

УДК 541.64+542.952/954

ХИМИЯ

М. А. ТЛЕНКОПАЧЕВ, И. А. КОПЬЕВА, Н. А. БЫЧКОВА,
Ю. В. КОРШАК, Г. И. ТИМОФЕЕВА, Е. И. ТИНЯКОВА,
академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИОКТАДИЕНАМЕР — ЦИКЛООЛИГОМЕРЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАТЕЗИСА

В работе ⁽¹⁾ в поликонденсационных системах было впервые показано протекание реакций передачи цепи с разрывом, приводящих в разбавленных растворах к образованию циклических молекул. Были выведены функции м.в.р. для циклических и линейных продуктов и показано, что доля последних убывает по мере разбавления раствора полимера ⁽²⁾.

Как было впервые показано в работе ⁽³⁾, аналогичные реакции протекают в разбавленных растворах 1,4-полибутадиена под влиянием катализаторов метатезиса. Естественно, что доля циклических продуктов и их размеры в состоянии равновесия зависят в основном от концентрации полимера в растворе.

Настоящая работа посвящена изучению процессов циклодеструкции полиоктадиенамера под влиянием катализаторов метатезиса.

Для деструкции использовали высокомолекулярный полиоктадиенамер, полученный полимеризацией циклооктадиена-1,5 на каталитической системе $W(OR)_2Cl_4-Al(C_2H_5)_2Cl_2$ при 20°. В отличие от линейного полибутадиена, полиоктадиенамер не содержит боковых винильных групп, присутствие которых осложняет процесс циклодеструкции. Деструкцию полиоктадиенамера в растворе проводили на той же каталитической системе, продукты реакции отмывали от остатков катализатора подкисленным метанолом и сушили в вакууме. Определяли ненасыщенность олигомеров, микроструктуру и характеристическую вязкость.

Из данных, приведенных в табл. 1, можно видеть, что процесс циклодеструкции полиоктадиенамера протекает быстро при комнатной температуре. Добавление новой порции катализатора приводит к незначительному снижению характеристической вязкости олигомерных продуктов, что указывает на достижение системой состояния, близкого к равновесному. Характеристическая вязкость образующихся олигомеров в этом состоянии возрастает по мере увеличения исходной концентрации полимера. Аналогичным образом протекает процесс деструктивной циклизации 1,4-цис-полибутадиена, полученного полимеризацией бутадиена (табл. 1).

Образующиеся олигомерные продукты по данным я.м.р. сохраняют ненасыщенность исходного полимера. Этот факт указывает на то, что реакция перераспределения двойных связей в полимере протекает без заметного наложения катионных процессов.

Процесс деструктивной циклизации полиоктадиенамера сопровождается цис-транс-изомеризацией двойных связей. При продолжительном воздействии катализатора содержание транс-звеньев приближается к равновесному.

Была изучена полидисперсность олигомерных продуктов, образующихся при деструкции полиоктадиенамера и 1,4-цис-полибутадиена. С этой целью были определены средние молекулярные веса $\bar{M}_z$ и $\bar{M}_w$ образца с $[\eta]=0,22$. Молекулярные веса получены из седиментационных данных по методу установившегося равновесия в тонком слое в шестиканальной

Таблица 1

Изменение характеристической вязкости в процессе деструктивной циклизации полиоктадиенамера (ПОДМ) и 1,4-цис-полибутадиена (ПДБ) под влиянием системы $W(OR)_2Cl_4 + AlC_2H_5Cl_2$ (толуол, 25°, молярное соотношение $-C=C-/W=1000/1$, $Al/W=5/1$)

Исходный полимер	Концентрация раствора полимера, %	Время реакций, мин.	[η], дл/г		Содержание цис-звеньев в олигомерах, %		Ненасыщенность (по я.м.р.), % от теории
			до деструкции	после деструкции	до реакции	после деструкции	
ПОДМ	—	—	2,0	—	85	—	98
	8	3		0,30		60	97
	8	5		0,24		55	96
	8	30		0,24		40	96
Введение новой порции катализатора *							
ПБД	8	68	2,5	0,20	95	36	97
	—	—		—		—	97
	8	10		0,24		80	96
	8	180		0,15		75	96
Введение новой порции катализатора *							
ПОДМ	—	10	2,5	0,15	85	50	94
	—	180		0,15		45	94
	—	—		—		—	96
	1	10		0,09		80	95
	3	—		0,12		75	97
	6	—		0,20		60	97
ПБД	8	—	2,5	0,20	95	45	96
	—	—		—		—	97
	2	20		0,08		85	96
	4	—		0,1		75	96
	8	—		0,20		80	95
	10	—		0,20		70	96
	12	60		0,20		60	95

* После введения новой порции катализатора исходный объем практически не изменялся, новое соотношение $-C=C-/W=500/1$.

Таблица 2

Значения средневесового ($\bar{M}_w$) и Z-среднего ($\bar{M}_z$) молекулярных весов циклических олигомеров, полученных деструкцией полиоктадиенамера под влиянием $W(OR)_2Cl_4-Al(C_2H_5)Cl_2$

Концентрация олигомеров в растворе, %	$M_{0w}^{каж}$	$M_{0z}^{каж}$	[η] в гексане, дл/г	$\bar{M}_w^{ист}$	$\bar{M}_z^{ист}$	Коэффициент полидисперсности $\bar{M}_z/\bar{M}_w$
0,4	16400	30100	0,22	18000	50000	2,8±0,1
0,5	15700	28800				
0,6	15300	24400				

ячейке на ультрацентрифуге 3170 «Б» (МОМ, Венгрия) по методике ⁽¹⁾. Измерения проводили в гексане ($\alpha=0,6590$) при 20° и скорости вращения ротора 20000 об/мин (удельный парциальный объем олигомеров $\bar{v}=1,065$ мл/г). Значения $M_0^{каж}$, полученные для $t=0$ при трех концентрациях экстраполировали на бесконечное разбавление (рис. 1). В табл. 2 приведены величины истинного молекулярного веса $\bar{M}_z$ и $\bar{M}_w$ и полидисперсности. Значение коэффициента полидисперсности, определенное из соотношения Z-среднего ($\bar{M}_z$) и средневесового молекулярных весов

$\bar{M}_z/\bar{M}_w$ всегда меньше величины, полученной из соотношения $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, которая для данного случая может равняться 4–5. Таким образом, процесс деструктивной циклизации полиоктадиенамера приводит к получению олигомерных продуктов с широким молекулярновесовым распределением.

В случае полимеризации циклоолефинов по мере уменьшения концентрации мономера возрастает доля реакций, протекающих с участием двойных связей полимерной цепи, что сопровождается падением молекулярного веса. Это впервые наблюдалось в процессе полимеризации циклопентена⁽⁵⁾, которая характеризуется равновесием полимер — мономер. При

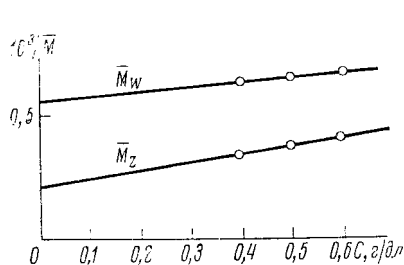


Рис. 1

Рис. 1. Определение истинных значений $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_z$ путем экстраполяции к бесконечному разбавлению

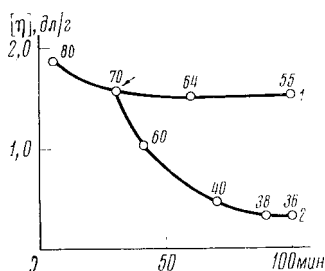


Рис. 2

Рис. 2. Изменение молекулярного веса полиоктадиенамера в ходе полимеризации циклооктадиена-1,5 под влиянием каталитической системы $W(OR)_2Cl_4-AlC_2H_5Cl_2$; концентрация мономера $[M_0]=8$ вес.%; $M_0/W=500:1$; $Al/W=5:1$. Стрелкой отмечен момент введения новой порции катализатора, цифрами — процентное содержание транс-звеньев в олигомерах

полимеризации циклооктадиена-1,5 в растворе можно было ожидать, что в конечном состоянии система будет характеризоваться теми же продуктами, что и в случае деструкции полиоктадиенамера в растворе той же концентрации. Результаты, полученные для полимеризации ЦОД-1,5 приведены на рис. 2. Глубина полимеризации характеризовалась путем определения содержания мономера в растворе методом газожидкостной хроматографии. Как видно из рис. 2, через 5 мин. процесс полимеризации полностью завершается с образованием высокомолекулярного полимера. В дальнейшем наблюдается падение молекулярного веса, связанное с протеканием реакции циклодеструкции. Однако процесс останавливается задолго до достижения равновесия (кривая 1). Прекращение реакции связано, по-видимому, с разрушением катализатора, так как введение новой порции катализатора (без существенного изменения первоначального объема) приводит к дальнейшему развитию процесса (кривая 2). Содержание транс-звеньев непрерывно возрастает с повышением глубины циклодеструкции, приближаясь к равновесному (60–64% транс-звеньев).

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

Поступило
19 XI 1975

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Jacobson, C. O. Beckmann, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., v. 18, 1607 (1950). ² H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., v. 18, 1600 (1950). ³ Е. Н. Крочачева, Б. А. Долгопосок и др., ДАН, т. 195, 1388 (1970). ⁴ K. E. Van Holde, R. L. Baldwin, J. Phys. Chem., v. 62, 734 (1958). ⁵ G. Günther, F. Hass et al., Angew. Chem., v. 14, 87 (1970).