УДК 541.64 : 547 (25 + 51)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДИСПРОПОРЦИОНИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $AlC_2H_5Cl_2$ — $WCl_4[OCH(CH_2Cl)_2]_2$

В. М. Кутейников, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск

В настоящее время в ряде работ [1—4] подробно изучена гомополимеризация различных циклоолефинов под влиянием вольфрам- и молибденсодержащих каталитических систем. Существенный интерес представляет вопрос об относительной реакционной способности циклоолефинов в процессах сополимеризации и свойствах образующихся сополимеров.

В данной работе исследован процесс сополимеризации циклооктадиена-1,5 (ЦОД-1,5) с циклопентеном (ЦП), циклододецена (ЦД) с ЦП и циклооктеном (ЦО). Сополимеризацию проводили в присутствии каталитической системы $AlC_2H_5Cl_2$ — WCl_4 $[OCH(CH_2Cl)_2]_2$, предложенной в работе [5].

Циклопентен, *цис-цис*-циклооктадиен-1,5, *цис*-циклооктен и циклододецен с содержанием 50% *цис*- и 50% *транс*-звеньев очищали 40%-ным раствором NaOH, сушили прокаленным $CaCl_2$ и Al_2O_3 и перегоняли над натрием. Отбирали фракции ЦП с т. кип. 42—43°; ЦОД-1,5 с т. кип. 149—150°, ЦО с т. кип. 146—149° и ЦД с т. кип. 49—51° (при 1 *тор*). Мономеры конденсировали с гидрида кальция в вакууме (10^{-3} *тор*) и хранили под аргоном в сосудах Шленка.

WCl_6 марки ч. очищали от оксихлоридов вольфрама возгонкой при 220° в токе аргона. К бензольному раствору WCl_6 добавляли расчетное количество эпихлоргидрина. Концентрацию раствора устанавливали аргентометрическим титрованием [6].

$Al(C_4H_9\text{-}изо)_2Cl$ и $AlC_2H_5Cl_2$ перегоняли в вакууме 1 *тор* и использовали их бензольные растворы. Концентрацию определяли трилонометрическим титрованием [7]. Эпихлоргидрин сушили прокаленной $CaCl_2$ и перегоняли над Al_2O_3 (т. кип. 116°). Бензол очищали от непредельных соединений концентрированной H_2SO_4, сушили прокаленной Al_2O_3 и перегоняли над натрием в сосуд Шленка. Сополимеризацию циклоолефинов проводили в ампулах под аргоном в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха в реакционную смесь. Каталитический комплекс формировали смешением бензольных растворов $WCl_4[OCH(CH_2Cl)_2]_2$ и $AlC_2H_5Cl_2$ при 20° и выдерживали в течение 5 мин. перед добавлением смеси мономеров. Ампулы термостатировали при 25°. Реакцию обрывали добавкой небольшого количества метанола. Сополимеры осаждали метанолом, содержащим стабилизатор (неозон Д), и сушили в вакууме при комнатной температуре.

ЯРМ-спектры сополимеров снимали в CCl_4 на приборе «Varian T-60» при 30°. В качестве эталона использовали гексаметилдисилоксан (ГМДС).

Гомополимеры циклоолефинов были получены в присутствии диспропорционирующей системы $Al(C_4H_9\text{-}изо)_2Cl$ — WCl_6, мольном соотношении мономер : W = 500 : 1 и Al : W = 5 : 1. Структуру гомополимеров ЦП, ЦОД-1,5, ЦО и ЦД определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов снимали на приборе UR-20 в пленках из бензольного раствора. Количество *транс*-C=C-связей определяли по интенсивности полосы 970 $см^{-1}$.

Характеристическую вязкость [η] гомо- и сополимеров измеряли в толуоле при 25°; температуру стеклования T_c полимеров определяли на приборе Марея.

Сополимеризацию ЦОД-1,5 с ЦП, ЦД с ЦП и ЦО проводили в бензоле при 25°, суммарной концентрации сомономеров 2,0 *моль/л*, соотношении $[M_1] + [M_2]$: W = 500 : 1 и Al : W = 5 : 1.

Анализ состава сополимеров проводили при степени конверсии сомономеров, не превышающей 10%, методом ЯРМ-спектроскопии высокого разрешения (60 *Мгц*) (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что для сополимера ЦОД-1,5 с ЦП (спектр *1*) характерны пики с химическими сдвигами δ, равными 1,42, 2,05 и 5,38 м. д., для сополимера ЦД с ЦП (спектр *2*) — 1,29, 1,96 и 5,30 м. д., для сополимера ЦД с ЦО (спектр *3*) — 1,30, 1,98 и 5,31 м. д., относящиеся к β-, α-метиленовым протонам и протонам при C=C-связи соответственно. Состав сополимеров рассчитывали из соотношения площадей пиков β- и α-протонов

по формулам

$$m_1 = \frac{2S_\beta/S_\alpha - 1}{7} \text{ для сополимера ЦД}(M_1) \text{ с ЦП}(M_2)$$

$$m_1 = \frac{S_\beta}{2S_\alpha} = 1 \text{ для сополимера ЦД}(M_1) \text{ с ЦО}(M_2)$$

$$m_2 = \frac{4S_\beta}{S_\alpha + 2S_\beta} \text{ для сополимера ЦОД-1,5 } (M_1) \text{ с ЦП}(M_2),$$

где m_1 и m_2 — мольные доли ЦД и ЦП в сополимере соответственно.

На рис. 2 представлены зависимости содержания m_2 в сополимерах от содержания M_2 в мономерной смеси.

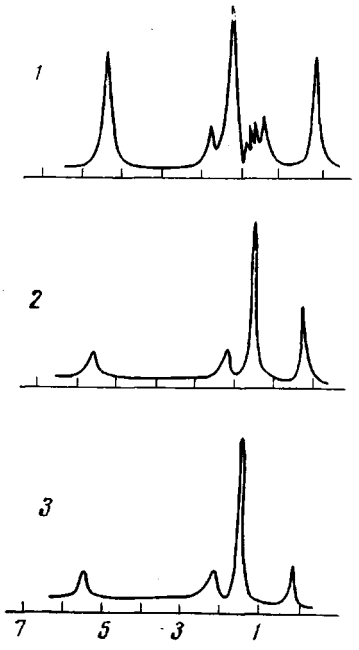


Рис. 1. ПМР-спектры (60 *Мгц*) сополимеров циклооктадиена-1,5 (*1*), и циклододецена с циклопентеном (*2*) и циклододецена с циклооктеном (*3*)

Кривая *1* (рис. 2, *а*) характеризует относительную реакционную способность ЦОД-1,5 и ЦП при допущении, что 1 моль циклического диена эквивалентен 2 молям циклоолефина; кривая *2* — при условии, что 1 моль ЦОД-1,5 эквивалентен 1 молю циклоолефина.

Относительные реакционные способности мономеров при сополимеризации r_1 и r_2, определенные методом Файнемана — Росса [8], для пары ЦОД-1,5 — ЦП оказались равными: $r_1 = 0{,}29$ и $r_2 = 1{,}15$ (кривая *1*) и $r_1 = 0{,}63$ и $r_2 = 0{,}65$ (кривая *2*). Для пар сомономеров ЦД — ЦП и ЦД — ЦО были получены значения $r_1 = 0{,}49$, $r_2 = 0{,}40$ и $r_1 = 0{,}61$, $r_2 = 1{,}40$ соответственно.

В работе [9] определены относительные активности ЦОД-1,5 (M_1) при сополимеризации с ЦО (M_2) и ЦД (M_2) также при допущении, что 1 моль ЦОД-1,5 эквивалентен 2 молям циклоолефина. Для пары ЦОД-1,5 — ЦО $r_1 = 0{,}38$ и $r_2 = 2{,}38$, для пары ЦОД-1,5 — ЦД $r_1 = 1{,}12$ и $r_2 = 0{,}85$.

Полученные в настоящей работе значения относительных активностей позволяют расположить циклические олефины по их активности в реакциях сополимеризации в следующий ряд: ЦО > ЦП > ЦОД-1,5 > ЦД.

Для пар сомономеров ЦОД-1,5 — ЦП и ЦД — ЦП значения r_1 и r_2 близки и меньше единицы. Известно, что при полимеризации циклоолефинов осуществляется равновесие полимер — циклические олигомеры, обусловленное реакцией растущего конца цепи с двойными связями собственной макромолекулы. В случае карбеновых активных центров реакция протекает по следующей схеме [10]:

$$\sim CH{=}CH \overset{a}{\sim} CH : MeX_n \rightleftarrows \sim CH : MeX_n + \underset{a}{\overset{CH=CH}{|____|}}$$

Особенностью полимеризации циклопентена является существование равновесия полимер — мономер [11]. Естественно, что это равновесие должно сдвигаться в сторону полимера при увеличении содержания чужих звеньев в цепи полипентенамера. Поэтому значения r_1 и r_2, отражающие истинную реакционную способность сомономеров, характерны для смесей с низким содержанием ЦП. Для смесей, обогащенных ЦП, наблюдается снижение относительной реакционной способности ЦП (рис. 2, *а*, кривая *2* и 2, *б*).

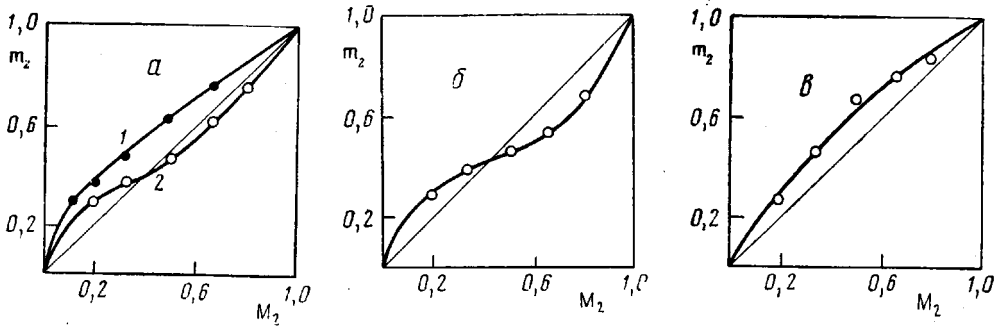


Рис. 2. Зависимость содержания циклопентена (m_2) в сополимерах с циклооктадиеном-1,5 (*а*) и циклододеценом (*б*) и циклооктена (m_2) в сополимерах с циклододеценом (*в*) от их содержания в исходной смеси (M_2)

В таблице приведены условия полимеризации и некоторые свойства полученных гомо- и сополимеров.

При сополимеризации циклоолефинов под влиянием диспропорционирующей системы $AlC_2H_5Cl_2$ — WCl_4 $[OCH(CH_2Cl)_2]_2$ уже на начальных стадиях процесса при степени конверсии сомономеров, не превышающей 8%, образуются высокомолекулярные сополимеры, что вытекает из цепного характера процессов их полимеризации [12, 13].

Некоторые свойства гомо- и сополимеров циклоолефинов

Мономер		*c*, *моль/л*	Время полимеризации, мин,	Выход, %	[η], *дл/г*	T_c, °C	Структура, %	
M_1	M_2						*цис-*	*транс-*
ЦОД-1,5	—	1,0	10	52	1,80	—105	70	30
—	ЦП	2,7	60	17	1,52	—96	22	78
ЦД	—	0,5	60	61	0,70	—86	25	75
—	ЦОК	2,3	60	13	2,12	—82	20	80
ЦОД-1,5	ЦП	2,0	5	8	1,18	—98 *	—	—
ЦД	ЦП	2,0	30	7	1,26	—88 **	—	—
ЦД	ЦОК	2,0	30	7	1,47	—84 ***	—	—

* T_c определена для содержания $m_2 = 0{,}46$; ** 0,45 и *** 0,67.

T_c некоторых аморфных сополимеров циклоолефинов, приведенные в таблице, лежат в области между T_c соответствующих гомополимеров.

В заключение авторы выражают благодарность А. Ю. Кошевнику и Г. Б. Бондаренко за снятие ЯМР- и ИК-спектров.

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

Поступила в редакцию
17 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti*, Angew. Chemie, *76*, 765, 1964.
2. *G. Natta, G. Dall'Asta, J. W. Bassi, G. Carella*, Makromolek. Chem., *91*, 87, 1966.
3. *N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy*, J. Polymer Sci., *5*, *A-1*, 2209, 1967.
4. *L. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott*, J. Amer. Chem. Soc., *90*, 4133, 1968.
5. *P. Günther, F. Haas, G. Marwede, K. Nutzel, W. Oberkirch, G. Pampus, N. Schön, J. Witte*, Angew. Makromolek. Chem., *14*, 87, 1970.
6. *И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер*, Объемный анализ, т. 2, Госхимиздат, 1952, стр. 310.
7. *Р. Пришибил*, Комплексоны в химическом анализе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 546.
8. *M. Fineman, S. D. Ross*, J. Polymer Sci., *5*, 259, 1950.

9. *Л. М. Варданян, Ю. В. Коршак, М. А. Маркевич, Н. А. Нечитайло, М. П. Тетерина, Б. А. Долгоплоск*, Высокомолек. соед., *Б16*, 24, 1974.
10. *B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, T. G. Golenko, Yu. V. Korshak, E. I. Tinyakova*, Europ. Polymer J. *10*, 901, 1974.
11. *E. A. Ofstead, N. Calderon*, Makromolek. Chem., *154*, 21, 1972.
12. *Ю. В. Коршак, Л. М. Варданян, Б. А. Долгоплоск*, Докл. АН СССР, *208*, 1138, 1973.
13. *Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова*, Докл. АН СССР, *202*, 871, 1972.

УДК 541.64 : 547.1'128

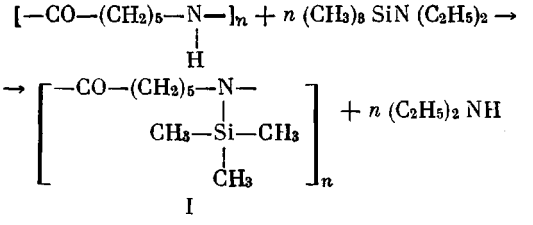
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕАМИНИРОВАНИЯ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТАМА ДИЭТИЛАМИНОСИЛАНАМИ

К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Д. Ш. Ахобадзе, Л. М. Хананашвили

В литературе имеется мало сведений о поли-ε-капролактаме, содержащем органосилильные группы [1, 2].

В настоящей работе исследована реакция переаминирования поли-ε-капролактама (ПКА) органоаминосиланами с целью получения модифицированного кремнийсодержащего полиамида.

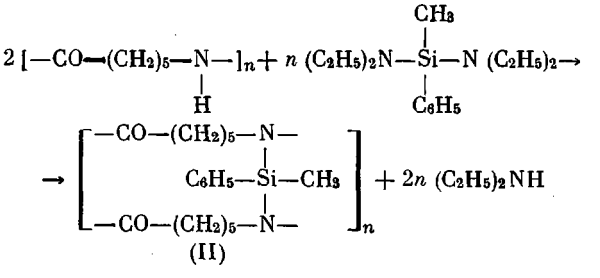
Переаминирование ПКА диэтиламинотриметилсиланом проводили при 100° и соотношении аминосилан : ПКА = 1 : 1 (*моль/осново-моль*). Реакция протекает с выделением диэтиламина и образуется силилированный ПКА



I

Количество выделившегося в ходе реакции диэтиламина составило 95% (рис. 1, кривая *1*).

Реакция *бис*-(диэтиламино)метилфенилсилана с ПКА протекает с выделением диэтиламина и образованием сшитого полимера



(II)

Реакцию в этом случае проводили при мольном соотношении ПКА : аминосилан = 2 : 1 (*осново-моль/моль*) и температуре 120°. Количество выделившегося в ходе реакции диэтиламина закономерно возрастает во времени и за 1 час достигает 80% (рис. 1, кривая *2*). Полученные полимеры экстрагировали в бензоле и сушили 3 часа при 100° и остаточном давлении 1 *тор*. Состав и строение модифицированных ПКА было установлено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.