

УДК 541.64:547(245+246)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА С 1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНОМ И 1-ТРИМЕТИЛГЕРМИЛ-1- ПРОПИНОМ НА Nb-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ¹

© 2006 г. С. М. Матсон, Г. Н. Бондаренко, В. С. Хотимский

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева

Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 07.02.2006 г.
Принята в печать 12.04.2006 г.

Сополимеризацией 4-метил-2-пентина с 1-триметилсилил-1-пропином или 1-триметилгермил-1-пропином с использованием катализитических систем на основе пентахлорида ниobia в присутствии сокатализаторов Ph₃Bi, Et₃SiH и Bu₄Sn получены соответствующие сополимеры различного состава. Разработана методика определения состава сополимеров по ИК-спектрам; оценены константы относительной активности мономеров и установлено, что они возрастают в ряду 4-метил-2-пентин–1-триметилсилил-1-пропин–1-триметилгермил-1-пропин.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что 1,2-дизамещенные ацетилены эффективно полимеризуются с помощью катализаторов на основе пентахлоридов Nb и Ta [1]. Представители этого класса полимеров – поли-1-триметилсилил-1-пропин (ПТМСП), поли-1-триметилгермил-1-пропин (ПТМГП) и поли-4-метил-2-пентин (ПМП) – характеризуются необычайно высокими параметрами проницаемости газов и паров органических веществ и высокой селективностью разделения конденсирующихся молекул из смесей с неконденсирующимися газами [2–7].

В зависимости от строения элементарного звена и геометрической структуры макромолекул полиацетилены различаются по параметрам проницаемости и устойчивости к компонентам разделяемых смесей, таким как органические вещества. ПТМСП обладает самой высокой газо- и паропроницаемостью [8]; ПТМГП и ПМП имеют более низкие параметры проницаемости [5, 6]. В то же время ПТМСП растворим во многих органических растворителях, а ПТМГП и ПМП характеризуются значительно большей

устойчивостью по отношению к органическим растворителям [5, 9], что делает эти полимеры перспективными в качестве мембранных материалов для разделения углеводородов.

Сочетание свойств гомополимеров ПТМСП, ПМП и ПТМГП, представляющее практический интерес, можно осуществить методом сополимеризации. В связи с этим необходимым является исследование сополимеризации и оценка активности сомономеров. В литературе имеются примеры сополимеризации замещенных ацетиленов [10–14]. В работе [10] изучали сополимеризацию фенилацетиlena с различнымиmono- и дизамещенными ацетиленами (1-гексин, *втор*-бутилацетилен, *трет*-бутилацетилен, 1-октин, 2-октин, 3-октин, 4-октин, 1-фенил-1-пропин, дифенилацетилен, 1-хлор-2-фенилацетилен). Были получены сополимеры с ММ от нескольких тысяч до десяти тысяч и установлена зависимость реакционной способности мономера в сополимеризации от стерического фактора, играющего важную роль в механизме роста цепи на стадии координации мономера. В работе [11] была осуществлена сополимеризация ТМСП с ароматическими и алифатическими дизамещенными углеводородными ацетиленами (1-фенил-1-пропин, 1-фенил-1-гексин, 2-октин, 4-октин и 1-триметилсилил-1-гексин) на Nb- и Ta-содержащих катализитических системах; также было показано, что

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Европейской Комиссии в рамках 6 Рамочной Программы (проект NMP3-CT-2003-505633).

E-mail: matson@ips.ac.ru (Матсон Самира Мухамедовна).

Таблица 1. Сополимеризация равномольного количества МП (M_1) с ТМСП (M_2) на Nb-содержащих катализитических системах (исходная концентрация мономеров $[M_1]_0 = [M_2]_0 = 0.5$ моль/л, мольное соотношение $[M]_0$: катализатор = 50, катализатор : сокатализатор = 1, время полимеризации 24 ч, $T = 80^\circ\text{C}$)

Опыт, №	Катализитическая система	Растворитель	Выход сополимера, %	Содержание звеньев m_1 в сополимере*, мол. %	$[\eta]$, дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	NbCl_5	Циклогексан	75	50/48	0.18	32	2.04
2	$\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$	»	95	50/50	0.21	31	2.04
3	$\text{NbCl}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$	»	90	55/52	0.21	34	2.92
4	$\text{NbCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$	»	80	52/56	0.17	15	3.01
5	$\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$	CCl_4	35	43/41	0.18	20	2.10
6	$\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$	Толуол	50	44/40	0.14	16	2.04

* Состав сополимера определен методом ИК-спектроскопии (числитель) и методом пиролизной хроматографии (знаменатель).

рост стерического эффекта сомономера приводит к уменьшению его активности в сополимеризации. Данные о сополимеризации ТМГП и МП в литературе отсутствуют.

В настоящей работе была изучена сополимеризация МП с ТМСП и ТМГП в присутствии катализитических систем на основе NbCl_5 в растворителях с различной полярностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для полимеризации использовали мономер МП (99.5%), синтезированный из метилизобутилкетона [15], и мономеры ТМСП (99.8%) и ТМГП (99.9%), полученные методом магнийорганического синтеза [5]. Для дополнительной очистки перед полимеризацией мономеры трижды перегоняли над гидридом кальция (CaH_2) в атмосфере аргона высокой чистоты.

Растворители циклогексан (>99%) фирмы “Fluka” и толуол (>99%) фирмы “Merck” использовали без дополнительной очистки. CCl_4 (х.ч.) очищали 10%-ным раствором гидроксида калия, промывали водой и в течение 24 ч осушали CaCl_2 . Перед полимеризацией циклогексан и толуол трижды перегоняли над CaH_2 в атмосфере аргона высокой чистоты; CCl_4 трижды перегоняли над P_2O_5 в атмосфере аргона высокой чистоты.

Катализатор пентахлорид ниobia NbCl_5 (99.9%) фирмы “Fluka”, а также сокатализаторы трифенилвисмут Ph_3Bi (99%) фирмы “Aldrich”, тетрабутилолово Bu_4Sn (98%) и триэтилсилан (Et_3SiH) (97%) фирмы “Fluka” использовали без дополнительной очистки.

Типовая методика сополимеризации МП и ТМСП (табл. 1, опыт 2) заключается в следующем. В стеклянном реакторе в токе аргона высокой чистоты при 25°C интенсивно перемешивали в течение 30 мин раствор 0.27 г (1.0 ммоль) NbCl_5 и 0.44 г (1.0 ммоль) Ph_3Bi в 50 мл циклогексана. Затем к катализитическому раствору добавляли смесь мономеров, состоящую из 2.80 г (25 ммоля) ТМСП и 2.05 г (25 ммоля) МП, после чего реактор запаивали и нагревали в течение 24 ч при 80°C . Далее реактор вскрывали и реакционную массу обрабатывали метанолом (600 мл) для дезактивации катализатора. Сополимер растворяли в CCl_4 (100 мл) и осаждали в метанол (1.5 л), отфильтровывали и высушивали на воздухе в течение 24 ч. Полученный сополимер повторно растворяли в CCl_4 и переосаждали в метанол, высушивали в вакууме, после чего определяли выход продукта.

Значения характеристической вязкости образцов сополимеров измеряли в CCl_4 при 25°C в вискозиметре Оствальда–Уббелода.

ММ устанавливали методом ГПХ растворов сополимеров в толуоле с использованием хроматографа марки “Waters” (колонка Chrompack microgel-5 mix R-401, растворитель толуол, $T = 50^\circ\text{C}$).

Химическое строение сополимеров определяли методом ПМР ^1H и ИК-спектроскопии. Спектры ПМР ^1H растворов сополимеров в CDCl_3 (концентрация растворов 4%) регистрировали на приборе MSh-300 (“Bruker”) с рабочей частотой 300 МГц (количество накоплений 12).

ИК-спектры записывали в области 200–4000 см⁻¹ на спектрометре “IFS-Bruker-113-V” в виде таблеток, прессованных с KBr.

Вследствие структурных особенностей ПТМСП, ПТМГП и ПМП обнаруживаются сильные различия в ИК-спектрах этих полимеров, что позволило создать методику расчета состава сополимеров по ИК-спектрам. Сравнение ИК-спектров ПМП и ПТМСП в области 600–1200 см⁻¹ и ПМП и ПТМГП в области 400–1200 см⁻¹ позволило выбрать в качестве аналитических полос 687 см⁻¹ для ПТМСП, 569 см⁻¹ для ПТМГП и 1097 см⁻¹ для ПМП. Найденные значения коэффициентов экстинкции ϵ для этих полос составили 28.9, 41.0 и 14.9 л/моль см соответственно. Результаты расчета по ИК-спектрам состава смесей полимеров ПМП–ПТМСП и ПМП–ПТМГП известных концентраций с использованием найденных коэффициентов экстинкции хорошо согласуются со значениями концентраций, известных по навеске, а общая ошибка расчета мольного состава по ИК-спектрам равна 1.9%.

Сравнение результатов определения состава сополимеров МП–ТМСП по элементному анализу (табл. 1), проведенному методом пиролизной хроматографии на приборе “Carlo Erba” (Италия), с данными расчета по ИК-спектрам, показывает их хорошее соответствие. Поэтому дальнейшие расчеты состава сополимеров проводили по ИК-спектрам.

Константы относительной активности МП, ТМСП и ТМГП в сополимеризации рассчитывали по методу Келена–Тюдеша [16, 17] с использованием экспериментальных данных, полученных при разных исходных соотношениях мономеров и при неполных степенях превращения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризация углеводородного ацетилена МП с Si- и Ge-содержащими мономерами была осуществлена в присутствии катализитических систем на основе NbCl₅. Выбор Nb-содержащих катализитических систем для сополимеризации обусловлен тем, что катализаторы на основе пентахлорида Nb эффективны для полимеризации как МП [9], так и ТМСП и ТМГП [5], в то время как Ta-содержащие катализаторы не эффективны при полимеризации МП [9].

В табл. 1 показаны условия и результаты сополимеризации равномольных количеств МП и ТМСП на катализитических системах на основе NbCl₅ в растворителях с различной полярностью.

Применение как чистого NbCl₅, так и с добавками Ph₃Bi, Et₃SiH и Bu₄Sn приводит к образованию продуктов с $M_w = (1.5 \times 10^4)–(3.5 \times 10^4)$. Наиболее высокий выход (75–95%) получен при полимеризации в растворителе с наименьшей полярностью – циклогексане. Сополимеризация в растворителях с несколько более высокими значениями диэлектрической проницаемости (толуоле и CCl₄) протекает с меньшим выходом продуктов (35–50%). Состав сополимеров при различных степенях конверсии близок к исходному равномольному составу смеси мономеров (табл. 1).

На ИК-спектре сополимера МП–ТМСП (табл. 1, опыт 2), представленном на рис. 1а, присутствуют полосы поглощения при 1097 и 687 см⁻¹, отвечающие звеньям МП и ТМСП.

На рис. 2а показан типичный спектр ПМР ¹H сополимера МП–ТМСП (табл. 1, опыт 2), который содержит четыре синглетных пика, соответствующих атомам водорода элементарных звеньев с хим. сдвигами 2.98 м.д. (1, CH), 1.83 м.д. (3, –C(CH₃)=), 1.08 м.д. (6, –C(CH₃)₂) для МП и 1.83 м.д. (3, –C(CH₃)=), 0.23 м.д. (9, –Si(CH₃)₃) для ТМСП.

Растворимость образцов сополимеров МП–ТМСП оказалась отличной от растворимости гомополимеров ПМП и ПТМСП. Все синтезированные образцы сополимеров полностью растворимы в толуоле и линейных алифатических углеводородах – пентане, гексане и гептане, в то время как ПТМСП, полученный с применением Nb-содержащих катализитических систем, не растворим в линейных алифатических углеводородах вплоть до гептана [5], а ПМП, также полученный на Nb-содержащих катализаторах, не растворим в алифатических, ароматических и большинстве галогенсодержащих углеводородов [9]. Очевидно, что полная растворимость продуктов сополимеризации ТМСП и МП, содержащих, по данным спектроскопии ПМР ¹H, звенья обоих мономеров, указывает на то, что продуктами сополимеризации являются сополимеры, а не смесь гомополимеров.

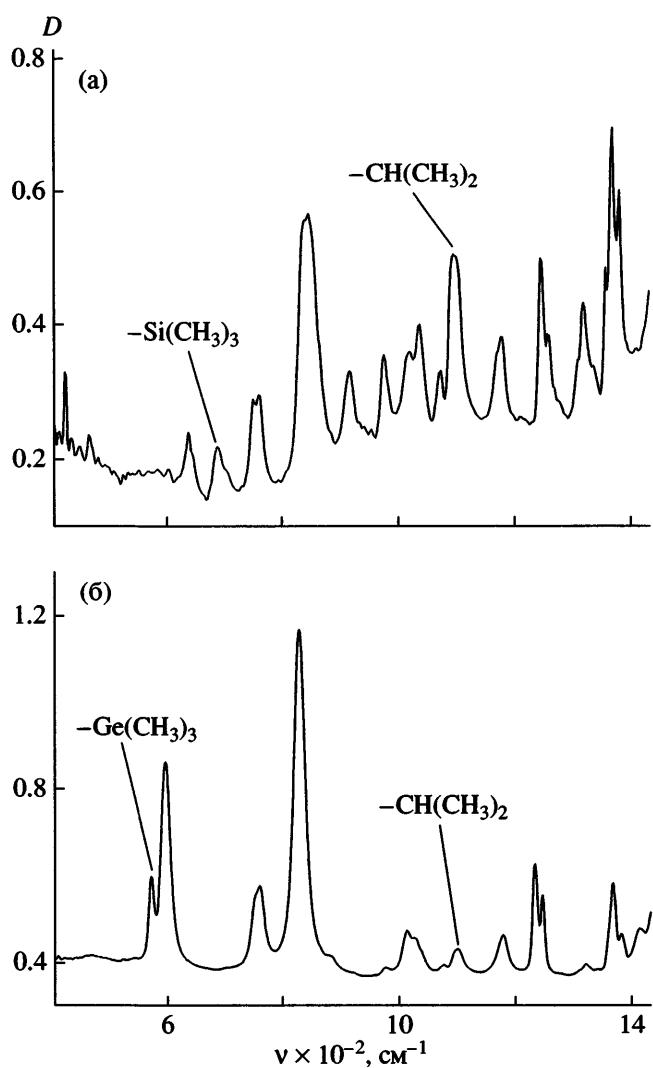


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров МП–ТМСП (табл. 1, опыт 2) (а) и МП–ТМГП (табл. 2, опыт 16) (б).

Мономодальное ММР сополимеров МП–ТМСП также свидетельствует о том, что продуктами синтеза являются сополимеры.

В результате варьирования состава исходной смеси мономеров были получены сополимеры с различным соотношением звеньев МП и ТМСП (табл. 2). В системах с низким содержанием ТМСП в исходной смеси (5–25 мол. %) сополимеры образуются с высоким выходом (80–95%), а их состав близок к составу исходной смеси мономеров. В то же время в системах с содержанием ТМСП от 65 до 95 мол. % выход сополимеров составляет 50–60%, а в их составе заметно некоторое преобладание звеньев ТМСП.

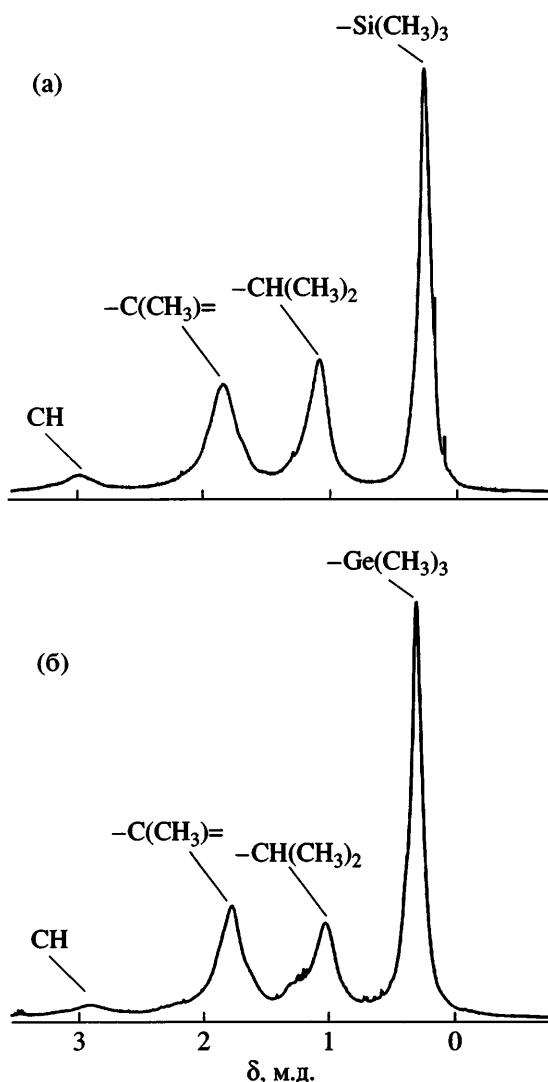


Рис. 2. Спектры ПМР ^1H сополимеров МП–ТМСП (табл. 1, опыт 2) (а) и МП–ТМГП (табл. 2, опыт 16) (б).

Значения характеристической вязкости сополимеров возрастают от 0.18 до 2.13 дл/г с увеличением содержания звеньев МП в сополимере от 2 до 97 мол. % (табл. 2). Молекулярно-массовые характеристики сополимеров существенно ниже, чем у гомополимеров, полученных в аналогичных условиях, за исключением сополимера, содержащего 97 мол. % МП ($[\eta] = 2.13$ дл/г) (табл. 2, опыт 13).

Низкие ММ сополимеров разного состава являются причиной отсутствия пленкообразующих свойств, что затрудняет проведение оценки свойств полученных полимеров.

Таблица 2. Сополимеризация МП (M_1) с ТМСП (опыты 7–14) и ТМГП (опыты 15–18) (M_2) на катализитической системе $NbCl_5/Ph_3Bi$ (1 : 1) в циклогексане (исходная суммарная концентрация мономеров 1 моль/л, мольное соотношение $[M]_0$: катализатор = 50, катализатор : сокатализатор = 1, время полимеризации 24 ч, $T = 80^\circ\text{C}$)

Опыт, №	Содержание M_1 в исходной смеси мономеров, мол. %	Выход сополимера, %	Содержание звеньев m_1 в сополимере*, мол. %	$[\eta]$, дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
7	5	65	2	0.29	70	1.77
8	25	60	11	0.22	27	2.47
9	35	55	27	0.21	—	—
10	75	80	73	0.18	21	2.44
11	85	80	87	0.47	—	—
12	90	95	93	0.67	—	—
13	95	90	97	2.13	—	—
14**	50	55	45	0.18	18	2.83
15***	50	30	5	0.16	63	1.78
16	50	40	10	0.16	64	1.91
17	75	30	42	0.14	—	—
18	25	75	4	0.32	—	—

* Состав сополимера определен методом ИК-спектроскопии.

** Мольное соотношение $[M]_0$: катализатор = 100.

*** В толуоле.

В табл. 2 также представлены условия и результаты сополимеризации МП и ТМГП на катализитической системе $NbCl_5/Ph_3Bi$. Сополимеризация МП и ТМГП с соотношением исходных мономеров 1:1 в циклогексане и толуоле приводит к образованию продуктов с невысоким выходом (30–40%), $M_w = 6 \times 10^4$ и преимущественным содержанием звеньев ТМГП (≥ 90 мол. %).

На рис. 1б приведен ИК-спектр сополимера МП–ТМГП (табл. 2, опыт 16), на котором присутствуют полосы поглощения 1097 и 569 cm^{-1} , отвечающие звеньям МП и ТМГП соответственно.

Спектр ПМР ^1H сополимера МП–ТМГП (табл. 2, опыт 16), представленный на рис. 2б, содержит четыре синглетных пика, соответствующих атомам водорода элементарных звеньев с хим. сдвигами 2.92 м.д. (1, CH), 1.78 м.д. (3, $-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 1.03 м.д. (6, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$) для МП и 1.78 м.д. (3, $-\text{C}(\text{CH}_3)=$), 0.30 м.д. (9, $-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$) для ТМГП.

Расторимость сополимеров МП–ТМГП отличается от растворимости гомополимеров, как и в случае сополимеров МП–ТМСП. Гомополимеры ТМГП и МП, полученные на Nb-содержащих катализаторах, не растворимы в пентане и гексане. Продукты сополимеризации МП и ТМГП, содержащие по данным спектроскопии ПМР ^1H звенья обоих мономеров, полностью растворимы в ли-

нейных алифатических углеводородах; это свидетельствует о том, что продуктами сополимеризации являются сополимеры, а не смесь гомополимеров. Мономодальность ММР для сополимеров МП–ТМГП также подтверждает истинность сополимера.

Для получения образцов сополимеров разного состава была проведена сополимеризация МП и ТМГП при различных составах исходной смеси мономеров (табл. 2). Как видно, повышение доли ТМГП в исходной смеси (75 мол. %) приводит к повышению выхода продукта реакции до 75% и некоторому росту значений характеристической вязкости (до 0.32 дл/г), в то время как при увеличении доли МП в мономерной смеси выход продукта остается невысоким (30%), и значения характеристической вязкости не изменяются (0.14 дл/г). Таким образом, как и в случае сополимеризации МП с ТМСП, варьирование состава исходной смеси значительно не меняет молекулярно-массовые характеристики сополимеров, и сополимеры не обладают пленкообразующими свойствами.

Вероятно, причина низких ММ сополимеров МП с ТМСП или с ТМГП заключается в существенном изменении соотношения скоростей роста и инициирования в сополимеризации по сравнению с гомополимеризацией за счет уменьше-

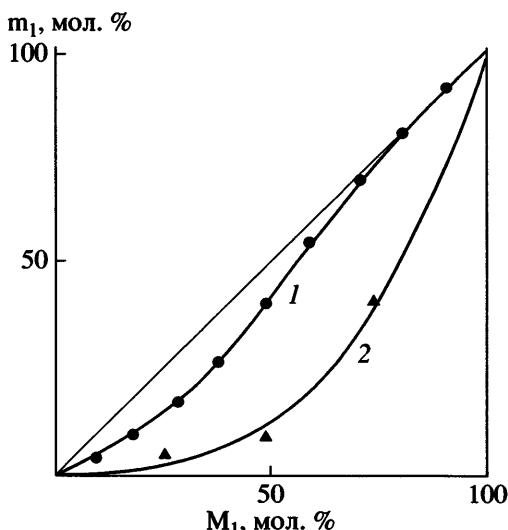


Рис. 3. Зависимость состава сополимеров от соотношения мономеров в сополимеризации МП с ТМСП (1) и с ТМГП (2). Катализическая система $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{Bi}$. Растворитель циклогексан. Суммарная исходная концентрация мономеров 1 моль/л, мольное соотношение $[\text{M}]_0$: катализатор = 50, катализатор : сокатализатор = 1.

ния скорости роста. Как известно, полимеры замещенных ацетиленов получаются по механизму "живой полимеризации", и ММ полимера определяется соотношением концентрации мономера и концентрации активных центров, на которых происходит рост цепей [18–20]. Понижение скорости роста, имеющее место в сополимеризации, может приводить к формированию большего числа активных центров. Иными словами, в сополимеризации МП с ТМСП и ТМГП реальное соотношение количества мономера к количеству образующихся активных центров роста цепей становится ниже, что и является причиной низких ММ сополимеров.

Зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров в сополимеризации МП с ТМСП и ТМГП, построенные на основании данных, полученных при проведении опытов при разном соотношении мономеров и неполной конверсии, представлены на рис. 3. Как видно из кривой 1 при содержании МП в исходной смеси с ТМСП выше 70 мол. % состав сополимера идентичен составу мономерной смеси. При более низком содержании МП в исходной смеси сополимер обогащен звеньями ТМСП. Константы сополимеризации МП (M_1) и ТМСП составляют $r_1 =$

$= 0.79 \pm 0.05$, $r_2 = 1.30 \pm 0.12$. Значения относительной активности мономеров ($r_1 r_2 \approx 1$) и вид кривой состава указывают на статистический характер сополимеризации, близкий к идеальному.

Кривая 2 на рис. 3 показывает, что при всех соотношениях мономеров МП и ТМГП в исходной смеси доля звеньев МП в продуктах сополимеризации значительно ниже содержания этого мономера в исходной смеси. Обогащение сополимеров звеньями ТМГП свидетельствует о существенно более высокой активности этого мономера в сополимеризации. Константы сополимеризации МП (M_1) и ТМГП составляют $r_1 = 1.28 \pm 0.57$, $r_2 = 31.46 \pm 4.30$. Вид зависимости и значения констант относительной активности ($r_1 > 1$, $r_2 \gg 1$) указывают на тенденцию к блочной сополимеризации.

Как отмечено выше, при изучении сополимеризации фенилацетилена с различными замещенными ацетиленами [10], а также при сополимеризации ТМСП с дизамещенными ацетиленами [11], установлено влияние стерического фактора сомономера на его координационную способность и конкурирующую координацию к активному центру – карбену металла. По всей видимости, изменение активности мономеров в ряду МП < ТМСП < ТМГП в сополимеризации также может быть объяснено стерическим фактором, определяющим доступность связи $\text{C}=\text{C}$ при координации к активному центру растущей цепи. Вероятно, стерические препятствия обусловлены не только наличием объемных заместителей, но и длиной связи $\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\equiv\text{C}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$. Длина связи $\text{C}-\text{C}$ составляет 1.54 Å, в то время как длина связей $\text{C}-\text{Si}$ и $\text{C}-\text{Ge}$ значительно больше и равна 1.87 и 1.93 Å соответственно [21]; это, возможно, способствует большей доступности тройной связи $\text{C}=\text{C}$ при координации в мономере ТМГП и, как следствие, более высокой активности Ge-содержащего ацетиленова в сополимеризации по сравнению с Si-содержащим и углеводородным ацетиленами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masuda T., Higashimura T. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 81. P. 121.
2. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada T. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 25. P. 7473.

3. Plate' N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. № 1. P. 13.
4. Fadeev A.G., Selinskaya Ya.A., Kelley S.S., Meagher M.M., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Volkov V.V. // J. Membr. Sci. 2001. V. 186. № 2. P. 205.
5. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2133.
6. Morisato A., Pinna I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
7. Merckel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinna I., Meakin P., Hill A.J. // Science. 2002. V. 296. P. 519.
8. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 4. P. 1605.
9. Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1259.
10. Masuda T., Yoshizawa T., Okano Y., Higashimura T. // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P. 503.
11. Hamano T., Masuda T., Higashimura T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 9. P. 2603.
12. Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 2. P. 289.
13. Nagai K., Mori M., Watanabe T., Nakagawa T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 1. P. 119.
14. Ghisselini M., Quinzi M., Giacinti Baschetti M., Doghieri F., Costa G., Sarti G.C. // Desalination. 2002. V. 149. № 3. P. 441.
15. Суровцев А.А., Петрушанская Н.В., Карпов О.П., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. Пат. 2228323 Россия. 2004.
16. Kelen T., Tudos F., Turczanyi B., Kennedy J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1977. V. 15. № 12. P. 3047.
17. Kelen T., Tudos F., Turczanyi B. // Polym. Bull. 1980. V. 2. № 1. P. 71.
18. Kunzler J.F., Percec V. // Polym. Bull. 1987. V. 18. № 4. P. 303.
19. Fujimori J., Masuda T., Higashimura T. // Polym. Bull. 1988. V. 20. № 1. P. 1.
20. Kunzler J.F., Percec V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 5. P. 1221.
21. Lange's Handbook of Chemistry. / Ed. By Dean J.A. New York: McGraw-Hill, 1992.

Copolymerization of 4-Methyl-2-Pentyne with 1-Trimethylsilyl-1-Propyne and 1-Trimethylgermyl-1-propyne with Nb-Containing Catalysts

S. M. Matson, G. N. Bondarenko, and V. S. Khotimskii

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

e-mail: matson@ips.ac.ru

Abstract—It has been shown that the copolymerization of 4-methyl-2-pentyne with 1-trimethylsilyl-1-propyne or 1-trimethylgermyl-1-propyne with the use of niobium pentachloride-based catalysts systems in the presence of Ph₃Bi, Et₃SiH, and Bu₄Sn as cocatalysts yields corresponding copolymers of various compositions. The technique of determining composition of copolymers from their IR spectra has been developed. The reactivity ratios of the monomers have been estimated. It has been demonstrated that these values increase in a sequence 4-methyl-2-pentyne → 1-trimethylsilyl-1-propyne → 1-trimethylgermyl-1-propyne.