

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 4

УДК 541.64:547.315

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАДИЕНА-1,3

Т. Т. Денисова, И. А. Лившиц, Е. Р. Герштейн

Исследована катионная полимеризация *цис*- и *транс*-изомеров пентадиена-1,3. Микроструктуру полимерных цепей изучали методами ЯМР и ИК-спектроскопии и озонолиза. Показано, что независимо от природы изомера пентадиена-1,3, линейную ненасыщенность полимерных цепей составляют звенья *транс*-1,4 и 1,2-. В зависимости от общей ненасыщенности полимеров, которая составляет 65–92% от теоретич., количество звеньев *транс*-(1,2+1,4) колеблется в пределах от 45 до 80%, 1,2-звеньев – от 11 до 26%. Содержание 3,4-звеньев может достигать 6,5%.

Показано, что циклические фрагменты полимерных цепей представляют собой моноциклические циклогексановые структуры, содержащие тетразамещенную двойную связь.

Высказаны соображения об особенностях катионной полимеризации изомеров пентадиена-1,3.

При полимеризации диенов катализаторами типа кислот Льюиса и алкилалюминийгалогенидов получают, как правило, полимеры с неоднородной микроструктурой, которые наряду с линейными звеньями содержат участки цепи циклического строения. В линейных участках полимеров бутадиена и изопрена преобладают *транс*-1,4-звенья [1, 2]. Длина циклических участков в полидиенах, полученных при катионной полимеризации, зависит от природы мономера. Бутадиен, и особенно изопрен, под влиянием катализаторов с высокой катионной активностью легко полимеризуются с образованием циклополимеров [3–8], степень цикличности полициклических участков в которых очень велика [5]; в полимерах 2,3-диметилбутадиена-1,3 эти участки имеют исключительно моноциклическое строение [6, 7].

Структура полимеров пентадиена-1,3, образующихся при катионной полимеризации, не исследована. В данной работе наиболее подробно изучали стереоспецифичность катионной полимеризации *транс*- и *цис*-изомеров пентадиена-1,3 (ТП и ЦП соответственно) под влиянием катализаторов на основе аллюминийалкилгалогенидов, часто применяемых в качестве компонентов катализаторов Циглера – Натта.

Результаты и их обсуждение

Полимеризация ТП и ЦП в среде *n*-гексана и бензола под влиянием всех исследованных катализаторов протекает только в присутствии воды. При концентрациях AlBr_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, указанных в табл. 1, наличие в реакционном объеме 0,001 вес. % H_2O уже достаточно для количественной полимеризации ТП и ЦП при -70° . Высокие скорости полимеризации ТП и ЦП под влиянием SnCl_4 , TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ наблюдаются при мольном соотношении H_2O /кислота Льюиса не менее 0,5. В хлористом метилене при -70° процесс протекает значительно быстрее, чем в толуоле. В табл. 1 приведены данные по микроструктуре линейносоединенных мономерных звеньев полимеров ТП и ЦП. Содержание структур, указанное в таблице,

Таблица 1

Полимеризация изомеров пентадиена-1,3 в *n*-гексане при 20°
(Общий объем 30 мл, концентрация мономера 1,30—1,70 моль/л)

| Катализатор | Катализатор, ммоль | H ₂ O : катализатор | Время, часы | Глубина превращения, % | Гель, % | [η], дж/с | Ненасыщенность, % от теоретич. | Линейные звенья, % | | |
|---|--------------------|--------------------------------|-------------|------------------------|---------|-----------|--------------------------------|--------------------|-----------|------|
| | | | | | | | | транс-(1,4 + 1,2) | транс-1,2 | 3,4- |
| Транс-изомер | | | | | | | | | | |
| SnCl ₄ | 0,38 | 1,00 | 200,0 | 60 | 12 | 0,07 | 79,0 | 65,7 | 18,6 | 0 |
| TiCl ₄ * | 0,53 | 0,65 | 0,5 | 90 | 0 | 0,16 | 89,0 | 67,5 | 21,0 | 0 |
| AlBr ₃ | 0,18 | 0,05 | 0,5 | 80 | 0 | 0,23 | 78,5 | 57,5 | 17,0 | 0 |
| Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl * | 0,83 | 0,96 | 0,35 | 100 | 0 | 0,15 | 92,6 | 73,5 | 18,0 | 0 |
| Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl ₂ | 0,79 | 0,004 | 2,5 | 75 | 0 | 0,25 | 83,5 | 72,0 | 21,0 | 0 |
| То же | 0,79 | 0,10 | 0,5 | 90 | 0 | 0,20 | 76,0 | 58,0 | 18,6 | 0 |
| » ** | 0,79 | 0,010 | 2,0 | 85 | 0 | 0,30 | 91,6 | 86,0 | 25,6 | 0 |
| Дис-изомер | | | | | | | | | | |
| SnCl ₄ | 0,38 | 1,00 | 200 | 45 | 15 | 0,10 | 85,0 | 72,0 | 19,5 | 0 |
| TiCl ₄ * | 0,53 | 0,70 | 1 | 60 | 16 | 0,14 | 78,5 | 45,0 | 21,2 | 0 |
| AlBr ₃ | 0,18 | 0,05 | 1 | 40 | 2 | 0,20 | 81,0 | 62,0 | 10,5 | 4,5 |
| Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl | 0,85 | 1,00 | 1 | 65 | 0 | 0,18 | 82,5 | 60,5 | 13,5 | 2,5 |
| Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl ₂ | 0,79 | 0,006 | 7 | 45 | 0 | 0,36 | 75,8 | 50,5 | 16,5 | 4,0 |
| То же | 0,79 | 0,006 | 9 | 100 | 90 | — | — | — | — | — |
| » » | 0,79 | 0,10 | 0,15 | 30 | 15 | 0,75 | 60,5 | 54,0 | 12,5 | 3,0 |
| » » ** | 0,80 | 0,10 | 2 | 35 | 0 | 0,32 | 80,5 | 65,5 | 15,6 | 5,5 |

* В полимерах найдены чистые звенья. ** Температура полимеризации —70°.

пересчитано на ненасыщенность. Полимеры ЦП, приготовленные в *n*-гексане, обладают в большинстве случаев пониженной ненасыщенностью и меньшим содержанием пропенильных 1,2-звеньев, чем полимеры ТП, и в отличие от последних содержат винильные 3,4-звенья.

В процессе полимеризации ЦП очень легко образуется гель. Так, например, с помощью Al(C₂H₅)₂Cl₂ полностью растворимые полимеры ЦП можно приготовить, останавливая полимеризацию на низкой глубине превращения и лишь в том случае, если содержание воды в реакционном объеме не превышает 0,01 вес.%. Полимеры ТП в этих же условиях становятся нерастворимыми только после завершения полимеризации и длительного хранения раствора в присутствии катализатора.

Можно полагать, что повышенная склонность ЦП к образованию нерастворимых полимеров является следствием его более низкой по сравнению с ТП реакционной способности.

Метильная группа в молекуле ЦП создает стерические затруднения для внедрения мономера по ионным активным центрам, так что ЦП не всегда способен полимеризоваться на тех же катализаторах, что и ТП [8—10].

Как показано ниже, в растворимых полимерах ТП и ЦП степень цикличности циклических звеньев одинакова. Поэтому можно предположить, что нерастворимые полимеры ЦП являются спиральными и образуются при межмолекулярном взаимодействии полимерных цепей в процессе полимеризации или благодаря взаимодействию катализатора с двойными связями готового полимера. При полимеризации ТП и ЦП в более полярном растворителе (бензоле) нерастворимые полимеры в принятых нами условиях не образуются, что, вероятно, связано с увеличением скорости роста и уменьшением возможности протекания вторичных процессов.

Другим фактором, уменьшающим возможность межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей при полимеризации в растворе в бензоле,

является наличие конкурирующей реакции полимерной цепи с растворителем [11, 12]. Содержание фенильных групп в этих полипентадиенах, определенное методом ЯМР, увеличивается с ростом катионной активности $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ и достигает в полимерах ЦП пяти — семи групп в расчете на 100 мономерных звеньев цепи.

В полимерах пентадиена-1,3, за небольшим исключением, линейные звенья с *цис*-конфигурацией не обнаружены. Поэтому вся линейная ненасыщенность в полимерах равна содержанию звеньев *транс*-(1,4+1,2), определенных методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения 970 см^{-1} .

Таблица 2

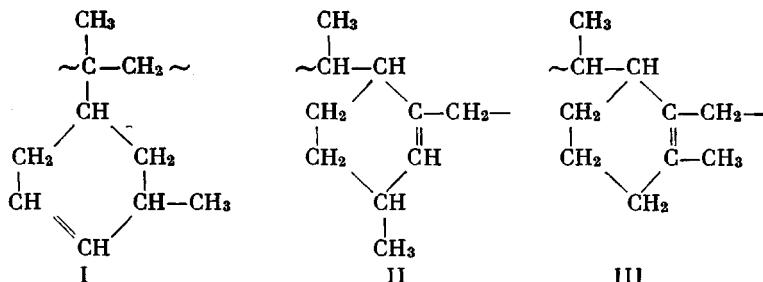
Полимеризация изомеров пентадиена-1,3 в бензole при 20°
(Общий объем 30 мл, концентрация мономеров 1,30, концентрация катализаторов 0,016 моль/л)

| Катализатор | H_2O : катализатор | Время, мин. | Глубина превращения, % | $[\eta]$, dl/g | Ненасыщенность, % от теоретич. | Линейные звенья, % | | |
|--|------------------------------------|-------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------|------|
| | | | | | | <i>транс</i> -(1,4 + 1,2) | <i>транс</i> -1,2 | 3,4- |
| <i>Транс</i> -изомер | | | | | | | | |
| $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ | 0,5 | 30 | 95 | 0,09 | 80 | 68 | 21 | 0 |
| $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ | 0,015 | 180 | 80 | 0,07 | 78,5 | 60 | 22,6 | 0 |
| То же | 2,0 | 15 | 75 | 0,07 | 76,7 | 62,5 | 13 | 5 |
| » » * | 0,01 | 240 | 95 | 0,06 | 92 | 80,5 | 26 | 0 |
| » » ** | 0,02 | 30 | 80 | 0,32 | 83,5 | 60,0 | 19,8 | 0 |
| AlCl_3 | 0,02 | 60 | 90 | 0,07 | 76 | 56 | 16 | 0 |
| <i>Цис</i> -изомер | | | | | | | | |
| $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ | 0,5 | 15 | 40 | 0,06 | 81 | 61,5 | 15,5 | 2 |
| $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ | 0,02 | 90 | 47 | 0,09 | 75 | 60 | 23 | 3 |
| То же | 2,0 | 60 | 60 | 0,03 | 76 | 61 | 14 | 4 |
| » » * | 0,02 | 480 | 42 | 0,04 | 81,5 | 56 | 19,5 | 0 |
| » » ** | 0,01 | 30 | 30 | 0,1 | 83,7 | 66 | 13,3 | 6,5 |

* Полимеризация в толуоле при -70° . ** Полимеризация в хлористом метилене при -70° .

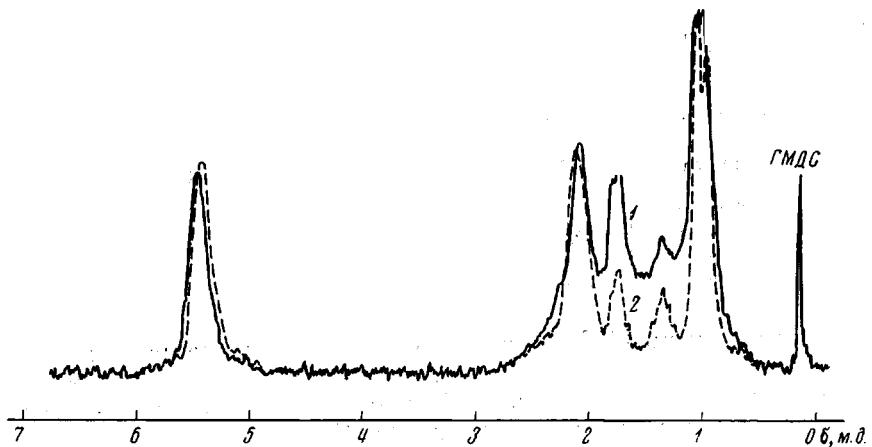
В этом случае содержание циклической ненасыщенности равняется разности между общей ненасыщенностью, определенной с помощью ICl , и количеством *транс*-звеньев.

Из данных, приведенных в табл. 1, 2, по формуле $n = (100 - c_0) / (c_0 - c_1)$, где c_0 — общая, а c_1 — линейная ненасыщенность, легко рассчитать степень цикличности n циклических участков цепи [13]. Для большинства полимеров эта величина лежит в пределах 0,7—1,6. Поэтому можно полагать, что эти участки цепи состоят, главным образом, из моноциклических звеньев, например типа I—III



Структуры I и II отвечают наиболее вероятным способам образования циклических звеньев в процессе полимеризации, однако их преобладают

щая роль в микроструктуре не согласуется с анализом ИК-спектров полимеров. В ИК-спектрах полипентадиенов, полученных под влиянием катионных катализаторов, не содержится полос валентных колебаний ди- и тризамещенной циклической двойной связи при 750–780 [14] и 815–820 cm^{-1} [15] соответственно; по ИК-спектрам не представляется возможным определить с достаточной точностью количество *цис*-звеньев, а следовательно, и точную линейную ненасыщенность полипентадиенов, когда в них содержатся эти звенья. Все это побудило нас рассмотреть вопрос о степени цикличности и природе двойной связи в циклических звеньях на основе ЯМР-спектров. ЯМР-спектры полипентадиенов, приготовленных



Спектры ЯМР растворов полипентадиенов с ненасыщенностью 75 (1) и 96% (2)

под влиянием использованных в работе катализаторов, по количеству и положению резонансных пиков не отличаются от ЯМР-спектров других полипентадиенов, описанных в литературе [16, 17], с той лишь разницей, что в ЯМР-спектрах полипентадиенов с пониженной ненасыщенностью резонансные пики в области химических сдвигов $\delta=0,8\text{--}2,0$ м.д. оказываются на «метиленовом возвышении», величина которого тем больше, чем ниже ненасыщенность полимера, что значительно снижает возможность определения микроструктуры весовым способом. В нашем случае исследование микроструктуры полипентадиенов с низкой ненасыщенностью стало возможным благодаря тому, что содержание 1,2-звеньев может быть точно определено методом озонолиза. Из рисунка видно, как сказывается уменьшение ненасыщенности полипентадиенов в результате образования циклических звеньев на расположение резонансных пиков в области $\delta=0,8\text{--}2,0$ м.д., однако в спектре нет пиков протонов циклических двойных связей.

При вычислении микроструктуры полимеров на основе ЯМР-спектров были составлены уравнения, позволяющие вычислить n в полимерах, содержащих циклы с различной степенью замещения циклической двойной связи. Анализ уравнений показал, что решение их возможно лишь в том случае, если допустить, что циклические звенья в полимерной цепи имеют преимущественно тетразамещенную циклическую двойную связь, т. е. обладают структурой III. Как показали исследования циклополимеров бутадиена [18], наличие такой связи в полипентадиенах вполне возможно.

В табл. 3 приведены значения степени цикличности для ряда полимеров, вычисленные по спектрам ЯМР, которые подтверждают, что в исследованных условиях катионной полимеризации изомеров пентадиена-1,3 образуются преимущественно циклические звенья, обладающие моноциклическим строением. Ненасыщенности полимеров, определенные методами

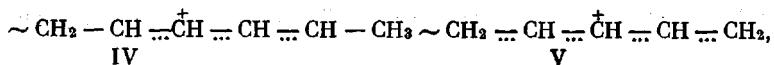
ЯМР и ICI, в большинстве случаев близки. Полученные результаты свидетельствуют об отличиях в поведении пентадиена-1,3 от бутадиена и изопрена. Прежде всего обращает на себя внимание сравнительная легкость получения полностью растворимых полимеров с высокой ненасыщенностью.

Таблица 3

Сравнение различных методов определения микроструктуры полипентадиенов
(Катализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$)

| Растворитель | Ненасыщенность, % от теоретич. | | Звенья (1,4 + 1,2), % | | Степень цикличности ЯМР |
|--------------|--------------------------------|------|-----------------------|------|-------------------------|
| | ICI | ЯМР | ИК-спектроскопия | ЯМР | |
| н-Гексан | 79,1 | 81,9 | 58 | 63,8 | 0,91 |
| » | 78,5 | 73,2 | 52 | 57,0 | 0,94 |
| Толуол | 92,1 | 93,1 | 79 | 86,0 | 0,88 |
| Бензол | 80,2 | 77,8 | 59 | 60,5 | 1,02 |
| » | 77,5 | 73,7 | 47 | 47,5 | 0,90 |
| » | 63,5 | 61,0 | 32 | 36,5 | 0,96 |

Кеннеди и Сквир [19] при изучении влияния диенов на катионную полимеризацию изобутилена показали, что в результате сополимеризации или переноса цепи на пентадиен-1,3 растущий конец цепи приобретает структуру высокостабильных карбкатионов IV или V



вследствие чего полимеризация изобутилена в присутствии пентадиена-1,3 особенно сильно тормозится.

При катионной полимеризации самого пентадиена-1,3 образование растущих карбкатионов со структурой IV и V также является предпочтительным, учитывая полярный характер молекулы мономера и стерическое влияние метильной группы.

Увеличение стабильности растущего карбкатиона, вероятно, является причиной уменьшения роли процессов спивания и циклизации в ходе катионной полимеризации пентадиена-1,3.

Экспериментальная часть

ТП и ЦП с содержанием основного продукта не менее 99,8 мол. % выделяли ректификацией на лабораторной колонке фракций, обогащенных соответствующим мономером.

Бензол криоскопический и н-гексан х.ч. обрабатывали концентрированной H_2SO_4 , отмывали раствором щелочи и водой. При необходимости растворители сушили CaCl_2 , CaH_2 и переконденсацией над бутиллитием в вакууме. Воду дозировали в виде вычисленных объемов влажных растворителей. Бензол и н-гексан насыщали водой кипячением в противотоке аргона и хранили в сосудах Шленка в атмосфере аргона. Содержание воды во влажных растворителях определяли кондуктометрическим способом [20]. TiCl_4 и SnCl_4 марки ч.д.а. очищали перегонкой в вакууме. Использовали AlBr_3 марки ч.

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ синтезировали реакцией между порошком Al и хлористым этилом [21] и очищали перегонкой.

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ получали из Al-сесквихлорида и AlCl_3 [22] и трижды перекристаллизовывали из собственного расплава.

Опыты проводили в стеклянных двухкамерных ампулах, снабженных тонкой перегородкой и бойком. В большее отделение ампулы, прогретое в вакууме 10^{-4} torr, переконденсировали высущенные и очищенные над бутиллитием мономеры и часть растворителя. В это же отделение ампулы в противотоке аргона подавали из сосуда

Шленка рассчитанное количество влажного растворителя. Ампулы затем вновь вакуумировали и запаивали. Катализатор под вакуумом подавали в другое отделение ампулы, которое также отпаивали от прибора.

Полимеризация начиналась после термостатирования, разбивания бойком перегородки и перемешивания реагентов. Полимеризацию прекращали путем выливания полимерного раствора в охлажденный спирт, содержащий 1% KOH. Полимеры сушили в вакууме при 40°.

Характеристическую вязкость определяли в бензole в вискозиметре типа Уббе-лоде при 25±0,1°. Ненасыщенность находили с помощью ICl по Кольтоффу [23]. Пропенильные 1,2-звенья определяли методом озонолиза [24].

Содержание звеньев *транс*-(1,4+1,2), а также винильных звеньев находили ИК-спектроскопией на приборе Хильгер Н-800 с призмой NaCl, в растворе CCl_4 .

ИК-спектры пленок полимеров, нанесенных на пластинку из NaCl, записывали на спектрометре UR-40. ЯМР-спектры записаны на спектрометре JNM-3H-60 на частоте 60 Mc^{-1} при 25°. Полимеры готовили в виде 5%-ных растворов в CCl_4 . В качестве внутреннего стандарта использовали тексаметилдисилоксан. Определение содержания структурных звеньев методом ЯМР производили на основе интенсивности резонансных сигналов [25]. Площади пиков определяли весовым методом.

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

Поступила в редакцию
16 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. S. Richardson, J. Polymer Sci., 13, 325, 1954.
2. T. E. Ferington, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 31, 25, 1958.
3. Б. А. Долгоплоск, Г. Р. Белоносская, И. И. Болдырева, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, И. М. Розиноер, Ж. Д. Чернова, J. Polymer Sci., 53, 203, 1961.
4. N. G. Gaylord, I. Kössler, M. Störlka, J. Vodehnal, J. Polymer Sci., A2, 3969, 1964.
5. N. G. Gaylord, B. Matyska, K. Mach, J. Vodehnal, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2493, 1966.
6. N. G. Gaylord, I. Kössler, J. Polymer Sci., C16, 3097, 1968.
7. N. G. Gaylord, M. Störlka, V. Štěpan, I. Kössler, J. Polymer Sci., C23, 317, 1968.
8. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. fis. mat. e natur., 31, 189, 1961.
9. L. Porri, A. Carbonaro, F. Ciampelli, Makromolek. Chem., 61, 90, 1963.
10. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Докл. АН СССР, 155, 1101, 1964.
11. P. H. Plesh, J. Chem. Soc., 1953, 1653, 1659, 1662.
12. F. G. Endres, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2201, 1951; 78, 1969, 1956.
13. I. Kössler, J. Vodehnal, M. Störlka, J. Kalal, E. Hartlova, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
14. Г. М. Черненко, Т. И. Бевза, Ю. В. Коршак, С. И. Бейлин, М. П. Тетерина, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., B13, 288, 1972.
15. A. Carbonaro, A. Greco, Chimica e industrie, 48, 363, 1966.
16. F. Schue, J. P. Dole-Robbe, Bull. Soc. chim. France, 5, 975, 1963.
17. F. Ciampelli, M. P. Lachi, M. Tachi Venturi, L. Porri, Europ. Polymer J., 3, 353, 1967.
18. N. Kawabata, J. Furukawa, J. Polymer Sci., B5, 1025, 1967.
19. J. P. Kennedy, R. G. Squires, J. Macromolec. Sci., A1, 5, 861, 1967.
20. Анализ продуктов производства синтетических каучуков, под ред. И. В. Гармонова, «Химия», 1964, стр. 314.
21. K. Ziegler, H. Martin, Makromolek. Chem., 18/19, 186, 1956.
22. К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов третьей группы, вып. 4, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 85.
23. T. S. Lee, J. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 166, 1948.
24. А. И. Якубчик, В. К. Смирнова, Ж. прикл. химии, 35, 159, 405, 1962.
25. Hung Y. Chen, Analyt. Chem., 34, 1134, 1962.