

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIX

1987

№ 6

УДК 541.64:547.462

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ФУЛЬВЕНА

Черкасов А. Н., Камышина Л. Г., Казакова Е. Е.,
Бунина Е. Г., Яштулов Н. А., Добровинский Л. А.,
Лившиц Р. М.

Методом катионной сополимеризации синтезированы сополимеры 6,6-диметилфульвена и 6-метил-6-этилфульвена с олефинами. Приведены результаты спектроскопических и физико-химических исследований строения, состава и молекулярных характеристик сополимеров. Изучены особенности агрегатного состояния продуктов в зависимости от содержания фульвена. Рассчитаны константы сополимеризации для пары 6-метил-6-этилфульвен — винилбутиловый эфир.

В последние два десятилетия появился ряд сообщений об исследованных в области катионной полимеризации фульвенов [1—4]. Полифульвены, полученные в присутствии различных кислот Льюиса, представляют собой белые порошкообразные продукты, интенсивно поглощающие кислород на воздухе. Окисленные полимеры приобретают бежевый цвет и становятся нерастворимыми.

Большой интерес представляют сополимеры фульвенов с дозированным содержанием сопряженных двойных связей. В литературе имеются лишь патентные данные о возможности получения высокомолекулярных сополимеров с изобутиленом [5], однако детально процесс и строение образующихся продуктов не изучали.

В настоящей работе исследована катионная сополимеризация фульвенов, имеющих различные заместители у C_6 , с другими мономерами и изучено строение сополимеров спектральными методами.

Фульвены синтезировали по реакции Тиля взаимодействием циклопентадиена (ЦПД) с соответствующим кетоном в присутствии твердой NaOH . ЦПД получали разложением при 180—200° дициклопентадиена с одновременной отгонкой при атмосферном давлении. Кетоны (ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон) сушили над дриериитом и перегоняли. Синтез фульвенов проводили одновременным прикапыванием ЦПД и кетона на свежеприготовленный порошок щелочи при перемешивании. Затем реакционный раствор отделяли от щелочи, дважды промывали дистиллированной водой и сушили над дриериитом. Фульвен отгоняли под аргоном; т. кип. 6,6-диметилфульвена (ДМФ) 45°/1733 Н/м², выход 50%; т. кип. 6-метил-6-этилфульвена (МЭФ) 47°/400 Н/м², выход 50%; для пентаметиленфульвена (ПМФ) т. кип. 106°/1066 Н/м², выход 17%. О чистоте синтезированных фульвенов судили по коэффициенту экстинкции, определяемому по данным УФ-спектроскопии [6].

Используемые олефины (стирол, α -метилстирол, винилбутиловый эфир) сушили над дриериитом и перегоняли. Т. кип. стирола 145°, n_D^{20} 1,5468; т. кип. α -метилстирола 171°, n_D^{20} 1,5450; т. кип. винилбутилового эфира 93,7°, n_D^{20} 1,4026.

Сополимеризацию ДМФ с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) проводили в стеклянном реакторе при 4° в 50%-ном растворе ДХ в среде аргона. Катализатор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,035 вес. %) вводили дробно при перемешивании в виде 2,5%-ного раствора в этаноле. По мере прибавления катализатора температура реакционной смеси повышалась до 85—90°, затем начинала понижаться. По достижении комнатной температуры полимер высаживали в этанол и сушили под вакуумом в инертной среде. Выход продукта составлял 65—70%.

Аналогично получали сополимеры ДМФ или МЭФ с ВБЭ, стиролом, α -метилстиролом.

Сополимеры ДМФ с ВБЭ исследовали методом высокоеффективной эксклюзионной хроматографии (ВЭХ) на жидкостном хроматографе с ИК-детектором «Мирян-1А» в условиях, описанных в работе [7].

Состав сополимеров находили методами ИК- и ПМР-спектроскопии. Содержание ВБЭ в сополимерах с МЭФ и ДМФ определяли при одинаковой толщине слоя рас-

твора в CHCl_3 по полосе поглощения $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, интенсивность которой соотносили с интенсивностью этой полосы в поливинилбутиловом эфире (ПВБЭ).

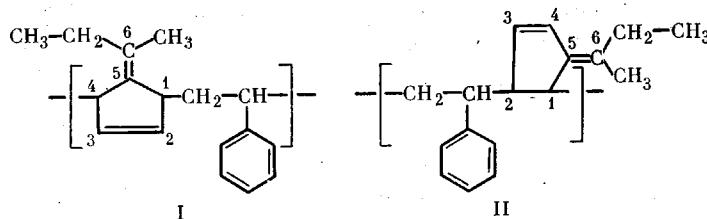
Расчет состава сополимеров по ПМР-спектрам проводили по соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов при C_3 (5,35 м.д.) и C_4 (6,2 м.д.) и характеристических сигналов соответствующего сомономера (для ВБЭ $\sim 3,4$ м.д.; для стирола и α -метилстирола область 7,15–7,2 м.д.) на частоте 100 МГц из 20%-ных растворов в CCl_4 .

Ненасыщенность сополимеров определяли бромид-броматным методом.

Константы сополимеризации для пары МЭФ с ВБЭ определяли в массе при 4° , катализатор – хлорное железо с концентрацией 0,035 вес.%.

Среднечисленную ММ определяли по методу ИТЭК на осмометре фирмы «Кнауэр».

По данным работы [1], фульвены полимеризуются в присутствии трихлоруксусной кислоты (ТХУК). Попытка сополимеризовать МЭФ с ВБЭ и α -метилстиролом в толуоле при катализе ТХУК оказалась неудачной, при этом были получены гомополимеры. В случае стирола под действием TiCl_4 в присутствии сокатализатора ТХУК образуется сополимер, имеющий звенья МЭФ в двух формах



В структуре I звено МЭФ связано со звеньями стирола в положении 1, 4, что приводит к нарушению сопряжения двойных связей (для протонов при C_2 и C_3 $\delta = 5,0$ м.д.). При сополимеризации МЭФ в положение 1, 2 сохраняется сопряжение (структуре II), о чем свидетельствуют сигналы протонов у C_3 и C_4 в ПМР-спектре: соответственно 5,35 и 6,2 м.д.

При сополимеризации МЭФ с α -метилстиролом под действием системы $\text{CCl}_3\text{COOH} - \text{TiCl}_4$ образуются сополимеры только с изолированными двойными связями. По этой причине дальнейшие опыты проводили при катализе хлорным железом.

Варьируя соотношение ДМФ (или МЭФ) с ВБЭ получали сополимеры от смолоподобных до порошкообразных. Причем в обеих системах переход в порошкообразное состояние продукта происходит при содержании фульвена в исходной смеси 35% и более. Образование сополимеров без примесей гомополимеров подтверждено тонкослойной хроматографией. В ПМР-спектрах сополимеров в отличие от полифульвена при содержании фульвена до 55–60 мол.% появляется новый сигнал 5,75 м.д., возникающий вследствие влияния на хим. сдвиг протона при C_3 звена ВБЭ, непосредственно связанного со звеном фульвена в макроцепи. Таким образом, чередование звеньев сомономеров дает сигналы протонов при C_3 и C_4 соответственно 5,75 и 6,20 м.д., а блочная часть звеньев фульвена – 5,35 и 6,20 м.д. (рис. 1).

Сравнение интегральных интенсивностей сигналов характеристических протонов позволило рассчитать соотношение чередующейся и блочной части фульвена в структуре сополимеров различного состава. Так, при соотношении ДМФ : ВБЭ = 10 : 90 более половины (57%) ДМФ находится в чередующейся части, а при соотношении 40 : 60 только 20% (рис. 2).

Аналогичная зависимость характерна и для сополимеров МЭФ с ВБЭ. Данное наблюдение подтверждается определением констант сополимеризации для пары МЭФ – ВБЭ. Составы сополимера при конверсии не более 15% рассчитывали по данным ИК- и ПМР-спектроскопии (рис. 3). Расчет значений r_1 для МЭФ и r_2 для ВБЭ проводили по методу Файнемана – Росса, а теоретический состав сополимера рассчитывали из уравнения Майо-Льиса в дифференциальной форме [7].

Константы сополимеризации оказались равными $r_1 = 12,4 \pm 2,1$ (МЭФ) и $r_2 = 2,46 \pm 0,41$ (ВБЭ), что свидетельствует о блочном распределении

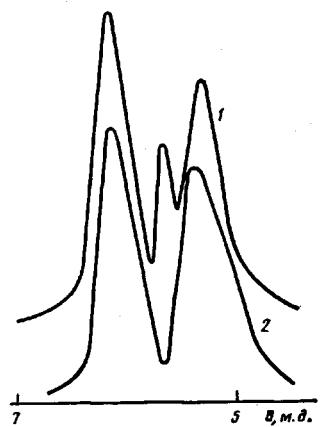


Рис. 1

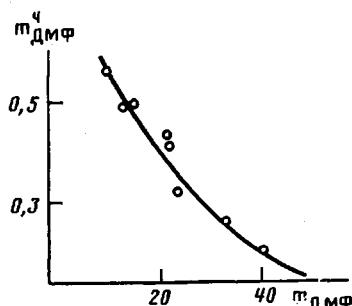


Рис. 2

Рис. 1. Фрагмент ПМР-спектра (область олефиновых протонов): 1 – CO-сополимер ДМФ с ВБЭ (15 мол.% ДМФ), 2 – полидиметилфульвен

Рис. 2. Зависимость доли ДМФ, участвующего в образовании чередующихся структур, от состава сополимера. $m_{\text{ДМФ}}$ и $m_{\text{ДМФ}}^4$ – доли звеньев ДМФ в сополимере и в составе чередующихся структур

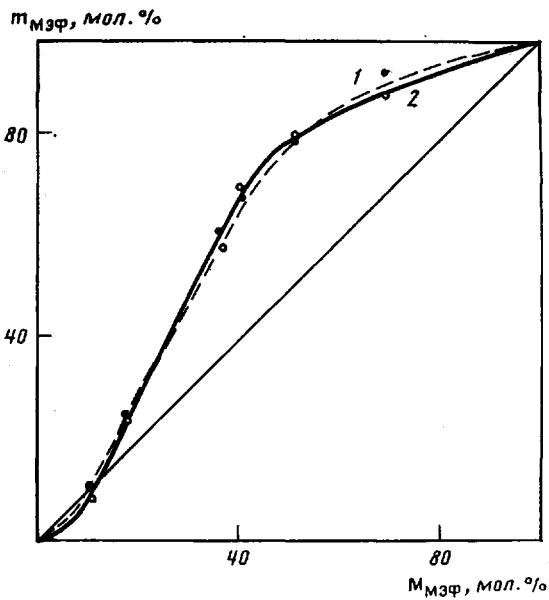


Рис. 3

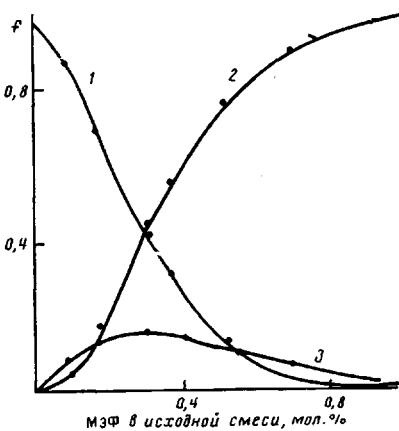


Рис. 4

Рис. 3. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости состава сополимера МЭФ с ВБЭ от состава исходной смеси

Рис. 4. Вероятность образования различных структур: 1 – $f_{\text{ВБЭ}} - \text{ВБЭ}$, 2 – $f_{\text{МЭФ}} - \text{МЭФ}$, 3 – $f_{\text{ВБЭ}} - \text{МЭФ} + f_{\text{МЭФ}} - \text{ВБЭ}$

звеньев в сополимере. Используя полученные значения r , рассчитывали вероятности образования смешанных и одноименных типов структур f , а также внутримолекулярное распределение мономерных звеньев в макромолекулах F [8]. Из рис. 4 следует, что в сополимерах присутствуют как однотипные, так и смешанные структуры, причем вероятность образования смешанных структур достигает своего максимума ($f=0,16$) при содержании МЭФ в исходной смеси 30 мол.%. В сополимерах с низким содержанием МЭФ (9 мол.%) преобладают короткие последовательности с преимущественным вкладом двузвенных последовательностей. Одновременно звенья ВБЭ объединяются в последовательности, имеющие широкое распределение (от одного до 25 и более звеньев) (рис. 5). В экви-

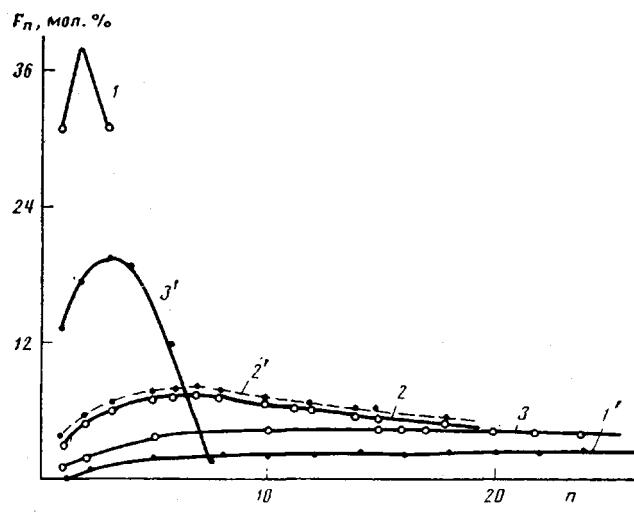


Рис. 5

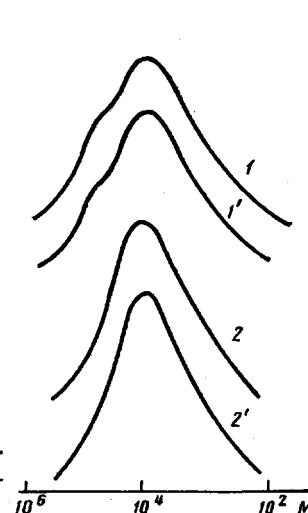


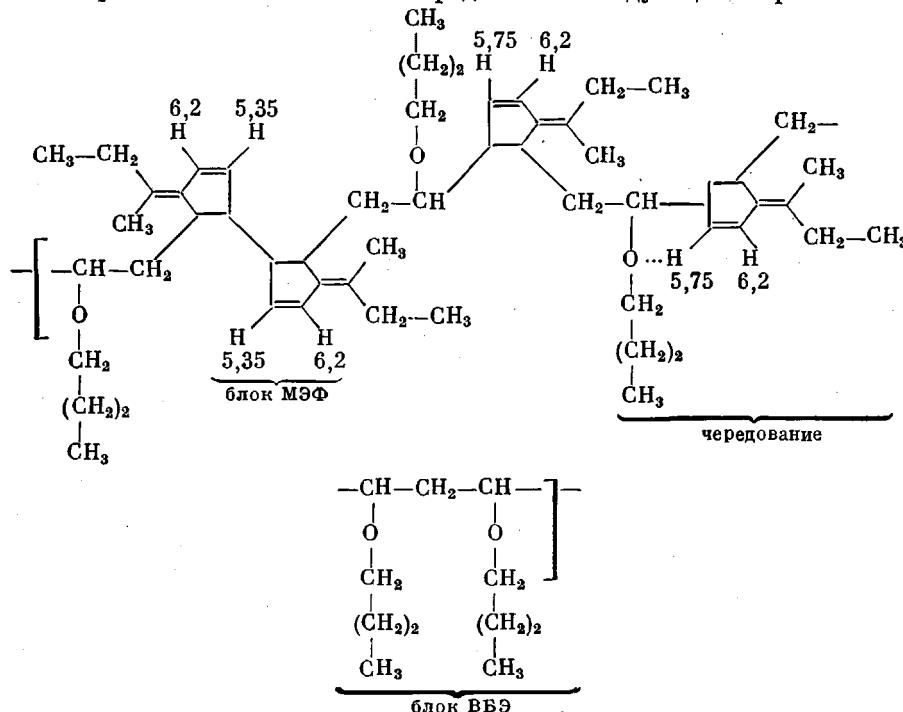
Рис. 6

Рис. 5. Внутримолекулярное распределение звеньев МЭФ (1–3) и ВБЭ (1'–3') при содержании в сополимерах 9 (1), 51 (2) и 82 мол. % звеньев МЭФ (3). n – число звеньев в блоке МЭФ (или ВБЭ)

Рис. 6. Хроматограммы сополимера ДМФ с ВБЭ (1, 1') и ПВБЭ (2, 2'). 1, 2 – регистрация по поглощению СН-связей; 1', 2' – по СОС-связям

мольном сополимере, как видно из рис. 5, кривые распределения звеньев МЭФ и ВБЭ имеют одинаковый вид; преобладают блоки длиной 5–10 звеньев. А при содержании МЭФ 82 мол. % кривая распределения последовательностей ВБЭ резко сужается на фоне широкого распределения звеньев МЭФ.

Таким образом, в соответствии с полученными данными структуру сополимера МЭФ с ВБЭ можно представить следующим образом:



Если на ранней стадии реакции сополимеры МЭФ (или ДМФ) заметно обогащены фульвеном, то при максимальной конверсии (65–70%) они содержат всего лишь на 2–5% фульвена больше, чем в исходной смеси.

На рис. 6 приведены хроматограммы сополимеров ДМФ с ВБЭ и ПВБЭ, синтезированного в аналогичных условиях. Кривые, зарегистрированные по поглощению СН-связей (полоса 2920 см^{-1}), отражают общее ММР сополимера, а полосы, зарегистрированные по поглощению простых эфирных групп (полоса 1090 см^{-1}) — распределение только эфирного компонента. Как видно из рис. 6, сополимеры ДМФ с ВБЭ имеют бимодальное ММР, в то время как распределение ПВБЭ унимодально. Бимодальность сополимеров сохраняется во всем исследованном диапазоне составов (от 10 до 34% ДМФ). Полидисперсность образцов колеблется в пределах 2,5–3,5, а у ПВБЭ составляет 2,6.

Среднечисленная ММ, определенная по методу ИТЭК, для сополимеров составляет 2400–3700, характеристическая вязкость находится в пределах 0,1–0,2. Хорошее совпадение наблюдаемой ненасыщенности с теоретической указывает на отсутствие циклизации при сополимеризации ДМФ (или МЭФ) с ВБЭ. Сополимеры растворяются в ароматических, хлорированных углеводородах, уайт-спирите.

Таким образом, результаты исследований строения и свойств сополимеров фульвена, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой и позволяют сделать вывод о том, что в присутствии хлорного железа образуются сополимеры микроблочной структуры, имеющие только сопряженные двойные связи. Такие сополимеры могут представлять практический интерес, в частности для получения покрытий.

Авторы выражают благодарность Л. Б. Ициксону и А. А. Филиппову за проведение исследования полимеров методом ВЭХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Neuenschwander M., Kronig P., Schönholzer S., Slongo M., Uebersax B., Rentsch C. // Croatica Chemika Acta. 1980. V. 53. № 4. S. 625.
2. Maines H., Day J. H. // Polymer Letters. 1963. № 1. P. 347.
3. Rentsch C., Slongo M., Schönholzer S., Neuenschwander M. // Makromolek. Chem. 1980. B. 181. S. 19.
4. Jalics G. J. // Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. P. 1527.
5. Parrish Sh. Pat. 2628955 USA // Chem. Abstrs. 1953. V. 47. № 21.
6. Wood J. C., Elofson B. M., Saunders Dora M. // Analyt. Chem. 1958. V. 30. № 8. P. 1339.
7. Камышина Л. Г., Ициксон Л. Б., Филиппов А. А. // Сб. науч. тр. ГИПИ ЛКП. М., 1983. С. 59.
8. Алфрей Т. А., Борнер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М., 1953. С. 26.
9. Гиндин Л. М., Абкин А. Д., Медведев С. С. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. № 11. С. 1269.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
8.I.1986

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF FULVENE COPOLYMERS

Cherkasov A. N., Kamyshina L. G., Kazakova Ye. Ye., Bunina Ye. G.,
Yashtulov N. A., Dobrovinskii L. A., Livshits R. M.

Summary

Copolymers of 6,6-dimethylfulvene and 6-methyl-6-ethylfulvene with olefines have been synthesized by cationic copolymerization. The results of spectroscopic and physico-chemical studies of the structure, composition and molecular characteristics of copolymers are presented. The features of aggregate state of products were studied for various content of fulvene. The copolymerization constants for 6-methyl-6-ethylfulvene – vinylbutyl ether were calculated.