбоновой (БФДА) кислот. Акцепторные добавки вводили в растворы соответствующих полiamидокислот (ПАК) в N, N-