

Л. М. ВАРДАНЯН, Ю. В. КОРШАК, С. А. ПАВЛОВА,
Г. И. ТИМОФЕЕВА, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДИСПРОПОРЦИОНИРУЮЩИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

В работах последних лет показано, что полимеризация ненасыщенных карбоциклических соединений под влиянием диспропорционирующих систем на основе соединений W, Mo, Re и других переходных металлов протекает с образованием высокомолекулярных соединений с ненасыщенностью, близкой к 100% (1-3). Ряд авторов высказали предположение, что раскрытие циклоолефинов под влиянием указанных диспропорционирующих систем протекает по цепному механизму через стадии инициирования, роста и обрыва цепи (4, 5).

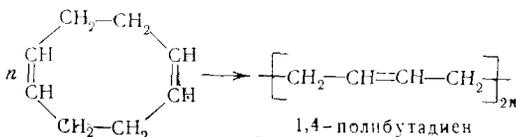
В работе (6) приводятся экспериментальные доказательства протекания реакции дециклизации по цепному механизму. Одним из методов изучения механизма процесса является исследование молекулярновесовых характеристик и молекулярновесового распределения полученных полимеров.

В настоящей работе приведены данные по изучению свойств растворов 1,4-полибутадиенов (ПБД), полученных раскрытием циклооктадиена-1,5 (ЦОД) под влиянием диспропорционирующей системы $Al(изо-C_4H_9)_2Cl - WCl_6$. Полимеризацию ЦОД проводили в атмосфере сухого аргона в бензоле при комнатной температуре. Каталитический комплекс формировали смешиванием бензольных растворов WCl_6 ($9,2 \cdot 10^{-4}$ мол/л) и $Al(изо-C_4H_9)_2Cl$ при соотношении $Al/W = 5/1$ и концентрации мономера 0,9 мол/л. Полимер осаждали метанолом, содержащим антиоксидант — пеозон Д.

Измерения характеристической вязкости $[\eta]$, константы седиментации S_0 , коэффициента диффузии D_0 и молекулярных весов \bar{M}_w и \bar{M}_z проводили при 20° в системе *n*-гексан — *n*-гептан (1 : 1 по объему), которая является θ -растворителем для линейного 1,4-цис-полибутадиена (7). Определение S_0 , D_0 , \bar{M}_w и \bar{M}_z проводили на ультрацентрифуге Г-120 (фирма МОМ, Венгрия) при скорости вращения ротора 6000—33 000 об/мин. Инкремент показателя преломления dn/dc , измеряли на дифференциальном рефрактометре, удельный парциальный объем \bar{v} измеряли пикнометрически при той же температуре. Кривые м.в.р. строили из данных скоростной седиментации нефракционированных образцов по методу Гостинга (8).

Основные экспериментальные данные по изучению свойств растворов 1,4-полибутадиенов приведены в табл. 1. Следует отметить, что найденные молекулярновесовые характеристики ПБД из бутадиена полностью совпадают с литературными (7, 9).

Известно, что раскрытие ЦОД под влиянием диспропорционирующих систем приводит к образованию 1,4-полибутадиена:



В то же время, как видно из данных табл. 1, свойства растворов синтезированных нами полимеров отличаются от таковых для 1,4-полибутадиена, полученного полимеризацией бутадиена в присутствии катализатора Циглера — Натта. Из сравнения значений второго вириального коэффициента A_2 и константы Хаггинса K_H видно, что выбранная нами система *n*-гексан — *n*-гептан, известная как θ -система для линейного 1,4-цис-полибутадиена (⁷, ⁹), не является таковой для 1,4-полибутадиенов, полученных из ЦОД. Сопоставление найденных величин dn/dc и \bar{v} также указывает на различие в свойствах из растворов. Кроме того, выведенная нами зависимость $S_0 \sim \bar{M}_w$ в указанном выше растворителе для ПБД из ЦОД имеет иной характер, чем для линейного ПБД (⁷), а именно $S_0 = 9,55 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,56}$, которая была выведена с учетом полидисперсности образцов.

Эти различия в свойствах растворов указывают на то, что синтезированные нами полимеры из ЦОД имеют структуру, отличную от линейной. Следует отметить, что предложенный в работе (²) механизм раскрытия циклоолефинов за счет перераспределения их двойных связей может приводить к полимерам макроциклической структуры. По-видимому, указанные различия в свойствах растворов полученных полимеров свидетельствуют в пользу присутствия циклических макромолекул в синтезированном нами полибутадиене из ЦОД.

В табл. 1 приведены также данные по измерению средних молекулярных весов \bar{M}_w и \bar{M}_z и коэффициентов полидисперсности \bar{M}_z/\bar{M}_w . Видно, что с развитием процесса полимеризации ЦОД характеристическая вязкость $[\eta]$ и \bar{M}_w возрастают на ранних стадиях, а затем несколько снижаются. В то же время величина \bar{M}_z/\bar{M}_w остается постоянной ($\sim 1,3$), а затем увеличивается с уменьшением \bar{M}_w .

Эти данные свидетельствуют о том, что на ранних стадиях процесса раскрытия цикла, когда концентрация мономера по сравнению с полимером много выше, имеет место внедрение мономера в полимерную цепь, что приводит к увеличению молекулярного веса. Поскольку количество способных к диспропорционированию двойных связей сохраняется неизменным, то по мере развития процесса и накопления полимера в реакционной среде начинают играть все большую роль внутри- и межцепные взаимодействия двойных связей макромолекул под влиянием диспропор-

Таблица 1

Экспериментальные молекулярно-весовые характеристики исследованных 1,4-полибутадиенов

№	Полимер	Продолжит. синтеза, мин.	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	S_0 , св	$D_0 \cdot 10^4$, см ² /сек	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$, мл/г	K_H , дл/г	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_z/\bar{M}_w	dn/dc , мл/г	\bar{v} , мл/г
1	ПБД из БД *	120	52	0,73	12,8	3,2	385	0,25	0,70	490	1,3	0,189	1,065
2	ПБД из ЦОД	5	19	0,59	8,1	5,9	172	1,15	0,61	225	1,3	0,152	1,080
3	То же	10	25	0,65	9,2	5,0	225	2,20	0,52	330	1,4	0,152	1,080
4	» »	60	36	0,74	10,7	3,9	303	3,15	0,38	400	1,3	0,152	1,080
5	» »	1200	40	0,67	9,9	4,1	288	1,25	0,22	610	2,1	0,152	1,080

* Линейный 1,4-полибутадиен получен полимеризацией бутадиена (БД) на системе $CoCl_2 - Al(изо-C_2H_5)_2Cl - пиридин$.

ционирующей системы. Следствием этих реакций является расширение м.в.р. образующегося полибутадиена.

Если изобразить графически зависимость \bar{M}_n от степени конверсии полимера на ранних стадиях процесса (рис. 1), то видно, что эта зависимость имеет линейный характер. Линейность \bar{M}_n от степени конверсии

характерна для цепных процессов, где реакция обрыва полностью исключена, т.е. для живущих полимеров ⁽¹⁰⁾. В такой системе все растущие цепи (живущие полимеры) имеют равную вероятность присоединять молекулу мономера, в результате чего получающийся полимер имеет распределение Пуассона ⁽¹¹⁾:

$$P_j = e^{-\nu} \nu^{j-1} / (j-1)!$$

Для этого распределения характерно равенство коэффициентов полидисперсности $\bar{M}_w / \bar{M}_n = \bar{M}_z / \bar{M}_w = 1$.

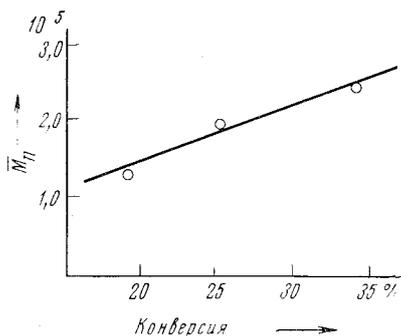


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса \bar{M}_n от степени конверсии в процессе полимеризации циклооктадиена

Рис. 2. Кривые молекулярно-взвешенного распределения 1,4-полибутадиенов с различными степенями конверсии. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

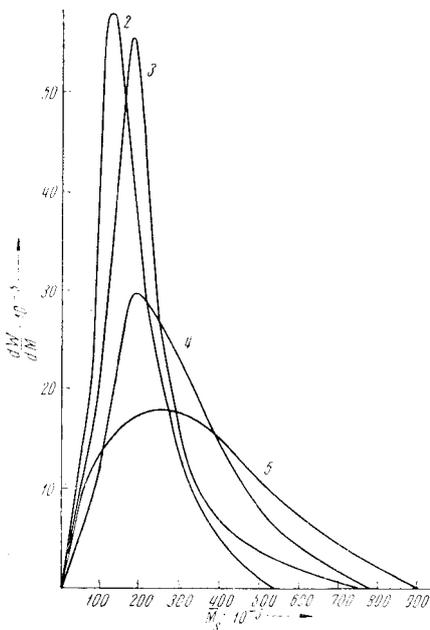


Рис. 2

Нами были рассчитаны кривые м.в.р. для синтезированных полибутадиенов с различными степенями конверсии. Как видно из рис. 2 и табл. 2, полученные полимеры на ранних стадиях процесса имеют узкое распределение с коэффициентом полидисперсности, близким к единице (1,25–1,3). Равенство найденных значений коэффициентов полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n и \bar{M}_z / \bar{M}_w , а также форма кривых м.в.р. указывают на то, что распределение исследованных нами полимеров близко к распределению Пуассона.

Таблица 2

Средние молекулярные веса и коэффициенты полидисперсности полибутадиенов, рассчитанные из кривых м.в.р.

№	Полимер	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_z / \bar{M}_w
1	ПБД из БД	233	371	508	1,60	1,36
2	ПБД из ЦОД	146	190	247	1,28	1,29
3	То же	200	252	325	1,26	1,29
4	» »	247	320	400	1,27	1,25
5	» »	150	300	665	2,00	2,20

Как известно, одним из условий получения пуассоновского распределения является необратимость процесса присоединения мономера к активному центру, т.е. когда скорость деполимеризации пренебрежимо мала. Однако масс-спектроскопические исследования продуктов полимеризации ЦОД в присутствии $Al(изо-C_4H_9)_2Cl - WCl_6$ ⁽⁶⁾ показывают, что даже на

самых ранних стадиях процесса в системе присутствуют олигомеры — фрагменты выброса, образовавшиеся в результате внутримолекулярных взаимодействий макромолекул, т.е. имеет место своего рода деполимеризация. Этим можно объяснить тот факт, что значение найденных нами коэффициентов полидисперсности отличается от единицы.

Внутрицепное диспропорционирование двойных связей образующихся макромолекул начинает играть заметную роль с уменьшением концентрации мономера, приводя к существенному расширению м.в.р. по сравнению с распределением в начале процесса полимеризации (рис. 2, 5). Действительно, коэффициенты полидисперсности, рассчитанные из этой кривой, соответственно составляют $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,0$ и $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 2,2$. Это находится в согласии с работой (12), где показано, что окончательное равновесие в системе, в которой протекает процесс деполимеризации, приводит к наиболее вероятному распределению Флори.

В заключение авторы выражают благодарность Н. С. Ениколопяну за участие в обсуждении результатов.

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

Поступило
19 VII 1972

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Natta, G. Dall'Asta et al., *Makromolek. Chem.*, **91**, 87 (1966). ² K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, *Addition and Condensation Polymerization Processes*, Washington, 1969, p. 399. ³ P. R. Marshall, B. J. Ridgewell, *Europ. Polymer J.*, **5**, 29 (1969). ⁴ J. L. Herisson, J. Chauvin, *Makromolek. Chem.*, **141**, 161 (1971). ⁵ Б. А. Долгопосок, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, *ДАН*, **202**, 871 (1972). ⁶ Ю. В. Коршак, Л. М. Варданян, Б. А. Долгопосок, *ДАН*, **208**, № 5 (1973). ⁷ И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосевичкий, *Высокомолек. соед.*, **5**, 1049 (1963). ⁸ L. J. Costing, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1548 (1952). ⁹ В. П. Шаталов, Л. А. Григорьева и др., *Каучук и резина*, **1**, 1 (1970). ¹⁰ M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956). ¹¹ P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1561 (1940). ¹² A. Miyake, W. H. Stockmayer, *Makromolek. Chem.*, **88**, 90 (1965).