

свидетельствует также появление полосы поглощения в области 1000—1100  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания); полоса 3470  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, связана с колебаниями гидроксильных групп сорбированной воды.

В дополнение необходимо указать, что в спектре прогретого полимера наблюдается поглощение при 1660  $\text{см}^{-1}$ , характерное для амидных групп. Полученная пленка ППК в отличие от пленки ПГФО имеет более высокие значения прочности при растяжении (1400  $\text{kG}/\text{см}^2$ ) и является более жесткой (значение удлинения при разрыве составляет 5%), модуль упругости имеет значение 39 600  $\text{kG}/\text{см}^2$ ), а также обладает более высокой температурой размягчения (260°).

Следует отметить, что пленка ППК обладает высокой термостойкостью на воздухе: имеет 5%-ную потерю в весе при 380° и 10%-ную — при 400°.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 IX 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Т. М. Киселева, К. К. Калниньш, А. Н. Красовский, Н. П. Кузнецов, С. Н. Николаева, Высокомолек. соед., A18, 2092, 1976.

УДК 541.64:547.256.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТРИХЛОРДИСТЕАРАТ МОЛИБДЕНА — АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Пакуро Н. И., Гантмахер А. Р., Долгоплоск Б. А.*

Известно, что при полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла под влиянием катализаторов метатезиса протекают реакции деструкции полимерных цепей, приводящие в ряде случаев к образованию наряду с полимерными олигомерными продуктов. Олигомеры циклического строения образуются при взаимодействии активного конца цепи с двойными связями собственной молекулы. В ряде работ изучали процессы циклодеструкции полимеров в присутствии каталитических систем на основе соединений вольфрама [1]. Сведения о процессах циклодеструкции под действием соединений других металлов имеются только в патентной литературе [2, 3].

В настоящей работе исследовали процесс циклодеструкции различных полидиенов и полипентенилена под действием гомогенной каталитической системы на основе трихлордистеарата молибдена в присутствии ряда алюминийорганических соединений.

Деструкцию полимеров проводили в цельнопаянной стеклянной аппаратуре в условиях высокого вакуума в толуольных растворах. Компоненты смешивали в следующем порядке: к раствору полимера добавляли раствор трихлордистеарата молибдена и при сильном перемешивании вводили алюминийорганическое соединение. По окончании процесса в систему вводили небольшое количество этилового спирта и отделяли олигомер откачкой в вакууме. Для отделения остатков катализатора олигомер снова растворяли в толуоле и отфильтровывали.

Толуол очищали по обычным методикам и сушили этиллитием.

Использованные для деструкции полимеры дважды переосаждали из толуола и сушили в высоком вакууме. В работе применяли промышленные образцы *цис*-полибутадиена (СКД) и *цис*-полизопрена (СКИ-3). Полипентенилен синтезировали

**Циклодеструкция различных полидиенов и полипентенилена**  
 $(Al(C_2H_5)_2Cl/Mo=1,1, Al(C_8H_{17})_2Cl/Mo=1,1, Al(iso-C_4H_9)_3/Mo=1,85)$

Полимер	Al-органическое соединение	$T, ^\circ C$	Время, мин.	Концентрация полимера, вес. %	$[\eta], \frac{dL}{g}$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_v$	Содержание звеньев, %			
								цис-	транс-	1,2-	3,4-
<i>Цис</i> -полибутадиен (исходный)											
То же (после деструкции)	$Al(C_2H_5)_2Cl$	25	15	4,0	2,5	200 000	—	92,0	4,5	3,5	—
	»	25	60	4,0	0,21	1680	—	91,0	6,0	3,0	—
	»	25	240	4,0	0,10	1280	—	92,0	5,0	3,0	—
	»	25	15	10,0	0,05	1200	—	90,0	7,5	2,5	—
	»	25	75	10,0	0,27	3860	—	92,0	5,0	3,0	—
	$Al(iso-C_4H_9)_3$	25	15	4,0	0,12	1900	—	91,0	6,0	3,0	—
	»	25	60	4,0	0,16	1550	—	92,0	5,0	3,0	—
	»	25	240	4,0	0,09	1380	—	92,0	5,5	2,5	—
	$Al(C_8H_{17})_2Cl$	25	15	4,0	0,08	1000	—	91,5	6,0	2,5	—
						2000	—	92,0	5,0	3,0	—
<i>Транс</i> -полибутадиен (исходный)											
То же (после деструкции)	$Al(C_2H_5)_2Cl$	25	15	4,0	0,77	—	37 200	17,5	79,0	3,5	—
То же (исходный)							26 000	20,0	77,0	3,0	—
То же (после деструкции)							126 000	23,0	70,0	7,0	—
	»	25	15	4,0	2,4	—	126 000	23,0	70,0	7,0	—
	»	25	60	4,0	0,40	—	15 500	23,0	71,0	6,0	—
	»	25	15	4,0	0,16	—	4600	22,0	73,0	5,0	—
	»	25	60	4,0	0,55	—	28 000	16,0	79,0	5,0	—
	»	25	60	4,0	0,22	—	6900	22,0	73,0	5,0	—
<i>Цис</i> -полизопрен (исходный)											
То же (после деструкции)	$Al(C_2H_5)_2Cl$	25	60	4,0	5,3	—	1 100 000	98,0	1,0	—	1,0
То же	»	45	60	2,3	3,05	—	550 000	85,0	14,0	—	1,0
Полипентенилен (исходный)											
То же (после деструкции)	$Al(C_2H_5)_2Cl$	25	60	3,1	2,4	—	250 000	91,0	7,5	—	1,5
То же (исходный)							200 000	18,0	82,0	—	—
То же (после деструкции)							28 000	20,0	80,0	—	—
То же (исходный)*	$Al(C_2H_5)_2Cl$	25	60	4,0	1,68	—	120 000	18,0	82,0	—	—
То же (после деструкции)							42 000	18,0	82,0	—	—
То же (исходный)*	$Al(C_2H_5)_2Cl$	20	15	3,4	0,82	—	210 000	—	—	—	—
То же (исходный)*							99 000	—	—	—	—
То же (после деструкции)	$Al(iso-C_4H_9)_3$	30	15	4,4	8,0	—	1 100 000	—	—	—	—
							640 000	—	—	—	—

\* Добавлено равновесное для данной температуры количество циклопентена.

полимеризацией циклопентена под действием системы  $\text{MoCl}_3(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$  —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Полибутадиен с преимущественным содержанием *транс*-звеньев получали при полимеризации бутадиена под действием комплексных барийорганических инициаторов.

Среднечисленные молекулярные массы олигомеров определены методом измерения тепловых эффектов конденсации на приборе фирмы «Хитачи». Характеристические вязкости измеряли в толуоле при  $30^\circ$ . Микроструктуры полимеров и олигомеров определяли по их ИК-спектрам в растворе  $\text{CS}_2$ .

В таблице приведены условия и результаты циклодеструкции различных полидиенов и полипентенилена. В ряде опытов деструкцию полипентенилена проводили в присутствии равновесной для данной температуры концентрации циклопентена ( $0,6$  моль/л при  $3^\circ$  и  $0,9$  моль/л при  $20^\circ$ ).

Как видно из таблицы, наиболее активно деструктирует *цикло*-полибутадиен. Уже за 15 мин. при температуре  $25^\circ$  образуются олигомеры с молекулярной массой 1000—2000. *Транс*-полибутадиен деструктирует несколько медленнее, чем коррелирует с большей активностью двойных связей в *цикло*-конфигурации по сравнению с двойными связями в *транс*-конфигурации в реакциях метатезиса олефинов [4].

Отличительной особенностью деструкции *цикло*-полибутадиена под действием указанного молибденового катализатора является сохранение *цикло*-конфигурации звеньев полимера даже при длительном выдерживании системы, в то время как под действием описанных в литературе катализаторов на основе соединений вольфрама при реакциях деструкции наблюдается в значительной степени переход *цикло*-конфигурации двойной связи в *транс*-конфигурацию [3, 5].

Очень медленная деструкция полизопрена, по-видимому, обусловлена стерическими факторами, связанными с наличием заместителя у двойной связи.

*Транс*-полибутадиен более активен в реакции циклодеструкции, чем *транс*-полипентенилен, что не может быть следствием только несколько большего содержания двойных связей в цепи полипентенилена. Уменьшение скорости циклодеструкции в случае полипентенилена, по-видимому, связано с конкурирующей ролью реакции активного центра с мономером и с двойной связью соседнего звена (равновесие полимер — мономер).

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
22 XII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Ю. В. Коршак, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Высокомолек. соед., Б19, 2464, 1977.
2. C. A. Uraneck, J. D. Brown, Пат. США 3917576, 1975; РЖХим, 1976, 16C448П.
3. G. Rampus, N. Schön, W. Oberkirch, P. Günter, Ger Offen. 2009740; Chem. Abstrs, 76, 47144j, 1971.
4. J. L. Wang, H. R. Menapace, J. Organ. Chem. 33, 3794, 1968.
5. Ю. В. Коршак, Л. М. Варданян, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 208, 1138, 1973.