

ЧЕРЕДУЮЩАЯСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА
С ПРОПИЛЕНОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ VOCl_3 — 2-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛПРОПАНОЛ — (*изо*-*Ви*)₃Al

Багдасарьян А. Х., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А.

Чередующиеся сополимеры бутадиена с пропиленом были впервые получены Фурукава с сотр. [1] с использованием катализаторов циглеровского типа на основе соединений ванадия (VOCl_3 , VCl_4 , $\text{VO}(\text{AcAc})_2$ и т. д.). Полученные сополимеры имели высокую степень чередования звеньев диена и олефина, причем практически все диеновые звенья имели *транс*-1,4-конфигурацию. Активность использованных катализаторов была сравнительно невысокой и образующиеся сополимеры были низкомолекулярными.

Недавно проведено исследование чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом в присутствии катализитических систем, состоящих из $\text{VO}(\text{OR})_2\text{Cl}$ и (*изо*-*Ви*)₃Al (ТИБА), и показано, что их активность решающим образом зависит от природы радикала R в алcoxигруппе [2]. При R=*n*-алкил система не вызывает сополимеризацию. Активность появляется, если алкильный радикал имеет разветвление в β- положении, и в случае R=неопентил система значительно более эффективна, чем использованная в работах Фурукава. Таким образом, появление объемных лигандов в координационной сфере ванадия вызывает существенное повышение активности системы.

В настоящей работе показано, что высокой активностью в чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом обладает система $\text{VO}(\text{OR})_2\text{Cl}$ — ТИБА при R = 2-метил-2-фенилпропил (неофил). Преимуществом ее является использование в качестве исходного соединения 2-метил-2-фенилпропанола (МФП) — соединения значительно более доступного, чем применяемый в работе [2] неопентанол. Кроме того, оказалось, что нет необходимости заранее получать соединение $\text{VO}(\text{OR})_2\text{Cl}$, а достаточно исходить из VOCl_3 и МФП.

МФП синтезировали окислением неофилмагнийхлорида кислородом воздуха с последующим гидролизом алcoxихлорида магния, хотя в принципе он может быть получен гидролизом в жестких условиях неофилхлорида — продукта алкилирования бензола металлическим хлоридом. Взаимодействие толуольных растворов VOCl_3 и МФП протекает при комнатной температуре практически мгновенно с переходом темно-вишневой окраски раствора VOCl_3 в бледно-желтую. Полученный раствор охлаждали до -78° , конденсировали в него мономеры (обычно эквимольные количества) и вводили раствор ТИБА. Ампулу, содержащую гомогенный раствор, заpusкали и помещали в сосуд Дьюара, где поддерживали температуру -50° . После окончания полимеризации ампулу вскрывали, осаждали сополимер в метанол и сушили в вакууме. Состав и структуру сополимера определяли методом ИК-спектроскопии.

Предварительные опыты показали, что в отсутствие МПФ система VOCl_3 — ТИБА обладает крайне низкой активностью. Наибольшие выходы сополимера достигаются при использовании мольных отношений компонентов системы VOCl_3 : МФП : ТИБА = 1 : 2 : 5. Существенное влияние на протекание сополимеризации оказывало мольное соотношение Al : V, при Al : V = 2 сополимер вообще не образуется, при Al : V = 5 выход максимальен и с дальнейшим повышением до 10 несколько понижается (табл. 1).

Следует отметить, что в отличие от данных работы [2], где сополимеризацию проводили в среде гексана, изученная нами катализическая система активна лишь в присутствии ароматического растворителя. При проведении реакции в гексане сополимер не образуется, однако добавка

Таблица 1

Влияние состава катализитической системы VOCl_3 – МФП – ТИБА на ее активность и характеристики сополимеров бутадиена (БД) с пропиленом (ПР)
 (Концентрация $\text{VOCl}_3 = 3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{БД}] = [\text{ПР}] = 2,5$ моль/л)

Мольное отношение		Время полимеризации, ч	Выход полимера, %	η , дл/г	Состав и структура сополимера, %			
ТИБА V	МФП V				БД	ПР	транс-1,4-звенья	1,2-звенья
5	0	2	8	—	—	—	—	—
5	1	2	75	0,86	51	49	100	0
5	2	1	90	0,95	52	48	98	2
5	2	0,5	63	0,95	52	48	98	2
5	2	0,25	46	—	—	—	—	—
5	2	0,12	35	1,00	52	48	100	0
5	3	2	60	1,06	51	49	100	0
2	2	6	0	—	—	—	—	—
10	2	1	60	0,89	53	47	98	2

Таблица 2

Влияние концентрации мономеров и катализатора на структуру и свойства сополимеров бутадиена (БД) с пропиленом (ПР)
 (Температура полимеризации -50°)

[БД]	[ПР]	$[\text{VOCl}_3] \cdot 10^3$	Время полимеризации, ч	Выход полимера, %	η , дл/г	Состав и структура сополимера, %		
						БД	ПР	транс-1,4-звенья
моль/л								
2,2	2,2	3,3	2	95	1,01	52	48	98
4,2	4,2	3,2	1	100	1,00	51	49	99
2,2	2,2	1,7	2	93	1,03	52	48	99
2,2	2,2	0,8	2	45	0,95	—	—	—
2,8	1,9	2,9	1	41	1,26	60	40	100
3,9	1,9	2,9	1	49	1,55	57	43	100
3,9	1,9	1,5	2	26	1,68	61	39	97

10 об.% толуола к гексану обеспечивает активность катализатора, практически не отличающуюся от наблюдаемой в чистом толуоле.

По данным ИК-спектров, сополимеры содержат практически равные количества звеньев бутадиена и пропилена, независимо от степени конверсии. Это дает основания полагать, что, как и в случае других подобных систем, цепи полученных в настоящей работе сополимеров состоят из чередующихся звеньев диена и олефина. Об этом же свидетельствует и хорошая растворимость сополимеров как в ароматических углеводородах, так и в эфирах (ТГФ, диэтиловый эфир). Диеновые звенья характеризуются высокой стереорегулярностью. Во всех случаях ММ сополимеров была невысока (характеристические вязкости ~ 1 дл/г, что соответствует $\bar{M}_w \sim 8 \cdot 10^4$). С увеличением конверсии мономеров ММ сополимеров практически не меняется. Изменение суммарной концентрации мономеров, а также концентрации катализатора (табл. 2) также не приводит к изменению ММ. Повышение температуры сополимеризации до 0° вызывает понижение характеристической вязкости сополимеров с 1 до 0,12 дл/г. При этом степень чередования звеньев бутадиен — пропилен и микроструктура диеновых звеньев не претерпевают существенных изменений.

Фурукава [3] при изучении чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом на ванадиевых катализаторах пришел к выводу о том, что основным механизмом ограничения роста цепи в этом процессе является гидридный перенос, реализующийся в момент, когда концевым звеном оказывается пропиленовое. По-видимому, этот же механизм ответст-

вен за низкие ММ сополимеров, получаемых и в настоящей работе. В соответствии с этим находятся приведенные в табл. 2 результаты опытов, осуществленных при избытке бутадиена. Характеристические вязкости сополимеров в этих случаях возрастают, но одновременно уменьшается как активность системы, так и регулярность чередования звеньев.

Приведенные данные показывают, что изученная нами катализитическая система VOCl_3 — МФП — ТИБА обладает высокой активностью в чередующейся сополимеризации бутадиена с пропиленом, хотя и не приводит к образованию высокомолекулярных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawasaki A., Maruyama I., Tanaguchi M., Hirai R., Furukawa J. // J. Polymer Sci. B. 1969. V. 7. № 8. P. 613.
2. Wieder W., Witte J. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 8. P. 2505.
3. Suzuki T., Takegami Y., Furukawa J., Hirai R. // J. Polymer Sci. B. 1971. V. 9. № 11. P. 931.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

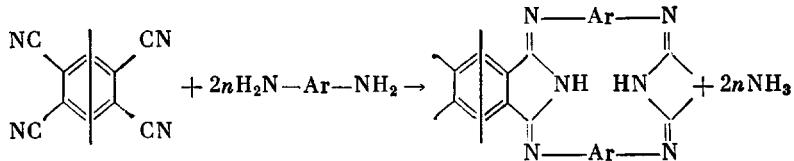
Поступила в редакцию
13.V 1987

УДК 541.64 : 542.954

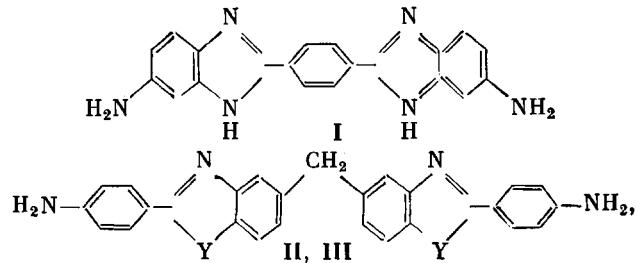
ПОЛИГЕКСАЗОЦИКЛАНЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Силинг С. А., Феофанов Б. Н., Барашков Н. Н.,
Пономарев И. И., Виноградова С. В., Семенова Л. И.,
Цейтлин Г. М.

Полигексазоцикланы (ПГЦ) получают поликонденсацией тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами [1]



С целью модификации свойств этих полимеров в качестве исходных решено было использовать диамины с пятичленными гетероциклами в цепи. Исходя из этого для синтеза ПГЦ были выбраны диамины следующего строения:



где $Y = -O-$ (II), $Y = NH$ (III).