

УДК 542.952.7

## ХИМИЯ

Ю. В. КОРШАК, М. А. ТЛЕНКОПАЧЕВ, Г. П. ТИМОФЕЕВА,  
С. А. ПАВЛОВА, академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС

# О ЦЕПНОМ ХАРАКТЕРЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТАТЕЗИСА

Проведенными ранее исследованиями (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) было установлено, что термический распад многих полимеров (полиметилметакрилата, полистирола и др.) протекает по радикальному механизму с большой длиной цепи. В отдельных случаях образование активного центра в цепи приводило к полному распаду полимерных молекул до мономерного состояния (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>). В работе (<sup>5</sup>) было показано, что линейный полибутадиен в разбавленных растворах подвергается циклодеструкции под влиянием катализаторов метатезиса. Исходя из цепного характера процесса раскрытия циклоолефи-

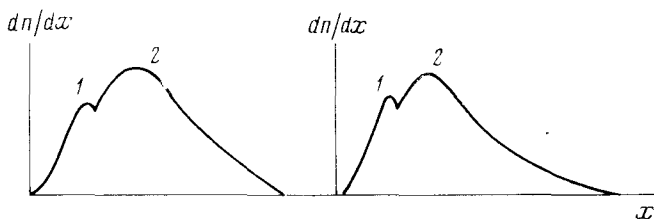
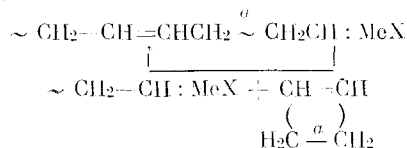


Рис. 1. Седиментограммы низкомолекулярной части поли-  
бутадиена после деструкции: слева —  $t_1=11$  мин.; справа —  $t_2=13$  мин.

нов с участием карбеновых активных центров ( $^{6-8}$ ), можно было ожидать, что в разбавленных растворах вследствие уменьшения вероятности межмолекулярных реакций, возникновение первичного активного центра может привести к полному распаду полимерной молекулы с образованием циклических олигомеров:



В случае малого количества начальных активных центров основная часть полимерных молекул при этом должна оставаться неизменной.

Настоящее исследование посвящено изучению этого вопроса. В качестве объекта исследования был выбран полибутадиеп, не содержащий боковых винильных групп, присутствие которых осложняет процесс циклодеструкции. Полимер получен полимеризацией циклооктадиена-1,5 (ЦОД-1,5) под влиянием диспропорционирующей каталитической системы  $W(OR)_2Cl_2 - AlC_2H_5Cl_2$ . Масс-спектральный анализ показал отсутствие олигомеров в исходном полибутадиепе. Деструкцию полимера проводили

в разбавленном растворе (1 г полимера на 100 мл бензола) в присутствии очень небольшого количества того же катализатора (отношение  $\text{—C=—C—}/W=4000:1$ ;  $\text{Al}/W=5:1$ ). Затем полимер высаживали метанолом (300 мл осадителя на 100 мл бензольного раствора).

Метанольную фракцию сушили в вакууме до постоянного веса и исследовали на ультрацентрифуге (Г-120 MOM) и с помощью масс-спектрографии. По данным масс-спектров в деструктированном полимере присутствуют углеводороды с массовыми числами 216, 270, 324, 378, 432, 486, 540 и 594, т. е. кратными  $(\text{C}_4\text{H}_8)_n$ , где  $n$  от 4 до 11. Из данных седиментационного анализа видно, что метанольная фракция содержит низкомолекулярную часть (рис. 1). Пик 1 соответствует низкомолекулярной фракции, а пик 2 — более высокомолекулярной части, захваченной из основного образца при его переосаждении. Наблюдаемая бимодальность метанольной фракции в данном случае является следствием того, что только незначительная часть макромолекул полибутадиена участвует в реакции циклодеструкции.

Переосажденный после деструкции полимер был исследован методом скоростной седиментации с целью определения его молекулярно-вещного распределения и молекулярно-вещовых характеристик.

На рис. 2 приведены интегральные и дифференциальные кривые (1, 1') деструктированного полибутадиена. На этом же рисунке (кривые 2, 2') показано молекулярно-вещное распределение полибутадиена, не подвер-

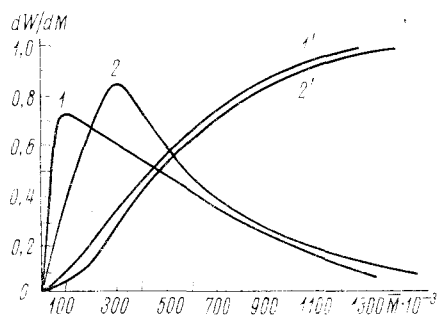


Рис. 2. Дифференциальные и интегральные кривые исходного (2, 2') и деструктированного (1, 1') полибутадиена

Таблица 1

Молекулярно-вещные характеристики исходного и деструктированного полибутадиена

| Полибутадиен                                                                               | [η], дл/г | Конфигурация С=С-связей, % |           | Константа седиментации, $S_0$ св ** | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w' \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | $\bar{M}_w'/\bar{M}_n$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------|-----------|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|
|                                                                                            |           | 1,4-цис                    | 1,4-транс |                                     |                           |                            |                           |                       |                        |
| Исходный                                                                                   | 1.85      | 85                         | 15        | 13.5                                | 780                       | 570                        | 370                       | 1.4                   | $1.5 \pm 0.2$          |
| После обработки системой $\text{W(OR)}_2\text{Cl}_4\text{—Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ | 1.82      | 84                         | 16        | 12.8                                | 745                       | 500                        | 255                       | 1.4                   | $1.9 \pm 0.3$          |

\* Толуол, 25°. \*\* Гексан, 20°.

гнутаго деструкции и переосажденного в тех же условиях. Как следует из рис. 2, молекулярно-вещное распределение полибутадиена после деструкции незначительно отличается от молекулярно-вещного распределения исходного.

В табл. 1 приведены молекулярно-вещные характеристики полимеров (исходного и деструктированного), из которых видно, что  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $S_0$  и  $\bar{M}$  мало меняются по сравнению с исходными. Некоторое снижение  $\bar{M}_n$  и увеличение отношения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , по-видимому, связано с захватом низкомолекулярных осколков при его переосаждении. Как видно, основные молекулярно-вещные характеристики остаются после деструкции неизменными.

ми. Остается неизменным также соотношение цис-/транс-звеньев. Все эти данные показывают, что основная часть макромолекул остается незатронутой в процессе реакции и деструкции подвергается незначительная часть цепей.

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

Поступило  
24 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz, J. Polym. Sci., v. 5, 615 (1950). <sup>2</sup> R. Simha, L. A. Wall, J. Polym. Sci., v. 6, 39 (1951). <sup>3</sup> N. Grassi, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., v. 199, 7, 1 (1949). <sup>4</sup> N. Grassi, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., v. 199, 7, 14 (1949). <sup>5</sup> Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск и др., ДАН, т. 206, 878 (1972). <sup>6</sup> Ю. В. Коршаков, Л. М. Варданян, Б. А. Долгоплоск, ДАН, т. 208, 1138 (1973). <sup>7</sup> B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky et al., Europ. Polym. J., v. 10, 901 (1974). <sup>8</sup> Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Гулякова, ДАН, т. 202, 871 (1972).