

При изучении свойств растворимого и нерастворимого в МЭК поли- α -метилстирола были получены следующие результаты

Полимер	растворимый	неравторимый
$M \cdot 10^{-3}$	20—50	70—250
$d, g/cm^3$	1,073—1,085	1,088—1,118
T размягч., °C	175—205	215—250

Так как эти фракции сильно различаются по величинам молекулярных весов, т. е. формально четко проявляется связь растворимость (неравторимость) — молекулярный вес, то было не ясно, чем обусловлено различие свойств,— молекулярным весом или структурой. Данные, имеющиеся в литературе по этому вопросу, довольно противоречивы [3, 8].

Так как из полученных в работе результатов следует, что θ -температура не зависит от молекулярного веса полимера, то различия в значениях θ -температуры растворимой и нерастворимой фракций, видимо, обусловлены их различной стереорегулярностью. Величина θ -температуры изотактического поли- α -метилстирола, определенная расчетным путем из значений θ -температуры образцов полимера различной микроструктуры (которую определяли методом ЯМР-спектроскопии), должна находиться в пределах 45—50° [9]. Принимая это во внимание, можно предположить, что нерастворимая в МЭК фракция имеет изотактическую структуру, а растворимая — атактическую; соответствующие значения θ -температуры равны 45 и 31°.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
8 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Саканаси, Ю. Танака, J. Soc. Mater. Sci., 16, 528, 1967; РЖХим, 1968, 508.
2. J. Cowie, P. T. Torgowski, J. Macromolec. Sci., B3, 81, 1969.
3. Y. Sakurada, K. Imai, M. Masumoto, J. Polymer Sci., A1, 2407, 1963.
4. В. П. Мардыкин, К. Б. Мартынович, Вестник БГУ, серия II, 1973, № 1, 23.
5. L. Mandelkern, R. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
6. П. Адамски, Высокомолек. соед., A12, 2770, 1970.
7. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 284.
8. Y. Sakurada, K. Imai, M. Masumoto, Kobunshi Kagaku, Chem. High Polymer, 20, 429, 1963; РЖХим, 1964, 16C102.
9. J. Cowie, S. Buywater, J. Polymer Sci., 6, A-2, 499, 1968.

УДК 541.64:547(25+51)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООКТАДИЕНА-1,5 С ЦИКЛООКТЕНОМ И ЦИКЛОДОДЕЦЕНОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДИСПРОПОРЦИОНИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $Al(iso-C_4H_9)_2Cl - WCl_6$

*Л. М. Варданян, Ю. В. Коршак, М. А. Маркевич,
Н. А. Нечитайло, М. И. Тетерина, Б. А. Долгоплоск*

В последние годы было показано, что ненапряженные циклоолефины под влиянием каталитических систем на основе соединений Mo, W и некоторых других переходных металлов полимеризуются с образованием высокомолекулярных полимеров с ненасыщенностью, близкой к теоретической [1—3]. Полимеризация циклоолефинов протекает с участием двойных связей аналогично реакциям перераспределения двойных связей в

олефинах [4, 5]; и в этих реакциях принимают участие также двойные связи образующихся полимерных цепей [6, 7].

Реакция сополимеризации циклоолефинов под влиянием диспропорционирующих каталитических систем представляет существенный интерес в связи с тем, что она открывает возможность получения новых видов полимеров с необычным строением цепей.

В настоящей работе изучен процесс совместного диспропорционирования циклооктадиена-1,5 (ЦОД) с циклооктеном (ЦОК) и циклододекеном (ЦДДЦ) под влиянием каталитической системы $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{WCl}_6$.

Экспериментальная часть

Мономеры очищали от примесей, кислорода и влаги и хранили под аргоном.

Полимеризацию циклических мономеров проводили в ампулах под аргоном, загрузку компонентов реакционной смеси осуществляли в условиях, исключающих попадание влаги и кислорода. Каталитический комплекс формировали смешением бензольных растворов $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ и WCl_6 и выдерживали в течение 5 мин. перед

Таблица 1

Гомополимеризация ненасыщенных карбоциков на системе $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{WCl}_6$
(20°, бензол, Al/W = 5/1)

Мономер	[M], моль/л	Время, часы	Выход, %	Ненасыщенность, % от теоретич.	$T_{\text{ранс-}}\text{C=C, } \%$	$T_c, ^\circ\text{C}$	Т. пл., °С	[η]
Цис, цис-ЦОД-1,5	0,5	1,5	26	98 *	40	-105	—	0,75 ***
Цис-ЦОК	2	20	28	96 **	65	—	58	0,96 ****
Смесь цис-транс-ЦДДЦ	0,75	3	23	97 **	70	—	74	0,78 *****

* Определена иод-бромным методом. ** По данным ЯМР-спектров. *** 30°, в бензole.
**** 60°, в о- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. ***** 100°, в о- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Таблица 2

Некоторые свойства сополимеров ЦОД — ЦДДЦ (20°, бензол)

n ₂	Фазовое состояние (рентген)	Т. пл., °С		Т. пл., ккал/г	Степень кристалличности, %
		найдено (ДТА)	вычислено по Флори [9]		
0,32	Аморфный	—	—	—	—
0,58	Кристаллический	40	47	2,2	5
0,62	»	54	50	6,8	15
0,68	»	62	54	8,0	17
0,75	»	64	57	9,0	19
1,00	»	74	—	25,9	55

добавлением мономеров. После добавления мономеров ампулу отпаявали и помещали в термостат. Полимеры осаждали метанолом, содержащим 1% стабилизатора (неозон Д), переосаждали и сушили в вакууме при комнатной температуре. Количество транс-звеньев определяли по интенсивности полосы 970 см^{-1} ($\varepsilon_{970}=128,8 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в ИК-спектрах (UR-20) растворов полимеров в циклогексане или в таблетках с KBr известной концентрации.

Спектры ЯМР растворов образцов в о-дихлорбензоле снимали на приборах JEOL-3Н-60 и Varian-60 в интервале 20–100°. Температуру плавления определяли с помощью ДТА на деривографе Paulik – Paulik – Erdei. Навеска составляла 100 мг, скорость нагревания 1,5 град/мин.

Для определения теплот плавления полимеров в качестве эталона были использованы *n*-эйкозан и *n*-дихлорбензол.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные при гомополимеризации указанных мономеров, приведены в табл. 1.

Полимер ЦОД (полиоктадиенамер) представляет собой аморфный (температура стеклования $T_c = -105^\circ$) 1,4-полибутадиен (рис. 1, а) со смешанной структурой цепи.

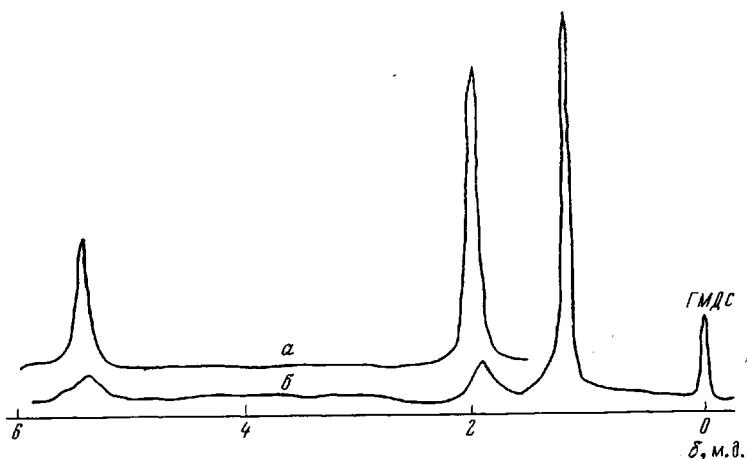
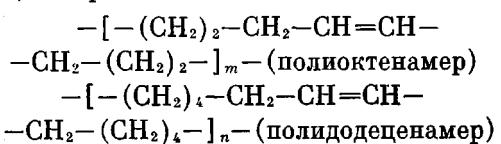


Рис. 1. Спектр ЯМР высокого разрешения (60 Мэц) полиоктадиенамира (а) и полидодеценамира (спектр полиоктенамира аналогичен этому спектру) (б) в растворах о-дихлорбензола

Гомополимеры ЦОК (полиоктенамер) и ЦДДЦ (полидодеценамер) — кристаллические полимеры с т. пл. 58 и 74° соответственно в отличие от 62 и 80° для соответствующих *транс*-полимеров [1].

Строение цепей полиоктенамира и полидодеценамира устанавливали с помощью ЯМР-спектроскопии. В спектре обоих полимеров имеются (рис. 1, б) пики с химическими сдвигами 1,20, 1,95 и 5,28 м.д. (стандарт ГМДС), относящиеся к β- и α-метиленовым протонам и винильным протонам соответственно. Соотношение площадей этих пиков указывает на то, что полимеры характеризуются следующим строением



Ненасыщенность этих полимеров, определенная из ЯМР-спектров, близка к теоретической (табл. 1). Все полученные гомополимеры характеризуются значительным содержанием *транс*-звеньев, что указывает на недостаточную стереоспецифичность действия данной системы.

Неоднородность структуры полиоктенамира и полидодеценамира, обусловленная различной конфигурацией двойных связей, приводит к некоторому понижению т.пл. этих полимеров по сравнению с *транс*-полимерами.

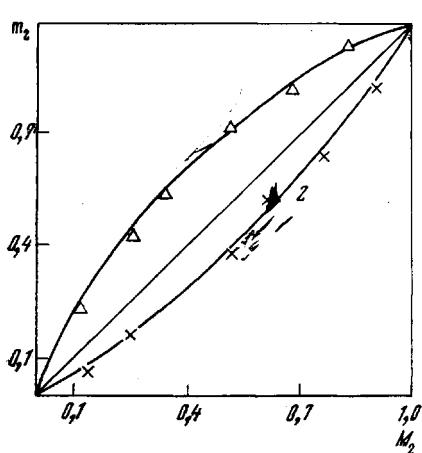


Рис. 2. Зависимость η_2 ЦОК (1) и ЦДДЦ (2) в сополимере от содержания M_2 в исходной смеси с ЦОД

Изучение процесса сополимеризации ЦОД с ЦОК и ЦДДЦ представляется весьма интересным, поскольку введение кристаллизующихся участков в полибутадиеновые цепи может оказывать существенное влияние на свойства образующихся сополимеров.

Для изучения констант сополимеризации пар ЦОД – ЦОК и ЦОД – ЦДДЦ процесс проводили при -25° в толуоле при суммарной концентрации мономеров 1 моль/л.

Обрывали процесс на степени конверсии, не превышающей 10%. Анализ состава сополимеров проводили с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (60 МГц). Состав сополимеров определяли из соотношения площадей пиков β - и α -протонов по формуле $m_2 = 2N/(A+N)$, где m_2 – мольная доля ЦОК или ЦДДЦ в сополимере, $N = S_{\beta}/S_{\alpha}$; $A = 2$ для ЦОК и 4 для ЦДДЦ.

Зависимость m_2 от концентрации мономеров в исходной смеси M_2 представлена на рис. 2*.

r_1 и r_2 , определенные по методу Файнемана – Росса [8], для пары ЦОД – ЦОК равны 0,38 и 2,38, а для пары ЦОД – ЦДДЦ 1,12 и 0,85 соответственно.

Характеризующие некоторые свойства сополимеров ЦОД и ЦДДЦ данные были получены при комнатной температуре в пределах конверсии 40–80% (табл. 2). В связи с близкими значениями r_1 и r_2 состав сополимера в данном случае мало меняется с глубиной процесса.

Таким образом, при переходе от гомополимера ЦДДЦ к его сополимерам с ЦОД по мере уменьшения m_2 наблюдается понижение т.пл. сополимеров, и в области $m_2 \approx 0,5$ и ниже сополимер полностью аморфен. Наблюдаемые расхождения в температурах плавления, найденных экспериментально и вычисленных по уравнению Флори [9], находятся в соответствии с тем, что полимеризация не доходила до конца и система не достигала равновесия.

В заключение авторы выражают благодарность А. Ю. Кошевнику за снятие спектров ЯМР.

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

Поступила в редакцию
12 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, Makromolek. Chem., **91**, 87, 1966.
2. N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 2209, 1967.
3. K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, Addition and Condensation Polymerization Processes, Washington, 1969, p. 399.
4. E. A. Zuech, W. B. Hughes, D. H. Kubicer, E. T. Kittleman, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 528, 1970.
5. E. Wasserman, D. A. Ben-Efrain, R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 3286, 1968.
6. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Ю. А. Патрушин, Д. Е. Стерензат, Докл. АН СССР, **195**, 1388, 1970.
7. F. Haas, K. Nützel, G. Pampus, D. Theisen, Rubber Chem. and Technol., **43**, 4116, 1970.
8. M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 529, 1950.
9. P. J. Flory, Principles of Polymer Chem., Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953.

* В связи с тем, что ЦОД содержит две двойные связи, участвующие в реакции, одна молекула ЦОД считалась эквимольной двум молекулам циклоолефина.