

УДК 541.64:547.313.4

КАТИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА С ХЛОРНОРБОРНЕНОМ

*Санголов Ю. А., Нелькенбаум Ю. Я., Хуснутдинов Р. И.,
Джемилев У. М., Минскер К. С.*

При сополимеризации изобутилена с хлорнорборненом в присутствии кислот Льюиса образуются полимеры, в которых блоки полизобутилена разделены отдельными молекулами хлорнорборнена. Гидролизом гомо- и сополимеров хлорнорборнена получены полимеры, содержащие ОН-группы, способные к взаимодействию с динозианатами. Сополимеры обладают повышенной по сравнению с гомополимерами термической стабильностью и адгезионной прочностью.

Вопросы сополимеризации изобутилена с моно- и диолефинами освещены в ряде монографий [1–3]. Интерес к этой проблеме обусловлен возможностью модификации свойств полизобутилена. Заслуживают внимания сополимеры изобутилена с мономерами, содержащими реакционноспособные функциональные группы, в частности галогены.

Цель работы — изучение процессов катионной полимеризации 5-хлорбицикло-(2,2,1)гептена-2 (хлорнорборнена) и сополимеризации его с изобутиленом в присутствии катализаторов $C_2H_5AlCl_2$ и $HCl \cdot 2AlCl_3 \cdot 3C_6H_5CH_3$, а также осуществление некоторых полимераналогичных превращений синтезированных продуктов.

Порядок проведения сополимеризации и методы анализа полимерных продуктов описаны в работе [4]. Растворители очищали согласно методике работы [5]. Хлорнорборнен $C_7H_{14}Cl$ и хлорнорборнац $C_7H_{14}Cl$ синтезировали по методике работы [6]. Гомополихлорнорборнен экстрагировали из продукта сополимеризации ацетоном. Состав сополимера рассчитывали из результатов элементного анализа. ГПХ образцов полимеров снимали на приборе ХЖ-1302, растворитель — $CNCl_3$. Использовали 5 колонок с размерами пор $350 \pm 5 \cdot 10^8 \text{ \AA}$. Вероятности присоединения очередной молекулы изобутилена (M_1) — P_{11} , P_{21} и хлорнорборнена (M_2) — P_{22} , P_{12} к растущей полимерной цепи рассчитывали по формулам [3]

$$P_{11} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]}, \quad P_{12} = \frac{[M_2]}{r_1[M_1] + [M_2]}$$

$$P_{21} = \frac{[M_1]}{[M_1] + r_2[M_2]}, \quad P_{22} = \frac{r_2[M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

где $[M]$ — концентрация соответствующего мономера в исходной смеси в мол.%. Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли по методу Файнемана — Росса и методу переиндексации [3]. ТГА-испытания полимеров проводили на Q -дивергографе фирмы МОМ (ВНР). Адгезионную прочность сополимеров при нормальном отрыве (образцы в виде грибков) определяли на универсальной испытательной машине FU-1000E (ГДР).

Гидролиз гомо- и сополимеров хлорнорборнена проводили согласно методике работы [7] нагреванием 10 мл раствора полимера в гептане (0,13 г/мл) с 14 мл водного раствора $AgNO_3$ (0,036 г/мл) в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч. После отделения водного слоя и фильтрования осадка $AgCl$ раствор полимера в гептане сушили над $CaCl_2$, а затем удаляли гептан вакуумированием. Использовали также методику работы [8], в соответствии с которой к супензии 3 г мелконарезанного Li в 15 мл гептана добавили при кипении 15 мл раствора полихлорнорборнена в гептане (0,19 г/мл). Через 4 ч охлаждали реакционный раствор до комнатной температуры и после фильтрования через раствор 1 ч пропускали ток воздуха. Затем при перемешивании обрабатывали раствор водой. Гептан из высущенного над $CaCl_2$ раствора удаляли вакуумированием.

Реакцию гидролизованного водным раствором AgNO_3 образца сополимера, содержащего 3 мол.% хлорнорборнена, с дифенилметандиизоцианатом проводили в среде толуола. С этой целью к 10 мл раствора сополимера (0,12 г/мл), содержащего $5.21 \cdot 10^{-4}$ г-моль ОН-группы, в толуоле в колбе с обратным холодильником добавляли 0,065 г дизоцианата (мольное соотношение ОН и NCO-групп 2:1) и нагревали раствор до кипения. После охлаждения до комнатной температуры, отделения непрореагированного изоцианата путем центрифугирования и удаления растворителя получается 1 г полимера светло-желтого цвета.

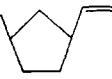
Хлорнорборнен подобно норборнену (бицикло-(2,2,1)гептену) и некоторым его производным [1, 9, 10] легко полимеризуется в присутствии катализаторов кислотного типа с образованием низкомолекулярных продуктов (табл. 1).

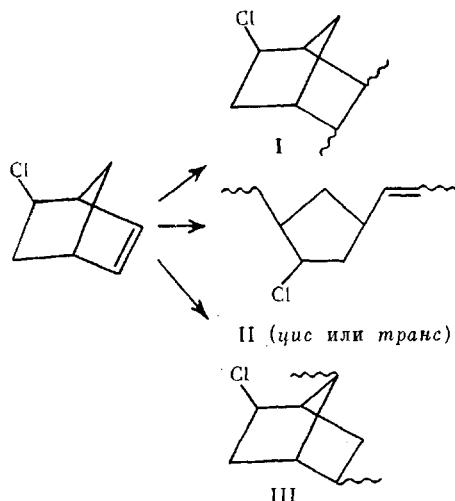
Таблица 1

Характеристика продуктов гомополимеризации хлорнорборнена на различных катализаторах *

Растворитель	Катализатор (концентрация, моль/л)	Выход полимера, кг $\cdot 10^3$ (%)	M	$[\triangleright \text{C}=\text{C}\triangleleft]$, моль/моль
CH_2Cl_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	(0,28)	1,59(35)	600
CH_2Cl_2	$\text{HCl} \cdot 2\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	(0,06)	2,81(62)	500
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	(0,06)	0,49(11)	650
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	(0,006)	0,23(5,1)	700
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	(0,46)	2,0(44)	630

* Условия полимеризации: содержание мономера $5 \cdot 10^{-3}$ л, растворителя $3 \cdot 10^{-2}$ л; время реакции 0,25 ч; 195 К.

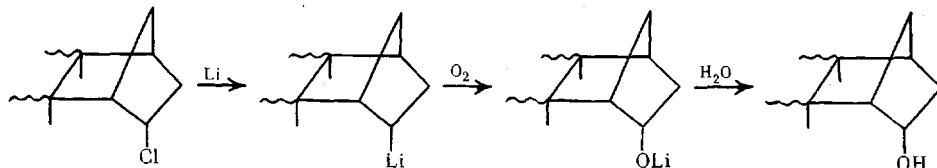
В ИК-спектрах выделенных полимеров присутствуют полосы поглощения при 780 см^{-1} (бициклическая структура в линейной цепи), 820 см^{-1} (полизамещенные циклические структуры), 950 см^{-1} (связь $\text{C}-\text{H}$ в конденсированном кольце), 1270 см^{-1} (кольцо с заместителем), 1320 см^{-1} ($\text{C}-\text{H}$), 1460 см^{-1} ($-\text{CH}_2-$), $2900-2980 \text{ см}^{-1}$ (алифатическая связь $\text{C}-\text{H}$) и 3090 см^{-1} (олефиновая связь $\text{C}-\text{H}$ типа )[9]. Очевидно, из трех возможных структур полимерных продуктов



более вероятной является структура I с небольшим содержанием структуры II. Подтверждением служат данные ПМР-спектроскопии полихлорнорборнена: в спектре присутствуют сигналы с хим. сдвигами 1,23 м.д. (2Н-мостичная $-\text{CH}_2-$ -группа) [11].

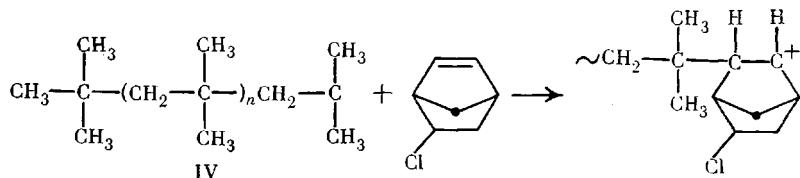
Синтезированные полихлорнорборнены представляют собой вязкие масла с характерным запахом, разлагающиеся при нагревании (20 мин, 533 К) с выделением HCl. Содержание двойных связей в полимере при этом возрастает.

Подвижность атома хлора при C₆ в молекуле хлорнорборнена позволяет осуществить реакцию его замещения на OH-группу. По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, в среднем только одна из четырех молекул хлорнорборнена в составе полимера претерпевает превращение по реакции гидролиза. Также неполно (~ на 25%) протекает замена Cl на OH-группу при проведении реакции металлизации раствора полихлорнорборнена в гептане по схеме:



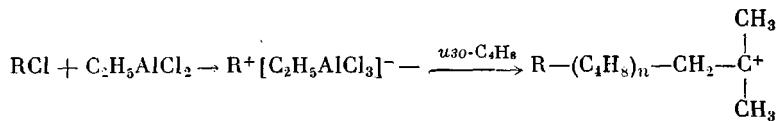
Введение небольших добавок хлорнорборнена в состав реакционной массы при полимеризации изобутилена приводит к снижению ММ и выхода полимерного продукта (рис. 1). Обработка результатов, представленных на рис. 1, по Кеннеди [1] указывает, что хлорнорборнен является средним по силе «ядом» ($K_{\text{отр}}=35,4$) и «передатчиком цепи» ($K_a=137,8$), близким (по соотношению этих величин) к норборнену.

Влияние хлорнорборнена на ММ полимера, очевидно, связано с меньшей активностью концевого карбокатиона, образующегося в результате присоединения молекулы хлорнорборнена к растущей цепи полизобутилена



по сравнению с исходным катионом.

Другой вариант участия хлорнорборнена в процессе полимеризации изобутилена (на стадии инициирования по аналогии с галоидным алкилом [1, 12])



представляется маловероятным, так как катализитические системы RCl —

$(C_2H_5)_2AlCl$ ($R = \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_9\text{Cl} \end{array}$) и $R-CH_2-CH_2-AlCl_3$ ($R = \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_9\text{Cl} \end{array}$), а также $RCl=C_2H_5AlCl_2$

($R = \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_9\text{Cl} \end{array}$) (соотношение RCl : Al = 1) проявляют низкую эффективность.

тивность при полимеризации изобутилена в тех же условиях (см. подпись к рис. 1), и выход полимеров составляет <5%. Полученные полимеры, по данным ИК-спектроскопии, практически не содержат в своем составе фрагментов инициатора и представляют собой гомополимеры изобутилена.

Образование сополимеров изобутилена с хлорнорборненом показано с помощью методов элементного анализа (по содержанию Cl в продуктах полимеризации после извлечения гомополихлорнорборнена) и ГПХ (рис. 2) для продуктов полимеризации смесей мономеров, содержащих от 10 до 90 мол. % хлорнорборнена.

На рис. 3 приведена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров. Видно, что сополимер во всем диапазоне концентраций обогащен изобутиленом. Рассчитанные по методам Файнемана — Росса и переиндексации [3] константы сополимеризации для изобутилена и хлорнорборнена равны $r_1=7,3\pm 1,5$, $r_2=0,09\pm 0,02$ и $r_1=8\pm 2$, $r_2=0,10\pm 0,02$ соответственно. В сочетании с вероятностями присоединения очередной молекулы изобутилена P_{11} , P_{21} и хлорнорборнена P_{12} , P_{22} к растущему кон-

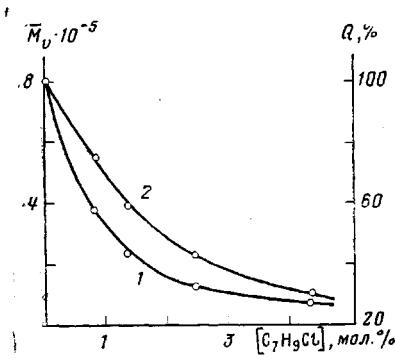


Рис. 1

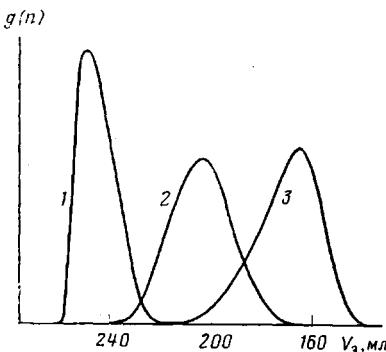


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молекулярной массы \bar{M}_v (1) и выхода полиизобутилена Q (2) от концентрации хлорнорборнена ($[C_4H_9Cl]=1,5$ моль/л; время реакции 0,25 ч; гептан; 195 K)

Рис. 2. Нормированные хроматограммы полихлорнорборнена ($M_n=700$) (1); сополимера, содержащего 9,1% хлорнорборнена ($M_n=20 000$) (2) и полизобутилена ($\bar{M}_v=390 000$, $M_n=195 000$) (3)

цу цепи полимера (табл. 2) они указывают на то, что сополимеры характеризуются блочной структурой, в которой последовательности изобутиловых звеньев разделены молекулами хлорнорборнена.

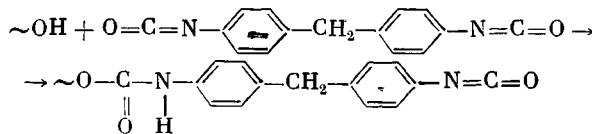
Таблица 2

Вероятности присоединения молекул изобутилена (M_1) и хлорнорборнена (M_2) к растущей цепи при сополимеризации

Состав исходной смеси $M_1 : M_2$, мол. %	P_{11}	P_{12}	P_{21}	P_{22}
90 : 10	0,991	0,009	0,978	0,022
80 : 20	0,978	0,022	0,952	0,048
70 : 30	0,965	0,035	0,920	0,080
50 : 50	0,924	0,076	0,833	0,167
40 : 60	0,890	0,110	0,769	0,231
30 : 70	0,838	0,162	0,682	0,318
10 : 90	0,573	0,437	0,357	0,643

Как отмечалось выше, при сравнительно невысокой температуре (~533 K) гомополихлорнорборнен деструктирует с выделением HCl. При переходе к сополимерам температура начала разложения повышается (рис. 4). В общем случае термостабильность сополимеров (глубина распада при данной температуре) меняется симбатно с содержанием в них хлорнорборнена. Это может быть обусловлено сшивкой полимерных цепей за счет химических превращений норборненовых фрагментов.

Увеличение термической стабильности гомо- и сополимеров хлорнорборнена с изобутиленом наблюдается при замене Cl в полимере на OH-группу и при последующей обработке гидроксилсодержащего сополимера ди-фенилметандиизоцианатом (рис. 4)



За ходом этой реакции следили по появлению в ИК-спектрах полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ при 1725 см^{-1} (уретановая группа) и $\nu_{\text{N=C=O}}$ при 2290 см^{-1} ,

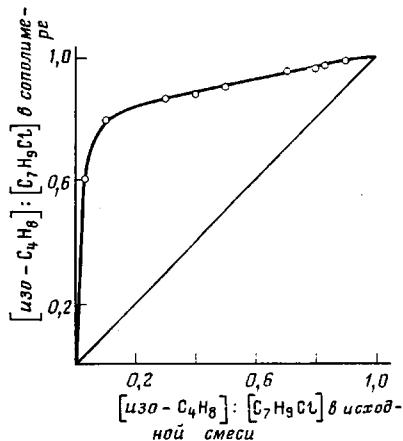


Рис. 3

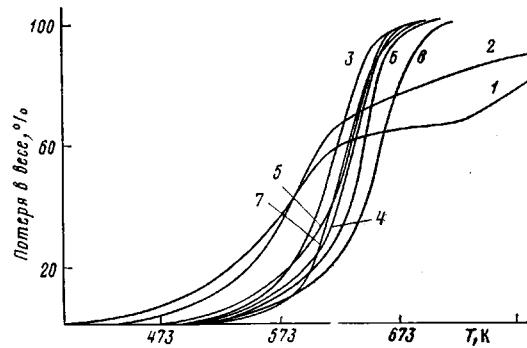
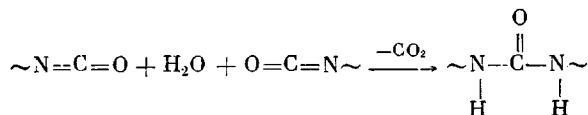


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость состава сополимера от соотношения $[\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_8] : [\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}]$ в исходной смеси. $[\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2]=0,028$ моль/л; $[\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_8]=1,5$ моль/л; время реакции 0,25 ч; гептан; 195 K

Рис. 4. Зависимость потери в весе образцов полимеров от температуры: 1 – полихлорнорборнен; 2 – гидролизованный полихлорнорборнен; 3 – сополимер, содержащий 2,9% хлорнорборнена; 4 – гидролизованный сополимер 3; 5 – сополимер, содержащий 9,1% хлорнорборнена; 6 – сополимер, содержащий 12,5% хлорнорборнена; 7 – полизобутилен ($M_v=229\,600$); 8 – сополимер 4 после обработки диизоцианатом и гидролиза

которая полностью исчезает после гидролиза продукта



Ход кривых потери массы в случае образцов сополимеров (рис. 4, кривые 3–6, 8) от температуры, близкий к ходу кривых для полизобутилена, свидетельствует в пользу предложенной выше структуры сополимеров изобутилена с хлорнорборненом, в которой отсутствуют блоки хлорсодержащего мономера.

Введение хлорнорборнена, содержащего полярную группу, в состав полизобутилена не только повышает его термическую стабильность, но и увеличивает адгезионные свойства полимера. Так, если для гомополимеров изобутилена ($M_n=20\,000$) и хлорнорборнена ($M_n=700$) значения адгезионной прочности составляют 0,022 и 0,05 МПа, то для сополимеров, содержащих 3,2 и 9,1 мол. % хлорнорборнена ($M_n=20\,000$), эта величина намного выше и составляет 0,23 и 0,22 МПа соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов: Критический обзор. М.: Мир, 1978.
2. Гютербок Г. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена. Л.: Гостоптехиздат, 1962. 363 с.
3. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 446.
4. Санголов Ю. А., Пономарев О. А., Нелькенбаум Ю. Я., Романко В. Г., Петрова В. Д., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1331.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
6. Roberts J. D., Trumbull E. R. Jr., Bennet W., Armstrong R. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 7, p. 3116.
7. Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968, с. 341.
8. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971, кн. 1, с. 119.
9. Kennedy J. P., Makowski H. S. J. Macromolec. Sci. A. 1967, v. 1, № 3, p. 345.
10. Кеннеди Дж., Маковский Х. В кн.: Междунар. симп. по полимерам / Под ред. Колесникова Г. С., Роговина З. А. М.: Мир, 1968, с. 54.
11. Laszlo P., Schleyer P. von R. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 18, p. 2709.
12. Kennedy J. P., Trivedi P. D. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 2, p. 791.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
28.VIII.1982

CATIONIC COPOLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE WITH CHLORNORBORNENE

*Sangalov Yu. A., Nel'kenbaum Yu. Ya., Khusnutdinov R. I.,
Dzhemilev U. M., Minsker K. S.*

Summary

On copolymerization of isobutylene with chlornorbornene in the presence of Lewis acids the polymers, constituted of polyisobutylene blocks parted with separate chlornorbornene molecules, are formed. Hydrolysis of homo- and copolymers of chlornorbornene results in the polymers, containing OH-groups that are reactive with diisocyanates. The copolymers display enhanced thermal stability and adhesive strength.