

УДК 541.64:547.315

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НЕКОТОРЫХ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

*Марина Н. Г., Дувакина Н. В., Монаков Ю. Б.,
Джемилев У. М., Рафиков С. Р.*

Исследована полимеризация 2-циклогексилбутадиена, *транс*-5-метилгептатриена-1,3,6, *транс*-*транс*-октатриена-1,3,6, а также сополимеризация бутадиена с 2-циклогексилбутадиеном и с *транс*-5-метилгептатриеном-1,3,6 на *цис*-регулирующей неодимовой каталитической системе. В полимеризующемся 2-циклогексилбутадиене звенья имеют преимущественно 1,4-структуру. Полимеризация триенов на лантаноидном катализаторе происходит только за счет сопряженных двойных связей в положении 1 и 3, образующаяся цепь состоит из 1,2- и 1,4-звеньев. Показано, что практически все двойные связи в основной цепи политриенов имеют *цис*-структуру. По сравнению с полимерами бутадиена и изопрена, полученными на таких же катализаторах, доля 1,4-звеньев в политриенах сильно уменьшается. Сополимеры характеризуются статистическим распределением звеньев. Тип присоединения звеньев и конфигурация двойных связей в сополимерах практически не отличаются от соответствующих показателей для гомополимеров.

Лантаноидсодержащие катализаторы [1–3] позволяют получать стереорегулярные полимеры бутадиена, изопрена, пицерилена с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев. Для более полного выявления возможностей этих катализаторов необходимо расширение круга полимеризуемых соединений и прежде всего привлечение нетривиальных мономеров с диеновой структурой. С этой целью была проведена полимеризация 2-циклогексилбутадиена (ЦПБ) и триенов: *транс*-5-метилгептатриена-1,3,6 (МГТ), *транс*-*транс*-октатриена-1,3,6 (ОТ), а также сополимеризация ЦПБ и МГТ с бутадиеном при использовании неодимсодержащего катализатора $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, где ТБФ – трибутилфосфат, аналогичного описанному в работе [1].

2-Циклогексилбутадиен, *транс*-5-метилгептатриен-1,3,6, *транс*-*транс*-октатриен-1,3,6 получали по методикам [4–6]. Перед полимеризацией эти продукты перегоняли при атмосферном давлении, отбирая фракции с температурами кипения 98–100, 118–120 и 128–129° соответственно. Бутадиен пропускали через осушительные колонки, заполненные окисью алюминия. Растворители очищали стандартными методами. Все операции, связанные с очисткой веществ и полимеризацией, выполняли в атмосфере сухого аргона. Полимеризацию проводили в толуоле при 25°. Концентрация мономеров в толуоле составляла 1,5 моль/л, неодимового катализатора – 1 ммол/л, мольное соотношение $\text{Al} : \text{Nd} = 30$. Полимеры с глубиной превращения не более 12% высаждали в этанол, содержащий 1% стабилизатора (ионол). Состав сополимеров определяли по данным ЯМР ^1H -спектров. ЯМР ^1H -спектры полимерных образцов, растворенных в CCl_4 снимали при 25° на частоте 80 МГц на спектрометре ES-487В «Tesla» с использованием в качестве стандарта гексаметилдисилоксана. При работе с полимерами на основе ЦПБ стандартом служил хлороформ. Константы сополимеризации рассчитывали по методу Келена и Тюдоша [7]. Для оценки микроструктуры полимеров использовали данные ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Характеристическую вязкость полимеров определяли при 25° в вискозиметре с висячим уровнем, используя в качестве растворителя толуол.

При гомополимеризации указанных соединений образуются каучукообразные продукты с температурой стеклования -55° (ПЦПБ), -30° (ПМГТ) и -32° (ПОТ). Характеристическая вязкость составляет 3,0 (ПЦПБ), 2,1 (ПОТ) и 0,65 дл/г (ПМГТ).

Наличие полосы поглощения 1020 см^{-1} в ИК-спектре ПЦПБ, а также мультиплетного сигнала при $\delta=0,25$ м.д. в его ЯМР ^1H -спектре свидетельствует о том, что в полимере имеются циклопропильные группировки. Трехчленные кольца при полимеризации сохраняются полностью и присутствуют в каждом звене цепи, поскольку соотношение между интенсивностями сигналов с $\delta=2,0$ и $0,25$ м.д. равно единице. Слабый сигнал при $\delta=-4,5$ м.д. в ЯМР ^1H -спектре относится к 3,4-звеньям ПЦПБ, мольная доля которых была оценена из соотношения интенсивностей сигналов с $\delta=4,5$ и $5,0$ м.д. В ИК-спектре не наблюдается полосы поглощения 910 см^{-1} ; следовательно, 1,2-звенья в этом полимере отсутствуют. Поскольку использованная система обладает высокой *цис*-регулирующей способностью при полимеризации бутадиена и изопрена, можно полагать, что и в ПЦПБ 1,4-звенья имеют преимущественно *цис*-структуру (табл. 1).

Таблица 1

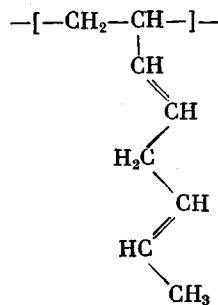
Микроструктура гомополимеров, полученных на неодимсодержащем катализаторе

Полимер	Относительное содержание двойных связей, %		Содержание звеньев в цепи, %		
	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	1,4-	1,2-	3,4-
ПЦПБ	—	—	96	0	4
ПОТ	30	70	63	37	—
ПМГТ	30	70	33	67	0

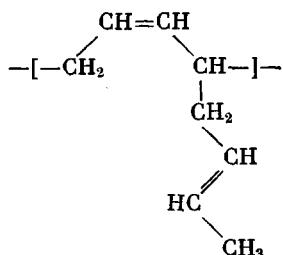
Особенность полученных политриенов состоит в том, что в каждом звене цепи остается по две двойные связи, причем в ПОТ они могут отличаться по положению заместителей (*цис*-, *транс*-). Относительное содержание двойных *цис*- и *транс*-связей в политриенах определено методом ИК-спектроскопии (табл. 1). В этой же таблице представлены данные, характеризующие тип присоединения (1,2- или 1,4-) триеновых звеньев к растущей цепи, что установлено с помощью спектров протонного ЯМР. Полимеризация изученных триенов по изолированной двойной связи между шестым и седьмым углеродными атомами не происходит. Это подтверждается отсутствием поглощения в области 227–229 нм в УФ-спектрах ПОТ и ПМГТ, а также отсутствием полосы поглощения 910 см^{-1} в ИК-спектре ПОТ. Последний факт дает также основание считать, что в ПОТ нет 3,4-звеньев. Вероятнее всего, такие звенья отсутствуют и в ПМГТ (прямое подтверждение этого с помощью ИК-спектроскопии невозможно, поскольку в каждом звене ПМГТ независимо от типа его присоединения остается концевая винильная группа, дающая полосу 910 см^{-1} в ИК-спектре). Следовательно, полимеризация изученных триенов на лантаноидном катализаторе происходит только за счет сопряженных двойных связей в положении 1 и 3, образующая цепь состоит из сочетания 1,2- и 1,4-звеньев.

Исходя из закономерностей, установленных при изучении полимеризации пиперилена на неодимсодержащем катализаторе [3], можно полагать, что и в ПОТ и в ПМГТ сохраняется исходное *транс*-положение заместителей у тех двойных связей, которые не раскрываются при полимеризации. Сопоставление данных о количестве 1,2- и 1,4-звеньев в ПОТ с данными об относительном содержании двойных *цис*- и *транс*-связей в этом полимере (табл. 1) показывает, что практически все двойные связи в основной цепи при 1,4-присоединении звена имеют *цис*-структуру. Независимо от типа присоединения звеньев у всех двойных связей в боковых цепях ПОТ заместители расположены в *транс*-положении. Таким образом, цепь ПОТ

представляет собой сочетание *транс*-*транс*-1,2-звеньев

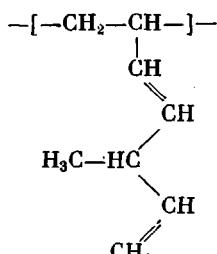


и *цис*-*транс*-1,4-звеньев

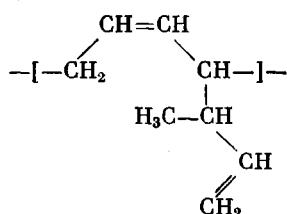


В ПМГТ звенья 1,4-присоединения имеют преимущественно *цис*-конфигурацию, как это следует из численного совпадения данных по содержанию 1,4-звеньев и *цис*-двойных связей в этом полимере (табл. 1).

ПМГТ состоит из *транс*-1,2-звеньев



и *цис*-1,4-звеньев



В обоих политриенах не исключено наличие незначительного количества 1,4-звеньев с *транс*-двойной связью в основной цепи.

Таким образом, и при полимеризации триенов с сопряженными двойными связями в положении 1 и 3 показано, что лантаноидные катализаторы обеспечивают образование полимеров, двойные связи в основной цепи которых имеют преимущественно *цис*-структуру. Следует отметить, что при полимеризации этих мономеров сильно уменьшается доля 1,4-звеньев по сравнению с полимерами бутадиена и изопрена, полученными на таких же катализаторах.

На рис. 1 представлена зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров. Константы сополимеризации имеют следующие значения: $r_1=0,51$, $r_2=2,18$ для сополимеризации бутадиена (M_1) с ЦПБ (M_2) и $r_1=6,8$, $r_2=0,09$ для сополимеризации бутадиена с МГТ (M_2). Скорость гомополимеризации бутадиена существенно выше, чем у ЦПБ и МГТ. При сополимеризации бутадиен по своей относительной реакцион-

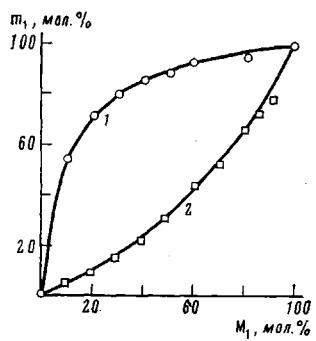


Рис. 1

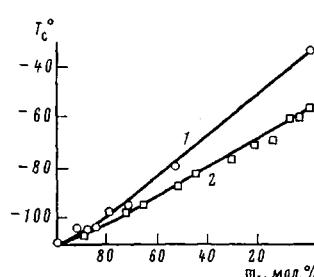


Рис. 2

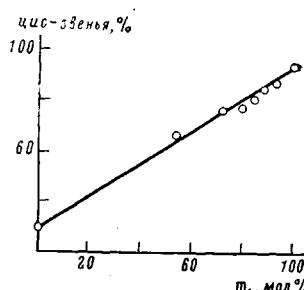


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси бутадиена с МГТ (1) и с ЦПБ (2). m_1 — содержание звеньев бутадиена в сополимере, M_1 — содержание бутадиена в исходной смеси мономеров

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования сополимеров бутадиена с МГТ (1) и с ЦПБ (2) от их состава

Рис. 3. Зависимость суммарного содержания цис-звеньев в сополимерах бутадиена с МГТ от их состава

ной способности значительно превышает МГТ, но уступает ЦПБ. Повышенную относительную активность 1-циклогексилбутадиена по сравнению с изопреном наблюдали в работе [8] при использовании цис-регулирующей титановой каталитической системы. Таким образом, особенности формирования полимерной цепи при сополимеризации с участием циклопропилбутадиенов, по-видимому, обусловлены влиянием трехчленного циклического заместителя в этих соединениях.

Полученные сополимеры характеризуются статистическим распределением звеньев; зависимость температуры стеклования от состава сополимеров близка к аддитивной (рис. 2).

Содержание 1,4-цис-звеньев в бутадиеновой части сополимеров с ЦПБ (табл. 2) практически не зависит от состава сополимеров и сохраняется на уровне, соответствующем полибутадиену. Некоторое уменьшение 1,4-цис-звеньев, наблюдающееся при низком содержании бутадиена в сополимерах, скорее всего, обусловлено возрастающей погрешностью определения. Относительное содержание звеньев ЦПБ 3,4-присоединения в сополимерах также сохраняется на уровне гомополимера.

В широком диапазоне составов сополимеров бутадиена с МГТ соотношение между 1,2- и 1,4-звеньями в триеновой части остается практически

Микроструктура сополимеров бутадиена с ЦПБ

Таблица 2

Состав сополимеров, мол. %	Содержание звеньев в бутадиеновой части сополимеров *, %		Содержание 3,4-звеньев в ЦПБ-части сополимеров, %	
	Бутадиен	ЦПБ		
			1,4-цис-	1,4-транс-
100	—	—	96	4
78	22	—	96	4
73	27	—	95	5
66	34	—	96	4
53	47	—	95	5
45	55	—	94	6
31	69	—	93	7
23	77	—	89	11
16	84	—	—	—
5	95	—	—	—
—	100	—	—	—

* Содержание 1,2-звеньев в бутадиеновой части сополимеров не оценивали ввиду крайне слабого поглощения в области 910 cm^{-1} .

Таблица 3

Микроструктура сополимеров бутадиена с МГТ

Состав сополимеров, %		Суммарное содержание звеньев в сополимерах, %		Содержание звеньев в триеновой части сополимеров, %	
бутадиен	МГТ	<i>цис-</i>	<i>транс-</i>	1,4-	1,2-
100	—	96	4	—	—
93	7	87	13	36	64
88	12	85	15	34	66
84	16	81	19	31	69
79	21	77	23	31	69
72	28	75	25	34	66
53	47	67	33	33	67
—	100	30	70	33	67

постоянным и равным этому показателю в ПМГТ (табл. 3). Суммарное содержание 1,4-цис-звеньев в этих сополимерах меняется в зависимости от их состава аддитивно (рис. 3). Это дает основание считать, что структура 1,4-звеньев в бутадиеновых и триеновых фрагментах заметно не меняется в ходе сополимеризации и сохраняется практически такой же, как в соответствующих гомополимерах.

Таким образом, при сополимеризации изученных соединений на *цис*-регулирующей лантаноидной катализитической системе тип присоединения звеньев и их конфигурация в сополимерах практически не отличаются от соответствующих показателей гомополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu L., Yu F., Qian B. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 12, p. 3345.
2. Throckmorton M. C. Kautsch und Gummi Kunststoffe, 1969, B. 22, № 6, S. 293.
3. Панасенко А. А., Одинцов В. Н., Монаков Ю. Б., Халилов Л. М., Безгина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 656.
4. Головчанская А. П. Журн. общ. химии, 1941, т. 11, № 8, с. 608.
5. Otsuka T., Kikuchi T., Taketomi T. A. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 22, p. 3709.
6. Heimbach P. Angew. Chemie, 1968, B. 80, № 22, S. 967.
7. Kelen T., Tudös F. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 1, p. 1.
8. Кудашев Р. Х., Власова Н. М., Глухов Е. А., Монаков Ю. Б., Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Джемилев У. М., Рафиков С. Р. Докл. АН СССР, 1983, с. 269, № 6, с. 1364.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
13.X.1983

FEATURES OF POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION
OF SOME DIENE COMPOUNDS ON THE LANTHANIDE-CONTAINING
CATALYST

*Marina N. G., Duvakina N. V., Monakov Yu. B., Dzhemilev U. M.,
Rafikov S. R.*

Summary

Polymerization of 2-cyclopropyl butadiene (CPB), *trans*-5-methylheptatriene-1,3,6 (MHT), *trans-trans*-octatriene-1,3,6 and copolymerization of butadiene with CPB and MHT on the *cis*-regulating neodium catalytic system have been studied. The polycyclopropyl butadiene units have presumably the 1,4-structure. The polymerization of trienes on lanthanide catalysts proceeds only due to conjugation of double bonds in 1- and 3-position and the polymer chain contains 1,2- and 1,4-units. Practically all double bonds in the main chain of polytrienes are shown to have *cis*-structure. Comparatively with polybutadiene and polyisoprene synthesized on the same catalysts the fraction of 1,4-units in polytrienes is essentially decreased. Copolymers have the random units distribution. The type of addition and configuration of double bonds in copolymers are practically the same as for homopolymers.