

УДК 541.64+542.952/954

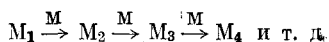
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. КОРШАК, Л. М. ВАРДАНЯН, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

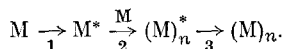
О ЦЕПНОЙ ПРИРОДЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДИСПРОПОРЦИОНИРУЮЩИХ СИСТЕМ

В последние годы рядом работ было показано, что под влиянием каталитических систем на основе соединений переходных металлов (например W, Mo, Re, Os) циклоолефины и циклодиены полимеризуются с образованием высокомолекулярных ненасыщенных полимеров (¹⁻⁴). Процесс полимеризации циклоолефинов в присутствии указанных систем протекает за счет диспропорционирования двойных связей (³) аналогично реакциям перераспределения двойных связей в олефинах на тех же катализаторах.

Независимо от природы активных центров процесс полимеризации циклоолефинов при перераспределении двойных связей принципиально может протекать по ступенчатому или цепному механизму. Первый процесс должен протекать через последовательные стадии образования димеров, тримеров, тетрамеров и т. д., сопоставимых по своей реакционной способности с исходным мономером (в случае малонапряженных циклов):



Цепной процесс включает стадии инициирования (1) и роста (2) и обрыва (3) (передачи) цепи:



При ступенчатом механизме в начальной стадии полимеризации система должна в основном состоять из олигомерных продуктов реакции. В случае же цепного процесса, если рост цепи протекает с большой скоростью и процесс лимитируется только скоростью образования начальных активных центров M^* , высокомолекулярные продукты должны образовываться уже на самой ранней стадии полимеризации. Так, из оценки количества олигомеров, образующихся на ранних стадиях полимеризации, и молекулярного веса полимера можно сделать вывод в пользу цепного или ступенчатого механизма полимеризации циклоолефинов.

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные, указывающие на цепной характер процесса раскрытия циклоолефинов.

В работе в качестве мономеров были использованы циклооктадиен-1,5 (ЦОД), циклооктен (ЦОК), циклододецен (ЦДДЦ) и норборнен (НБ) (бицикло-2,2,1-гептен-2). Каталитический комплекс готовили смешением бензольных растворов WCl_6 ($0,2 \cdot 10^{-2}$ мол/л) и Al (изо- C_4H_9)₂Cl при соотношении $Al/W = 5/1$. Полимеризацию проводили в среде сухого аргона при комнатной температуре. Процесс обрывали метанолом и отбирали пробу из реакционной смеси для хроматографического анализа. Протекающие реакции полимеризации контролировали по выходу полимера и убыли мономеров (в случае ЦОД и НБ). Для количественной оценки расхода мономеров применяли газожидкостную хроматографию (г.ж.х.).

В табл. 1 приведены значения характеристических вязкостей (+20° в толуоле) различных полимеров, полученных при раскрытии циклоолефинов при малой глубине конверсии.

Видно, что уже при малых степенях конверсии как при гомо-, так и при сополимеризации циклоолефинов характеристические вязкости имеют сравнительно большие значения, что указывает на образование высокомолекулярных полимеров.

Для выяснения общей картины процесса была изучена кинетика образования олигомерных и высокомолекулярных продуктов реакции при по-

Таблица 1

Полимеризация циклоолефинов на каталитической системе
 $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{WCl}_6$

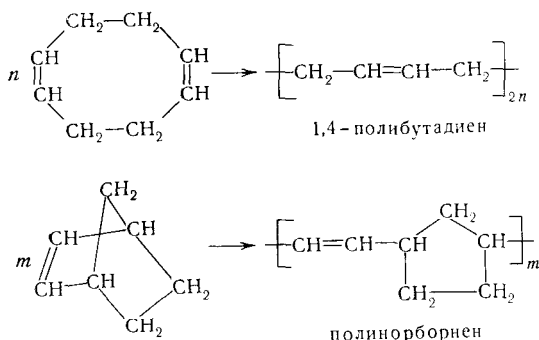
Мономер	Т-ра реакции, °С	Продолж. мин.	Выход полимера, % от теории	$[\eta]$, дл/г
Циклооктадиен-1,5	20	5	10	0,82
Циклооктен	20	300	12	0,88 *
Циклододецен	20	25	6	0,64 **
Норборнен	20	1	9	1,74
Циклооктадиен-1,5/циклооктен (33 мол. %/66 мол. %)	-25	60	8	0,37
Циклооктадиен-1,5/циклододецен (50 мол. %/50 мол. %)	-25	40	7	0,48
Циклооктадиен-1,5/норборнен (75 мол. %/25 мол. %)	-25	20	11	0,62

* При +60° в о-дихлорбензоле.

** При +100° в о-дихлорбензоле.

лимеризации ЦОД. Количество олигомеров определяли по разности между убылью ЦОД (г.ж.х.) и количеством образовавшегося полимера.

Гомополимеры ЦОД и НБ, полученные под влиянием диспропорционирующих систем, характеризуются следующим строением:



На рис. 1 приведены кинетические данные, полученные при полимеризации ЦОД на системе $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{WCl}_6$.

При достижении глубины полимеризации ЦОД более 50%, процесс сильно замедляется. Добавление новой порции комплекса $\text{WCl}_6-\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ приводит к резкому ускорению полимеризации (рис. 1), причем выход полимера достигает 100%. Эти результаты указывают на то, что замедление процесса полимеризации ЦОД при больших конверсиях не является следствием достижения равновесия в системе мономер — полимер, а обусловлен дезактивацией активных центров.

Методом г.ж.х. нами было показано, что в начале замедления полимеризации ЦОД в системе обнаруживается небольшое количество продукта изомеризации циклооктадиена-1,5 — сопряженного циклооктадиена-1,3 (ЦОД-1,3). Его содержание постепенно увеличивается по мере развития

процесса раскрытия ЦОД-1,5. Возможность изомеризации ЦОД-1,5 в ЦОД-1,3 под влиянием соединений переходных металлов, например RhCl_3 , была показана в работе (6).

Нами показано, что ЦОД-1,3 не участвует в реакции раскрытия цикла и ингибирует процесс полимеризации ЦОД-1,5.

Из рис. 1 видно, что содержание олигомерных продуктов в реакционной смеси на начальных стадиях полимеризации ЦОД-1,5 невелико и достигает 10–12% при больших степенях превращения мономера.

Следует отметить, что одновременно с ростом выхода полимера наблюдается рост молекулярного веса. Абсолютные значения $\bar{M}_w$, определенные методом скоростной седиментации для отдельных образцов полученного полибутадиена в указанных условиях, составляли от 170 000 до

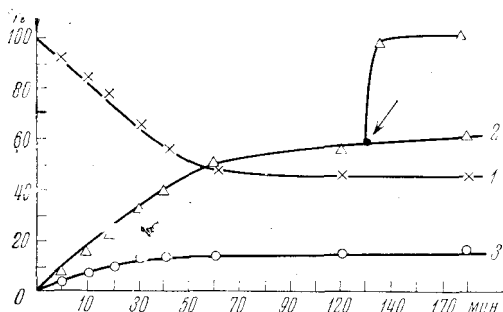


Рис. 1. Кинетика полимеризации циклооктадиена-1,5 в присутствии $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{WCl}_6$. $[\text{ЦОД}] = 1$ мол/л: 1 — содержание мономера в смеси, 2 — выход полимера, 3 — содержание олигомеров (по разности). Место ввода новой порции катализатора отмечено стрелкой

300 000. Полимеризация норборнена — более напряженного циклоолефина — протекает на данной системе с очень большой скоростью с образованием за очень короткий промежуток времени (60 сек.) полимера с высоким молекулярным весом ($[\eta] = 1,74$). В этом случае различия в конверсии, определенные по выходу полимера и убыли мономера (г.ж.х), составляют не более 3%.

Образование олигомерных фракций в процессе полимеризации циклоолефинов возможно либо за счет реакций обрыва и передачи цепи, либо за счет внутрицепного диспропорционирования двойных связей в макромолекулах. Ранее было показано, что линейный 1,4-полибутадиен подвергается внутримолекулярной циклизации под влиянием $\text{WCl}_6 - \text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ с образованием циклических олигомерных продуктов (7).

Выделенные нами олигомерные фракции при полимеризации ЦОД анализировали с помощью масс-спектрологии*. По данным масс-спектров, при конверсии ЦОД в полимер ~7% в системе присутствуют углеводороды с массовыми числами 216, 326, 432, т. е. кратными $(\text{C}_4\text{H}_6)_n$, где $n = 4, 6, 8$. Однако кроме димеров, тримеров и тетрамеров ЦОД были обнаружены также в сопоставимых количествах углеводороды с массовыми числами 162, 270, 378, т. е. кратными $(\text{C}_4\text{H}_6)_n$, где $n = 3, 5, 7$. Эти циклические углеводороды могут образоваться только в результате выброса фрагментов из макромолекулы за счет внутрицепных реакций диспропорционирования $\text{C}=\text{C}$ -связей.

Приведенные экспериментальные данные указывают на цепной характер процессов раскрытия циклоолефинов под влиянием диспропорционирующих систем. Не исключена возможность, что и реакции перераспределения $\text{C}=\text{C}$ -связей в линейных олефинах также протекают по цепному механизму.

В табл. 1 приведены данные по молекулярным весам сополимеров ЦОД с НБ, ЦОК и ЦДДЦ. Константы сополимеризации для пары ЦОД — ЦОК равны $r_1 = 0,38$, $r_2 = 2,38$, а для пары ЦОД — ЦДДЦ $r_1 = 1,12$ и

* Авторы выражают благодарность Ю. В. Денисову за масс-спектроскопические исследования.

$r_2 = 0,85$. Значения этих констант характеризуют относительную реакционную способность мономеров лишь при малых глубинах конверсии.

Однако дальнейшее углубление процесса диспропорционирования с участием двойных связей образовавшихся макромолекул приводит в конце процесса к образованию статистических сополимеров, не отличающихся по составу от исходной смеси мономеров.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Dall'Asta, G. Mazzanti et al., *Makromolek. Chem.*, **56**, 224 (1962).
² N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 5, 2209 (1967).
³ F. W. Michelotti, W. P. Keaveney, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 895 (1965). ⁴ G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.*, **76**, 765 (1964). ⁵ G. Dall'Asta, G. Motroni, *Europ. Polym. J.*, **7**, 707 (1971). ⁶ J. K. Nicholson, B. L. Shaw, *Tetrahedron Letters*, **39**, 3533 (1965). ⁷ Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск, Ю. А. Патрушин, *ДАН*, **195**, 1388 (1970).