

УДК 541.64:547(345+258.11)

“ЖИВАЯ” ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА И 1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{NbCl}_5\text{--Ph}_4\text{Sn}^1$

© 2008 г. Э. Ю. Султанов, М. Ю. Горшкова, Е. Н. Семенистая, В. С. Хотимский

Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева РАН
(ИНХС РАН)

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 26.02.2008 г.

Принята в печать 23.06.2008 г.

Изучена полимеризация 4-метил-2-пентина и 1-триметилсилил-1-пропина на катализитических системах на основе пентахлорида ниobia в присутствии сокатализаторов Et_3SiH , Bu_4Sn , Ph_3SiH . Получены прямые доказательства “живой” полимеризации 4-метил-2-пентина и 1-триметилсилил-1-пропина на катализитической системе $\text{NbCl}_5\text{--Ph}_4\text{Sn}$: линейная зависимость ММ от конверсии и продолжение роста цепи при введении новой порции мономера.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению полимеризации замещенных ацетиленов связан с уникальными свойствами образующихся полиацетиленов, которые находят применение как электрические проводники, газоразделительные мембранны, жидкие кристаллы, органические светоизлучающие диоды, а также используются в стекловолоконной и нелинейной оптике [1–3].

За последние 20 лет были подробно изучены реакции полимеризации ряда замещенных ацетиленов на разных катализитических системах и в различных условиях. В настоящее время принято, что полимеризация ацетиленовых углеводородов представляет собой метатезисную полимеризацию, которая в присутствии катализаторов переходных металлов 5- и 6-й групп протекает по карбеновому механизму. Этот механизм для полимеризации замещенных ацетиленов был предложен еще в 1975 г. [4], а позже был подтвержден полимеризацией фенилацетиlena, меченного атомами ^{13}C [5]. В 1987 г. были впервые опубликованы данные, свидетельствующие о “живой” полимеризации некоторых ацетиленов [6, 7]; с тех пор

были получены доказательства “живой” полимеризации монозамещенных ацетиленов [8, 9] и дизамещенных ацетиленов [1, 6], не содержащих объемных заместителей, на катализаторах на основе MoOCl_4 и WCl_4 , монозамещенных ацетиленов [7] на катализаторах на основе MoCl_5 , 2-бутина [10] на карбенах тантала, фенилацетиленов [11, 12] на комплексах родия. В то же время “живая” полимеризация дизамещенных ацетиленов, имеющих разветвленную структуру и содержащих объемные заместители, изучена мало.

С другой стороны, 1,2-замещенные полиацетилены, такие как поли-1-триметилсилил-1-пропин (ПТМСП) и поли-4-метил-2-пентин (ПМП) благодаря своим уникально высоким коэффициентам газопроницаемости, высокой селективности к конденсирующимся углеводородам и хорошим механическим свойствам являются перспективными материалами для использования в качестве высокоэффективных паро- и газоразделительных мембран [13–16]. Данных о “живой” полимеризации 4-метил-2-пентина в литературе нет, а для 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) нет прямого доказательства “живой” полимеризации (продолжения роста цепи при добавлении второй порции мономера). Известно, что “живая” полимеризация позволяет получать полимеры с заданной ММ, узким ММР, низкой композиционной неоднородностью, а также дает возможность

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00553-а).

E-mail: sultanov@ips.ac.ru (Султанов Эльдар Юсуфович).

проводить синтез блок-сополимеров методом последовательной полимеризации мономеров. Блок-сополимеры 4-метил-2-пентина с ТМСП могут сочетать ценные качества ПМП и ПТМСП и представлять практический интерес.

В настоящей работе изучена возможность "живой" полимеризации 4-метил-2-пентина и ТМСП на катализитической системе $\text{NbCl}_5\text{--Ph}_4\text{Sn}$ в циклогексане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для полимеризации использовали мономеры 4-метил-2-пентин (99.9%) и ТМСП (99.9%), синтезированные по методикам, разработанным совместно с Научно-производственным объединением Открытое акционерное общество "Ярсинтез" [17, 18]. Для дополнительной очистки перед полимеризацией мономер и циклогексан (99%) фирмы "Fluka" трижды перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона высокой чистоты.

Катализатор пентахлорид ниобия NbCl_5 (99.9%) фирмы "Fluka", а также сокатализаторы тетрафенилолово Ph_4Sn (97%), тетрабутиловово Bu_4Sn (98%), трифенилсилан Ph_3SiH (97%) и триэтилсилан Et_3SiH (97%) фирмы "Fluka" использовали без дополнительной очистки.

Методика полимеризации 4-метил-2-пентина заключается в следующем. В стеклянном реакторе в токе аргона высокой чистоты при 25°C в течение 30 мин интенсивно перемешивали раствор 0.15 г (0.55 ммоля) NbCl_5 и 0.24 г (0.55 ммоля) Ph_4Sn в 28 мл циклогексана. Затем к катализитическому раствору добавляли 2.4 г (27.5 ммолей) 4-метил-2-пентина. Перед выделением полимера реакционную массу обрабатывали метанолом (30 мл) для дезактивации катализатора. Далее полимер растворяли в CCl_4 (300 мл) и осаждали в метаноле (1.5 л), отфильтровывали и высушивали на воздухе в течение 24 ч. Полученный полимер повторно растворяли в CCl_4 и переосаждали в метаноле, высушивали в вакууме, после чего определяли выход продукта.

При последовательной полимеризации вторую порцию мономера вводили через 24 ч (за это время первая порция мономера полимеризуется на 100%).

Полимеризацию ТМСП осуществляли по аналогичной методике.

Значения характеристической вязкости для образцов полимеров измеряли в CCl_4 при 25°C в вискозиметре Оствальда–Уббелоде.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ в циклогексане при 20°C, используя хроматограф марки "Waters", оснащенный рефрактометрическим детектором "Waters R401" и системой колонок: 2 × PLgel 5 μ MiniMIX-C. Молекулярно-массовые характеристики рассчитывали по калибровочной зависимости, полученной для охарактеризованных образцов с различными ММ (ГПХ с детекторами по светорассеянию и рефрактометрии в циклогексане). Точность определения ММ ±10%. Сбор и обработку данных проводили с помощью программного обеспечения Мультихром 1.6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор Nb-содержащих катализаторов для полимеризации 4-метил-2-пентина и ТМСП обусловлен тем, что ПМП с выходом, близким к 100%, образуется только на катализаторах на основе NbCl_5 [16]. Оптимальным растворителем как для 4-метил-2-пентина, так и для ТМСП, является циклогексан [19], в котором оба мономера полимеризуются в гомогенных условиях. Изучение полимеризации этих мономеров в одиних и тех же условиях связано с возможным применением полученных данных в дальнейших исследованиях при синтезе блок-сополимеров ТМСП с 4-метил-2-пентином методом последовательной полимеризации.

Известно, что использование сокатализаторов при полимеризации замещенных ацетиленов на хлоридах переходных металлов 5- и 6-й групп, как правило, ускоряет полимеризацию [20]. Сокатализаторы выступают в качестве слабых восстановительных агентов по отношению к пентахлориду ниobia, что способствует образованию более активных частиц, на которых осуществляется быстрый рост цепи. Исследование полимеризации 4-метил-2-пентина и ТМСП на чистом NbCl_5 и на NbCl_5 с сокатализаторами Et_3SiH , Bu_4Sn , Ph_4Sn , Ph_3SiH показало, что оба мономера полимеризуются с выходом 100% на катализаторах $\text{NbCl}_5\text{--Ph}_4\text{Sn}$ и $\text{NbCl}_5\text{--Ph}_3\text{SiH}$ (табл. 1), что является

Таблица 1. Полимеризация 4-метил-2-пентина и ТМСП на катализитических системах на основе NbCl_5 в циклогексане ($[\text{мономер}]_0 = 1$ моль/л, [катализатор] = [сокатализатор] = 20 ммоль/л, время полимеризации 24 ч, $T = 25^\circ\text{C}$)

Полимер	Катализитическая система	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$[\eta]$, дЛ/г
ПМП	NbCl_5	90	760	1.95	3.10
	$\text{NbCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$	~100	260	1.85	3.00
	$\text{NbCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$	~100	525	1.90	2.80
	$\text{NbCl}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$	~100	240	1.80	2.80
	$\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{SiH}$	~100	330	2.30	2.20
ПТМСП	NbCl_5	90	205	1.50	0.75
	$\text{NbCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$	50	310	1.70	1.00
	$\text{NbCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$	~100	260	1.50	0.55
	$\text{NbCl}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$	65	350	2.40	1.20
	$\text{NbCl}_5/\text{Ph}_3\text{SiH}$	~100	245	1.75	0.75

ся предпосылкой протекания “живой” полимеризации в этих условиях. Для полученных полимеров ПТМСП и ПМП молекулярно-массовое распределение имеет мономодальный характер и значение $M_w/M_n \geq 1.5$. Для идеальной “живой” полимеризации $M_w/M_n \leq 1.1$ и может быть достигнуто при эффективном смешении реагентов в ходе полимеризации. Наблюданное существенное расширение ММР при полимеризации, вероятно, связано с тем, что изучение процесса осуществляется в условиях образования полимеров с высокой ММ ($M_n > 2 \times 10^5$), вследствие чего не удается провести достаточно эффективное перемешивание и, следовательно, строго соблюсти постоянство концентрации мономера по всему реактору и однородность температуры реакционной смеси по объему.

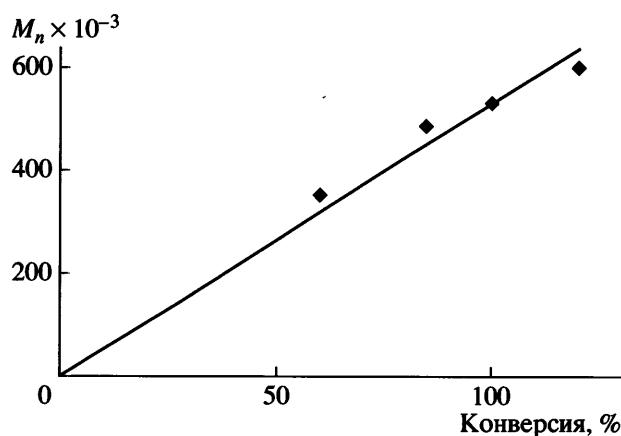


Рис. 1. Зависимость M_n ПМП от конверсии мономера.

Для дальнейшего изучения полимеризации 4-метил-2-пентина и ТМСП нами была выбрана катализитическая система $\text{NbCl}_5-\text{Ph}_4\text{Sn}$. Зависимость M_n от конверсии 4-метил-2-пентина (рис. 1) имеет линейный характер, что является одной из особенностей “живой” полимеризации. Наблюдаемое отклонение от линейности можно объяснить тем, что при высоких конверсиях образуются полимеры с высокими ММ и характеристической вязкостью, что затрудняет тепло- и массообмен в процессе полимеризации. При добавлении в реакционную смесь (после конверсии мономера 100%) новой порции 4-метил-2-пентина полимеризация возобновляется. В результате образуется полимер с узким ММР (рис. 2) и большей ММ (табл. 2). Повышение ММ при введении новой порции мономера означает продолжение ро-

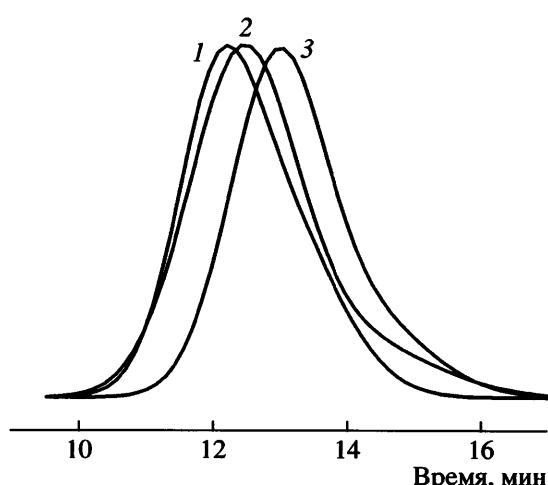


Рис. 2. Кривые ММР образцов ПМП. Конверсия 120 (100 + 20) (1), 100 (2) и 60% (3).

Таблица 2. Полимеризация 4-метил-2-пентина на $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ в циклогексане ($[\text{мономер}]_0 = 1 \text{ моль/л}$, [катализатор] = [сокатализатор] = 20 ммоль/л, $T = 25^\circ\text{C}$)

Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[η], дл/г
60	350	1.6	1.2
85	485	1.9	2.2
100	525	1.9	2.8
120*	600	1.8	3.3

* Здесь и в табл. 3 [мономер]₀ = 1 моль/л + 1 моль/л, вторую порцию мономера добавляли через 24 ч.

Таблица 3. Полимеризация ТМСП на $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ в циклогексане ($[\text{мономер}]_0 = 1 \text{ моль/л}$, [катализатор] = [сокатализатор] = 20 ммоль/л, $T = 25^\circ\text{C}$)

Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[η], дл/г
20	60	1.9	0.15
85	200	1.6	0.45
100	260	1.5	0.55
200*	480	2.3	1.40

ста цепи, т.е. рост цепи продолжается на “живых” активных центрах образовавшегося полимера. Это является главным доказательством “живой” полимеризации. Таким образом, полученные данные, а именно рост цепи при добавлении новой порции мономера, линейная зависимость M_n от конверсии и узкое ММР свидетельствуют о протекании полимеризации 4-метил-2-пентина по механизму “живых” цепей. Невысокая конверсия второй порции мономера, возможно, связана с увеличением вязкости реакционной смеси, обусловленной высокой ММ полимера, что приводит

к значительному уменьшению скорости роста цепи.

При полимеризации ТМСП установлена линейная зависимость M_n от конверсии мономера (рис. 3). Узкое ММР и линейная зависимость M_n от конверсии ТМСП также были получены в работах [7, 21], однако продолжения роста цепи при введении новой порции мономера в них не наблюдалось. Данный факт авторы объясняли наличием примесей в исходном мономере, а также высказывалось предположение, что это может быть связано с природой используемой полимеризационной системы. В нашей работе при добавлении в реакционную смесь (после конверсии мономера 100%) новой порции ТМСП полимеризация возобновляется, и новая порция мономера полимеризуется полностью. При этом увеличивается ММ (табл. 3) и образуется полимер с мономодальным ММР (рис. 4). Некоторое расширение ММР можно объяснить возрастанием вязкости полимеризационного раствора, что в свою очередь затрудняет перемешивание и равномерное распределение мономера в реакционной смеси.

Таким образом, при полимеризации на катализаторе $\text{NbCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ как 4-метил-2-пентина, так и ТМСП, наблюдается линейная зависимость M_n от конверсии, узкое и мономодальное ММР и продолжение роста цепи при введении новой порции мономера. На основании этих данных можно заключить, что реакция образования ПМП и

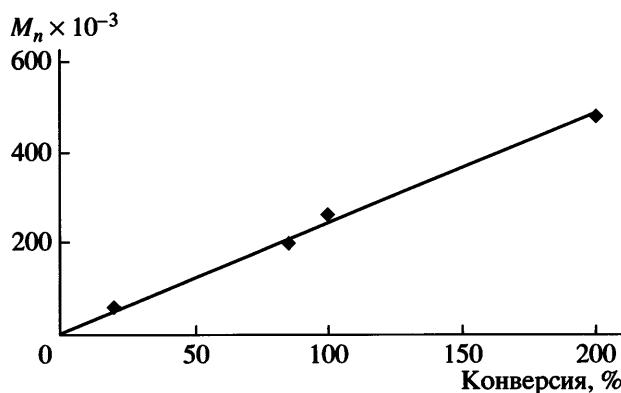


Рис. 3. Зависимость M_n ПТМСП от конверсии мономера.

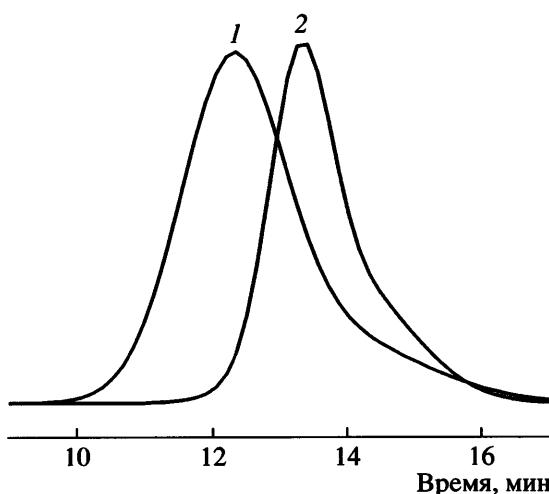


Рис. 4. Кривые ММР образцов ПТМСП. Конверсия 200 (100 + 100) (1) и 100% (2).

ПТМСП представляет собой “живую” полимеризацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masuda T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2007. V. 45. № 2. P. 165.
2. *Lam J.W., Tang B.Z.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 17. P. 2607.
3. *Masuda T., Higashimura T.* // *Adv. Polym. Sci.* 1987. V. 81. P. 121.
4. *Masuda T., Sasaki N., Higashimura T.* // *Macromolecules.* 1975. V. 8. № 6. P. 717.
5. *Katz T.J., Hacker S.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 7. P. 2182.
6. *Masuda T., Yoshimura T., Fujimori J., Higashimura T.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987. № 23. P. 1805.
7. *Kunzler J., Percec V.* // *Polym. Bull.* 1987. V. 18. № 4. P. 303.
8. *Hayano S., Masuda T.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 2. P. 233.
9. *Kunzler J., Percec V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. № 5. P. 1221.
10. *Wallace K.C., Liu A.H., Davis W.M., Schrock R.R.* // *Organometallics.* 1989. V. 8. № 3. P. 644.
11. *Saeed I., Shiotsuki M., Masuda T.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 25. P. 8567.
12. *Mayershofer M.G., Nuyken O.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 23. P. 5723.
13. *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.
14. *Yave W., Peinemann K.-V., Shishatskiy S., Khotimskiy V., Chirkova M., Matson S., Litvinova E., Lecerf N.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 25. P. 8991.
15. *Morisato A., Pinna I.* // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 121. № 2. P. 243.
16. *Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1259.
17. *Суровцев А.А., Петрушинская Н.В., Карпов О.П., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г.* Пат. 2228323 Россия // Б.И. 2004. № 13.
18. *Литвинова Е.Г., Мелехов В.М., Петрушинская Н.В., Роцева Г.В., Федотов В.Б., Фельдблум В.Ш., Хотимский В.С.* Пат. 1823457 Россия // Б.И. 1993. № 23.
19. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinna I.* // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. № 5. P. 721.
20. *Masuda T., Isobe E., Hamano T., Higashimura T.* // *Macromolecules.* 1986. V. 19. № 9. P. 2448.
21. *Fujimori J., Masuda T., Higashimura T.* // *Polym. Bull.* 1988. V. 20. № 1. P. 1.

Living Polymerization of 4-Methyl-2-pentyne and 1-Trimethylsilyl-1-propyne Initiated by $\text{NbCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}_1$ Catalyst

E. Yu. Sultanov, M. Yu. Gorshkova, E. N. Semenistaya, and V. S. Khotimskii

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

e-mail: sultanov@ips.ac.ru

Abstract—The polymerization of 4-methyl-2-pentyne and 1-trimethylsilyl-1-propyne initiated by catalytic systems based on niobium pentachloride and Et_3SiH , Bu_4Sn , Ph_4Sn , and Ph_3SiH as cocatalysts has been investigated. Direct evidence for the living polymerization of 4-methyl-2-pentyne and 1-trimethylsilyl-1-propyne with the $\text{NbCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}_1$ catalytic system is derived. These are the linear molecular mass dependence on conversion and the continuation of chain propagation after introduction of a new monomer portion.