

С—Н в фенильном радикале) практически не меняется, но исчезают полосы поглощения при 2850 и 2790 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи С—Н метильного радикала [4].

Полимер I. В трехгорлую колбу одновременно и соразмерно при постоянном перемешивании вводили 5,12 г (0,02 моля) хромхлорацетилацетонатдихлорида и 6,52 г (0,02 моля) динатриевой соли полиметилсиликсандиола в виде 10%-ных растворов в смеси абсолютированных ТГФ и бензола (1 : 1). Осадок хлорида натрия отделяли фильтрованием. Из раствора пятикратным объемом сухого петролейного эфира было выделено 9,66 г полимера I (92%).

Полимер II. Аналогично из 5,12 г (0,02 моля) $\text{Cr}(\text{AcAcCl})\text{Cl}_2$ и 12,0 г (0,02 моля) $\text{NaO}[\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{O}]_{3,5}\text{Na}$ получено 13,9 г полимера II (93%).

ИК-спектры полимеров и их фракций снимали на приборе UR-20 в бромиде калия в одинаковых условиях. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи при скорости нагревания 10 $\text{град}/\text{мин}$. Гель-хроматографический анализ проводили на колонке длиной 100 мм и диаметром 15 мм . Гель — сополимер ПС с 4% дивинилбензола, элюент — ТГФ, скорость элюирования 1 $\text{мл}/\text{мин}$, $V_0=20 \text{ мл}$. Калибровку проводили набором кремнийорганических мономеров и полимеров с известными молекулярными массами по методу [8]. Хромхлорацетилацетонатдихлорид получали по методу [2]; температура возгонки 65 $\text{град}/3 \text{ гор}$. Полиорганилсиликсандиолы натрия получали по известной методике [3].

Гидролитическую устойчивость полимеров изучали в гомогенной системе по методике [5]. Хром определяли фотоколориметрически [9].

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
20 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Шапкин, В. Т. Быков, С. А. Шахрай, Тезисы докладов IV Международного симпозиума по химии кремнийорганических соединений, НИИТЭХим, т. 2, 1975, стр. 297.
2. Н. П. Шапкин, Н. А. Щеголихина, Т. С. Елисеева, В. Т. Быков, Ж. общ. химии, 46, 1975, 1191.
3. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Изв. АН СССР, серия неорган. материалы, 1966, 1441.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Т. П. Авилова, А. В. Угленко, Г. Я. Золотарь, Н. П. Шапкин, В. И. Бессонова, В. П. Маринин, В. Я. Шапкина, Сб. Физико-химические методы исследования солей, минералов, сплавов, Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1972, стр. 165.
6. А. Г. Кузнецова, В. И. Иванова, С. А. Голубцов, Пласт. массы, 1968, № 2, 41.
7. Э. З. Аснович, К. А. Андрианов, М. А. Голубенко, А. В. Ляхова, Тезисы докладов совещания «Новые кремнеорганические соединения», НИИТЭХим, 1966, стр. 33.
8. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Т. Н. Сунеканц, Высокомолек. соед., А12, 20, 1970.
9. Е. Сендел, Колориметрические методы определения следов металлов, «Мир», 1964, стр. 832.

УДК 541.64:547 (315.2+256.2)

ВЛИЯНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАФТЕНАТА НИКЕЛЯ И АЛКИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДОВ

*Родионова Т. А., Туров Б. С., Шилова Г. Н.,
Устасчиков Б. Ф.*

Влияние электронодонорных добавок на процесс полимеризации бутадиена в присутствии кобальтовой катализитической системы и π -аллильных комплексов никеля изучено достаточно подробно [1–3]. В обоих случаях действие соединений электронодонорного характера проявляется в снижении скорости процесса полимеризации и соответствующем уменьшении содержания 1,4-циклических звеньев в полимерной цепи [1–3].

В последние годы практическое применение для синтеза *цис*-полибутадиена получили системы на основе растворимых в углеводородах солей никеля и алюминийорганических соединений. Использование никелевых систем, содержащих в своем составе алкилалюминийхлориды, позволяет синтезировать низкомолекулярные полимеры бутадиена с преимущественным содержанием *цис*-звеньев [4]. В качестве добавок для модификации таких систем в некоторых работах [4, 5] предложено применять соединения, обладающие электронодонорными свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей действия электронодонорных добавок и выяснению их роли в процессе полимеризации бутадиена под влиянием системы нафтенат никеля — алкилалюминийхлориды.

Использованные в настоящей работе толуол, бутадиен (99,5 вес.%) и эфиры очищали и сушили согласно методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями. Исходный нафтенат никеля синтезировали из нафтената калия и хлористого никеля [6]. Дизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ), этилалюминийесквихлорид (ЭАСХ), триизобутилалюминий (ТИБА) и изобутилалюминийдихлорид (ИБАДХ) — технические продукты перед использованием очищали разгонкой под вакуумом.

Полимеризацию бутадиена изучали ампульным методом. Процесс проводили при 20° в толуоле в течение 20 час. Формирование катализитического комплекса осуществляли в присутствии мономера, первым вводили раствор алюминийорганического соединения в толуоле, затем раствор соли никеля и последним — раствор электронодонорной добавки.

Полимер выделяли осаждением метиловым спиртом, содержащим неозон Д, с последующей сушкой под вакуумом при комнатной температуре или отгонкой растворителя из раствора полимера с предварительным введением метанола, содержащего антиоксидант.

Микроструктуру полибутадиена анализировали методом ИК-спектроскопии. Спектры снимали на двухлучевом приборе UR-20. Количественную оценку микроструктуры проводили по полосам поглощения 912 и 967 см^{-1} . Характеристическую вязкость полученного полимера определяли в толуоле при 25°.

Изучение влияния электронодонорных добавок на процесс полимеризации бутадиена в присутствии системы нафтенат никеля — ДИБАХ проводили на примере простых эфиров различной основности: диэтилового эфира, анизола и дифенилового эфира.

В связи с тем что полимеризация бутадиена под действием катализатора на основе никелевой соли и диалкилалюминийхлорида протекает только в присутствии небольших добавок воды [7] или других активирующих добавок [8], процесс осуществляли при введении в систему воды в количествах до 5 мол.% к ДИБАХ.

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации диэтилового эфира выход полимера падает, причем тем быстрее, чем меньше концентрация воды в системе. В отличие от кобальтовой системы [1, 2], введение в которую электронодонорных добавок вызывает одновременно со снижением выхода полимера непрерывное уменьшение его молекулярной массы, в рассматриваемом случае закономерность изменения $[\eta]$ оказывается иной (рис. 1).

При увеличении концентрации диэтилового эфира до 10 мол.% к ДИБАХ молекулярная масса полимера в зависимости от содержания воды остается практически неизменной или несколько снижается, а затем резко возрастает.

В присутствии добавок диэтилового эфира наблюдается увеличение содержания 1,4-*цис*-звеньев в полимерной цепи (с 80 до 89–92% при повышении концентрации эфира от 0 до 25 мол.% к ДИБАХ) при соответствующем уменьшении количества 1,4-*транс*-звеньев.

Во всех случаях полибутадиен характеризуется высокой ненасыщенностью, равной 95–97% от теоретич.

Увеличение содержания воды ведет к некоторой стабилизации системы. Представленные данные показывают, что повышение концентрации воды с 1,2 до 4,9 мол.% к ДИБАХ расширяет интервал концентраций диэтилового эфира, в котором сохраняется высокий выход полимера (от 5 до 15 мол.% к ДИБАХ).

Результаты исследования процесса полимеризации в присутствии более слабых электронодонорных добавок — анизола и дифенилового эфира — приведены в табл. 1. Характер действия анизола на выход полимера и его свойства остается таким же, как и диэтилового эфира.

Из табл. 1 видно, что дифениловый эфир в пределах изученных концентраций незначительно снижает скорость полимеризации и оказывает весьма слабое влияние на микроструктуру и молекулярную массу полимера.

Как следует из представленных данных, эффективность действия электронодонорных добавок понижается в ряду: диэтиловый эфир > анизол > дифениловый эфир, что соответствует уменьшению электронодонорной

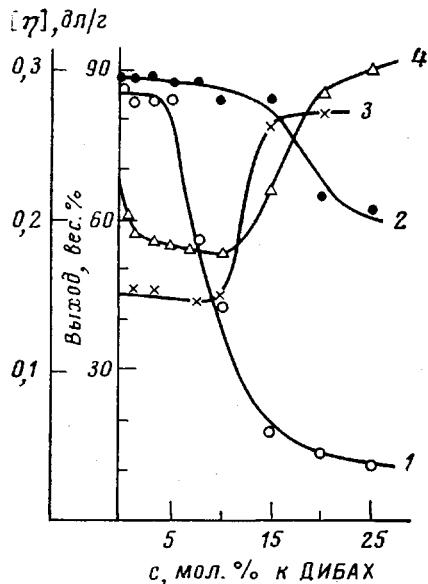


Рис. 1. Влияние концентрации диэтилового эфира c на выход полимера за 20 час при 20° (1, 2) и $[\eta]$ при 25° (3, 4); $[C_4H_6] = 2,98$ моль/л; [ДИБАХ] = 0,61, [нафтенат никеля] = $6,75 \cdot 10^{-3}$ мол.% к бутадиену; $[H_2O] = 1,2$ (1, 3) и 4,9 (2, 4) мол.% к ДИБАХ; растворитель — толуол

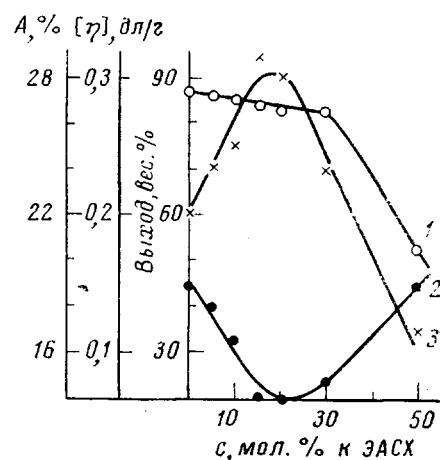


Рис. 2. Влияние концентрации диэтилового эфира c на выход полимера за 20 час при 20° (1), $[\eta]$ при 25° (2) и содержание 1,4-транс-звеньев в полимерной цепи A (3). $[C_4H_6] = 2,28$ моль/л; [ЭАСХ] = 0,25; [нафтенат никеля] = 0,034 мол.% к бутадиену

способности соединений в этом ряду за счет сопряжения неподеленной пары электронов кислорода в анизоле и дифениловом эфире с π -электронами двойной связи фенильного кольца.

Полученные результаты позволяют считать, что действие электронодонорных добавок на процесс полимеризации бутадиена под влиянием никелевой системы, так же как и в присутствии кобальтовых катализаторов, связано с изменением степени окисления переходного металла в комплексе. При этом в соответствии с предложенной ранее схемой [1, 9] предполагается следующий механизм реакций, протекающих в системе. Введение электронодонорных добавок сдвигает равновесие



в сторону триалкилалюминия за счет их комплексообразования с наиболее сильной кислотой Льюиса — алкилалюминийдихлоридом и повышает тем самым восстановительные свойства системы. Увеличение дозировки электронодонорного соединения вызывает появление в системе избытка триалкилалюминия и способствует необратимому разрушению активных центров

Таблица 1

Полимеризация бутадиена в присутствии анизола и дифенилового эфира
 $[\text{C}_6\text{H}_5] = 2,98 \text{ моль/л}$; $[\text{ДИБАХ}] = 0,61$, $[\text{нафтенат никеля}] = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ мол. \% к бутадиену}$

Добавка	$[\text{H}_2\text{O}]$, мол. % к ДИБАХ	[Добавка], мол. % к ДИБАХ	Выход поли- мера за 20 час., вес. %	$[\eta]_{25^\circ}$ в толуоле, д.л/г	Содержание звеньев в поли- мерной цепи, %		
					1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
Анизол	1,2	0	78,4	0,136	77	21	2
		5	77,7	0,131	79	18	3
		10	64,2	0,132	82	15	3
		15	48,2	0,152	83	13	4
		25	30,3	0,162	85	12	3
		35	17,3	0,192	84	12	4
		50	13,0	0,196	84	12	4
Дифенило- вый эфир	3,9	0	89,4	0,196	79	20	1
		5	89,2	0,170	79	19	2
		10	88,6	0,156	78	20	2
		15	87,6	0,149	78	20	2
		25	87,5	0,143	80	18	2
		35	89,2	0,159	78	20	2
		50	87,2	0,208	79	19	2

в результате глубокого восстановления никеля. Это подтверждается визуально потемнением растворов при увеличении концентрации эфиров в системе.

Таким образом, падение выхода полимера, рост его молекулярной массы и изменение микроструктуры с увеличением дозировки эфиров обусловлены уменьшением концентрации активных центров в системе. Подобные явления наблюдаются при снижении концентрации нафтената никеля [7].

Весьма примечательен тот факт, что действие триалкилалюминия на процесс полимеризации оказывается аналогичным действию электронодонорных соединений. Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют об идентичном характере изменения выхода полимера, его молекулярной массы и микроструктуры в присутствии ТИБА и исследованных эфиров.

Таблица 2

Влияние добавок ТИБА и ИБАДХ на процесс полимеризации бутадиена
под действием системы нафтенат никеля – ДИБАХ
 $[\text{C}_6\text{H}_5] = 2,28 \text{ моль/л}$; $[\text{нафтенат никеля}] = 0,023 \text{ мол. \% к бутадиену}$;
 $[\text{H}_2\text{O}] = 1 \text{ мол. \% к } [\text{Al}]$

Добавка	Концентрация, мол. % к бутадиену		[Добавка], мол. % к ДИБАХ	Выход полимера за 20 час., вес. %	$[\eta]_{25^\circ}$ в толуоле, д.л/г	Содержание звеньев в по- лимерной цепи, %		
	ДИБАХ	добавка				1,4-цис	1,4-транс	1,2-
ТИБА	0,450	—	—	77,7	0,089	72	26	2
	0,438	0,012	2,7	75,5	0,102	72	26	2
	0,405	0,045	11,1	69,2	0,103	75	24	1
	0,360	0,090	25,0	61,2	0,113	75	24	1
	0,338	0,112	33,1	21,6	0,198	82	12	3
	0,315	0,135	42,8	12,6	0,218	86	10	4
ИБАДХ	0,441	0,009	2,0	84,6	0,084	71	28	1
	0,428	0,022	5,1	84,2	—	72	27	1
	0,405	0,045	10,1	85,0	0,083	72	27	1
	0,382	0,068	15,2	81,8	0,093	74	25	1
	0,338	0,118	33,1	86,8	—	75	24	1
	0,292	0,158	54,2	89,8	0,123	—	—	—
	0,222	0,222	100	89,8	0,166	77	22	1

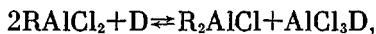
Как было показано в работе [10], система нафтенат никеля — ЭАСХ отличается высокой активностью в отсутствие специально введенных активирующих добавок.

Из рис. 2 видно, что при полимеризации бутадиена с использованием этой системы диэтиловый эфир до концентрации 30 мол. % к ЭАСХ практически не оказывает влияния на выход полимера. Вместе с тем в этом интервале концентраций электронодонорной добавки наблюдается непрерывное уменьшение молекулярной массы полимера. Дальнейшее увеличение концентрации эфира в системе приводит к снижению выхода полимера при одновременном росте его молекулярной массы.

В изменении соотношения *цикло*- и *транс*-звеньев в цепи и молекулярной массы полимера проявляется вполне определенная симбатность.

Объяснение наблюдавшихся эффектов может быть дано на основе тех же подходов, которые были приняты при рассмотрении механизма действия электронодонорных добавок в процессе полимеризации под влиянием катализитической системы, содержащей в качестве второго компонента ДИБАХ.

Как известно, ЭАСХ представляет собой эквимольную смесь диэтиалюминийхлорида и этилалюминийдихлорида. Электронодонорная добавка в первую очередь взаимодействует с этилалюминийдихлоридом, вызывая его диспропорционирование. Как показано в работе Натта с сотр. [11], максимальная степень диспропорционирования этилалюминийдихлорида наблюдается при его мольном отношении к диэтиловому эфиру 1,0 : 0,5, что соответствует схеме



где D — донор электронов (диэтиловый эфир). В связи с этим становится понятным, почему минимальная молекулярная масса полимера и максимальное содержание 1,4-*транс*-звеньев наблюдаются при концентрации диэтилового эфира ~20 мол. % к ЭАСХ. Исходя из представленной схемы, концентрация электронодонорной добавки, при которой возможен полный переход к системе нафтенат никеля — диалкилалюминиймонохлорид, должна составлять 25 мол. % к алкилалюминийсесквихлориду. При увеличении концентрации диэтилового эфира до этого значения стабильность системы несколько падает вследствие уменьшения содержания алкилалюминийдихлорида, который, как и вода, может выступать в качестве активирующей добавки при полимеризации бутадиена в присутствии системы нафтенат никеля — ДИБАХ (табл. 2). Повышение концентрации диэтилового эфира более 30 мол. % к ЭАСХ приводит к тем же эффектам, которые наблюдались для системы нафтенат никеля — ДИБАХ (табл. 1) в присутствии диэтилового эфира.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
24 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, «Наука», 1968, стр. 159.
2. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, С. И. Костина, Л. П. Кастрорский, Докл. АН ССР, 155, 874, 1964.
3. Е. А. Мушкина, Т. К. Выдр이나, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б9, 784, 1967.
4. B. Schleimer, H. Weber, Angew. Makromolek. Chem., 16/17, 253, 1971.
5. Пат. США 3329734, 1967.
6. А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955, стр. 184.
7. Б. С. Туров, Г. Н. Крейцберг, Т. А. Родионова, Б. Ф. Уставщикова, Химическая технология, Сб. научн. трудов ЯПИ, серия Каучук и резина, Ярославль, 1974, № 1, стр. 6.
8. Б. С. Туров, Т. А. Родионова, Г. Н. Шилова, В. А. Ефимов, Б. Ф. Уставщикова, Высокомолек. соед., А19, 1807, 1977.

9. Б. С. Туров. Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1966.
 10. Т. А. Родионова, Б. С. Туров, Г. Н. Шилова, Б. Ф. Уставщиков, Химическая технология, Сб. научн. трудов ЯПИ, серия Каучук и резина, Ярославль, 1974, № 2, стр. 101.
 11. G. Natta, A. Zambelli, J. Pasquon, Angew. Makromolek. Chem., 70, 206, 1964.
-

УДК 541 (64+14) : 547.39

ФОТОСОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ХЛОРФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА С ДИМЕТАКРИЛАТОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*Андреева И. В., Котон М. М., Артемьева В. Н.,
Кукаркина Н. В.*

При фотоинициировании в возбужденной молекуле мономера происходит синглет-триплетный переход, обусловливающий распад молекулы на радикалы [1]. Сопряжение связей винильной и карбонильной групп ($C=C-C=O$), имеющиеся в эфирах акриловой кислоты, должно способствовать переходу синглетно-возбужденной молекулы в триплетное состояние [2]. Известно [3], что при фотосополимеризации диакрилаты имеют гораздо большую активность, чем монаакрилаты. На основании этого можно было предположить, что при фотоинициировании сополимеризации диметакрилата этиленгликоля (ДМАЭГ) с *n*-хлорфенилметакрилатом (ХФМА) возможно образование взаимопроникающих систем (ВПС) методом двухстадийной полимеризации сомономеров [4]. Наряду с этим существуют указания на то, что введение хлора облегчает возможность синглет-триплетного перехода [2]. Таким образом, в рассматриваемой нами паре сомономеров активность монометакрилатного сомономера может быть частично повышена.

С целью выяснения возможности полимеризации указанных мономеров методом ВПС в настоящем сообщении изучалась их сополимеризация при облучении светом как в присутствии перекиси бензоила (ПБ), так и без нее.

Как было показано нами ранее [5], данная мономерная смесь (ХФМА – ДМАЭГ) при радикальной полимеризации в присутствии ПБ образует азеотроп и имеет константы сополимеризации, близкие к единице, т. е. получение полимеров методом ВПС в изученных условиях на данной паре сомономеров невозможно.

Для полимеризации использовали пиrexковые ампулы, процесс заполнения которых проводили так же, как описано в предыдущей работе [5]. Облучение проводили светом ртутной лампы ПРК-2 с длиной волны 300–330 нм (4,13–3,76 эв) на расстоянии 0,5 м от лампы. Соотношения сомономеров варьировали от 0 до 100%. Глубина конверсии для расчета констант сополимеризации не превышала 3–5%. В случаях применения ПБ последняя была взята в количестве 0,5 мол.% по отношению к количеству сомономеров. Чистоту сомономеров проверяли хроматографически.

Следует сказать, что несмотря на наличие хлора в монометакрилатном сомономере, активность его при фотоинициировании остается значительно ниже диметакрилатного сомономера, что подтверждается данными рис. 1, из которого видно, что с увеличением доли диметакрилатного сомономера в смеси скорость полимеризации увеличивается. Интересно, что скорость полимеризации практически одинакова в присутствии ПБ и без нее. Следовательно, ПБ в данных условиях не является сенсибилизатором, и радикалы, образующиеся при фотоинициировании, должны отличаться по своей природе от радикалов, образующихся при термической полимериза-