

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**  
*Краткие сообщения*

*Том (Б) XXII*

*1980*

*№ 4*

УДК 541.64:547.592

**АКТИВИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ФЕНОКСИЛЬНЫХ И ПИПЕРИДИНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ЦИКЛОПЕНТЕНА И ЦИКЛООКТЕНА С РАСКРЫТИЕМ КОЛЬЦА**

*Денисова Т. Т., Полетаева И. А., Бузина Н. А.,  
 Коржер В. А., Бабицкий Б. Д.*

Процесс полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца в среде органического растворителя под влиянием систем, содержащих  $WCl_6$  и алюминийорганическое соединение, отличается повышенным расходом катализатора и невоспроизводимостью результатов. Однако стабильность и активность этих систем возрастает при модификации их сокаталитическими количествами добавок спиртов, фенолов, эпоксидов, гидроперекисей.

Таблица 1  
 Полимеризация циклопентена в присутствии стабильных радикалов

Стабильный радикал	Длительность полимеризации, час	Глубина превращения, %	Содержание звеньев $\text{транс}-\text{C}=\text{C}$ , %	[η], д.л./г
—	4	3,5	80	Не определялась
I *	4	18	69	9,1
I	2	24	78	2,8
II	4	40	72	6,7
III	4	51	79	10,1
IV	2	48	74	8,8
V	2	72	66	8,2
VI *	2	38	72	5,2
VI	2	68	68	9,2
VII	3	35	72	14,5
VIII	2	65	74	12,3
IX	4	45	82	8,2
X	0,5	72	68	7,6
XI	1	76	76	7,1
XII	2	74	84	6,4

\* Соответствующие фенолы.

Примечание. Условия полимеризации: температура 0°, содержание циклопентена 0,147 моля, толуола — 45 м.л.;  $WCl_6$  : ТИБА :  $RO^{\bullet}$  = 1 : 3 : 1 (моля);  $[WCl_6] = 0,0016 M$ . Порядок смешения компонентов катализатора: раствор циклопентена,  $WCl_6$ ,  $RO^{\bullet}$ , ТИБА.

сей [1–6]. Механизм активирования комплексных катализаторов полимеризации циклоолефинов не изучен.

В настоящей работе на примере полимеризации циклопентена на системе  $WCl_6$  – Al (*изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>*)<sub>3</sub> (ТИБА) и циклооктена на системе  $WCl_6$  – Al (*изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>*)<sub>2</sub>Cl (ДИБАХ) показано, что стабильные феноксильные и пиперидиноксильные радикалы представляют собой новый тип активирующих добавок. В работе использовали феноксильные радикалы, получаемые окислением 2,4,6-три-*трит*-бутилфенола (I), 4-метил-2,6-ди-*трит*-бутилфе-

нола (II), 4-метоксиметил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (III), 4-оксиметил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (IV), 4-метил-2-*трет*-бутил-6-(1'-метилбензил)фенола (V), 4-метил-2,6-ди-*изо*-борнилфенола (VI), бис-2-окси-5-метил-3-*трет*-бутилфенилметана (VII), бис-4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилметана (VIII) и 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензилсульфида (IX). В табл. 1 и 2 представлены условия полимеризации и некоторые характеристики полимеров.

Феноксильные радикалы I–IX оказывают ускоряющее влияние на полимеризацию и значительно превосходят в этом отношении соответствующие им пространственно-затрудненные фенолы. В табл. 1 показано увеличение глубины превращения циклопентена при переходе к феноксилам V

Таблица 2  
Полимеризация циклооктена в присутствии стабильных радикалов

Стабильный радикал	Длительность полимеризации, час	Глубина превращения, %	Содержание звеньев <i>транс</i> -C=C, %	$[\eta]$ , дж/г
I *	1	5,5	82	1,8
I	1	38	58	2,9
I	1	88	72	4,8
II *	1	45	61	5,1
II	0,5	67	62	6,9
III	0,25	78	62	5,6
IV *	1'	68	65	3,2
IV	0,5	72	58	3,7
V	0,15	60	52	5,7
VII *	1	30	74	1,6
VII	0,08	77	48	4,8
VIII	0,5	82	68	6,6
X	1	85	71	2,5
XI	1	92	84	2,6

\* Соответствующие фенолы. Концентрация  $WCl_6$  0,0015 М.

Примечание. Условия полимеризации: температура 18°, содержание циклооктена — 0,091 моля, толуола — 50 мл;  $WCl_6$  :  $RO^\bullet$  = 1 : 4 : 1 (моля),  $[WCl_6]$  = 0,00073 М. Порядок смешения компонентов катализатора: раствор циклооктена,  $WCl_6$ ,  $RO^\bullet$ , ДИБАХ.

и VI, в которых орто-заместители обладают наибольшим экранирующим влиянием по отношению к парамагнитному центру. Судя по всему, эффективность активирования в данном случае определяется относительной плотностью неспаренного электрона на радикальном центре феноксила.

При полимеризации циклооктена высокой активностью обладают все феноксины (табл. 2), в том числе феноксины VIII и IX с высокой степенью делокализации электронной плотности [7].

Приведенные результаты хорошо согласуются с поведением радикалов 2,2,6,6-тетра-метилпиперидин-4-оксила (X) и 4-окси-2,2,6,6-тетра-метилпиперидин-1-оксила (XI) и 4-оксо-2,2,6,6-тетра-метилпиперидин-1-оксила (XII), в которых неспаренный электрон почти полностью локализован на фрагменте  $>N-O$  [7]. Эти радикалы оказались наиболее активными из всех изученных, причем результат полимеризации, как и следовало ожидать, не зависит от наличия карбонильной и оксигруппы в радикалах XI и XII (табл. 1 и 2).

При исследовании влияния температуры полимеризации на выход полиалкенамеров в случае применения радикалов X–XII было установлено, что максимальная глубина превращения циклопентена в диапазоне температур 0–30° достигается при введении стабильного радикала в раствор  $WCl_6$  в присутствии циклоолефина с последующим добавлением алюминий-алкила (рис. 1, кривая 1). При более низких температурах полимеризации для получения высокоактивного катализатора в раствор циклопентена

первым вводится алюминийорганическое соединение, затем стабильный радикал и последним —  $\text{WCl}_6$  (рис. 1, кривая 2).

Необходимо отметить, что система  $\text{WCl}_6 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , активированная радикалами X—XII, способна к формированию полипентенамеров с высоким содержанием как *цис*-, так и *транс*-звеньев в зависимости от температуры полимеризации (рис. 2). При замене  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  на  $\text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub> *цис*-стереоспецифичность катализатора в сравнимых условиях понижается. Подобная температурная зависимость микроструктуры полипентенамера наблюдалась ранее при активировании аналогичного катализатора перекисью бензоила [8].

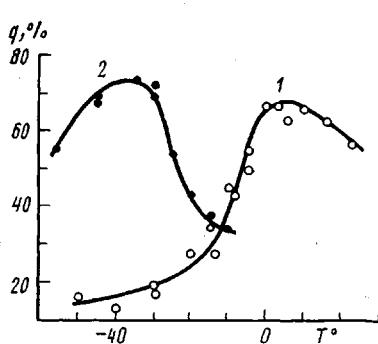


Рис. 1

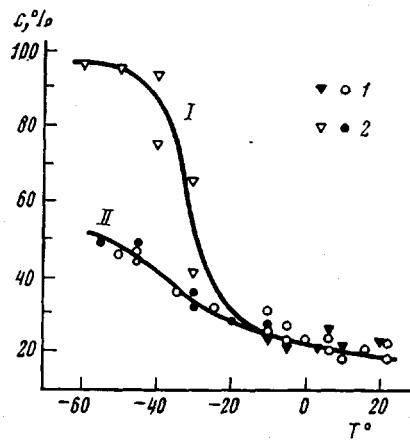


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины превращения цикlopентена  $q$  от температуры полимеризации и способа приготовления катализатора

Здесь и на рис. 2 порядок смещения компонентов катализатора следующий: 1 — раствор цикlopентена,  $\text{WCl}_6$ , радикал XI, ТИВА; 2 — раствор цикlopентена, ТИВА, радикал XI,  $\text{WCl}_6$ . Длительность полимеризации 1 час

Рис. 2. Зависимость микроструктуры полипентенамеров от температуры полимеризации ( $c$  — содержание звеньев *цис*- $\text{C}=\text{C}$ ). I —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , II —  $\text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>

Состав и строение каталитических комплексов, образующихся при взаимодействии  $\text{WCl}_6$  с алюминийалкилами, в настоящее время практически не изучены. Активирующее влияние соединений различных классов на полимеризацию циклоолефинов может объясняться двумя причинами: увеличением общего числа активных центров и изменением состава координационной сферы в комплексе вольфрама и электронной плотности у центрального атома.

Приведенные в настоящей работе экспериментальные результаты, а также опубликованные литературные данные пока не позволяют решить эту альтернативу.

Полимеризацию проводили в стеклянных колбах в атмосфере аргона. Толуол, цикlopентен и циклооктен очищали и сушили общепринятыми способами.  $\text{WCl}_6$  марки ч. применяли без специальной очистки.  $\text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub> и  $\text{Al}$  (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>Cl перегоняли в вакууме. Феноксильные радикалы готовили путем окисления соответствующих фенолов щелочным раствором феррицианида калия [9]. Пиперидиноксильные радикалы получали по методикам [10], очищали возгонкой в вакууме. Характеристическую вязкость определяли в бензоле при 25°. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «Specord-IR» («Carl Zeiss», Jena) по полосам поглощения 970 (звеня *транс*- $\text{C}=\text{C}$ ) и 3000  $\text{cm}^{-1}$  (звеня *цис*- $\text{C}=\text{C}$ ).

Научно-исследовательский институт  
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
5 IX 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Dall'Asta, Makromolek. Chem., 154, 1, 1972.
2. W. Graulich, W. Swodenk, D. Theisen, Hydrocarbon Proc. 51, 71, 1972.
3. P. Günther, F. Haas, G. Marwede, K. Nützel, W. Oberkirch, G. Pampus, N. Schön, J. Witte; Angew. Makromolek. Chem., 14, 87, 1970.
4. В. А. Ходжемиров, В. А. Евдокимова, В. М. Чередниченко, Высокомолек. соед., A18, 509, 1976.
5. G. Dall'Asta, Rubber Chem. Technol., 47, 511, 1974.
6. R. Streck, Chemiker-Ztg, 99, 397, 1975.
7. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
8. R. J. Minchak, H. Tucker, Polymer Preprints, 13, 885, 1972.
9. E. Müller, K. Ley, W. Kudisch, Chem. Ber., 87, 1605, 1954.
10. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970.

УДК 541.64:539(2+199)

## УЧЕТ АНИЗОТРОПИИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ В ПЛОСКОСТИ СЕЧЕНИЯ ВОЛОКНА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СРЕДНЕМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

*Верховец А. П.*

Для изучения ориентации полимеров в последнее время наряду с другими методами все более широко используется акустический метод [1–3], который позволяет исследовать не только ориентацию, но и надмолекулярную организацию аморфных участков ориентированных кристаллизующихся полимеров [4, 5].

Однако выбор уравнения и использование тех или иных величин при количественном определении среднемолекулярной ориентации полимера вызывает целый ряд методических проблем, которые отмечались различными авторами [1, 3].

Рассматривая упрощенные модели строения одноосноориентированного полимера (рис. 1) (угловая модель, модель Фрезера и ортогональная модель), описываемые общей функцией  $F(\theta, \beta)$ , используют единую функцию

$$\text{Германса } F = \frac{\overline{3 \cos^2 \theta - 1}}{2}, \text{ т. е. принимают, что } F \text{ не зависит от } \beta \text{ [6]. Все}$$

это сводит объемную модель к плоскостной.

Согласно полученной модели, в работах [1, 3] независимыми методами были получены одинаковые уравнения, связывающие модули упругости и ориентацию

$$\frac{1}{E} = \frac{\overline{\cos^2 \theta}}{E_{\parallel}} + \frac{1 - \overline{\cos^2 \theta}}{E_{\perp}}, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль упругости в образце;  $E_{\parallel}$  и  $E_{\perp}$  – модули упругости в гипотетическом образце, где все молекулы расположены параллельно или перпендикулярно направлению распространения звуковой волны соответственно.

В работе [4] предлагается использовать в качестве  $E_{\parallel}$  теоретический модуль макромолекулы  $E_t$  или равный ему продольный модуль кристаллита, а в качестве  $E_{\perp}$  – расчетное значение

$$(E_{\perp})_n = \frac{2E_t E_n}{3E_t - E_n} \quad (2)$$

Определение  $E_n$  требует строгого соблюдения ряда методических ограничений. Во-первых, необходима уверенность, что испытуемый образец,