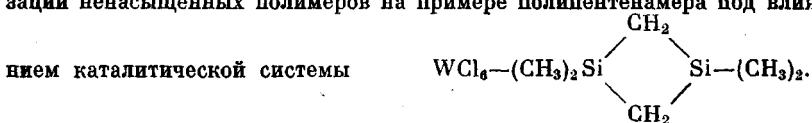


УДК 541(64+128)

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПЕНТЕНАМЕРА
ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАТЕЗИСА

*Бадамшина Э. Р., Тимофеева Г. И., Коршак Ю. В.,
Берлин А. Л. Аль., Вдовин В. М., Кутепов Д. Ф.,
Павлова С.-С. А.*

Методом ММР исследован механизм реакции реструктивной циклизации ненасыщенных полимеров на примере полипентенамера под влиянием катализитической системы



Установлено, что процесс протекает по цепному механизму по закону случая, когда один осколок стабилен, а другой деполимеризуется до конца. Отсутствие влияния начальной концентрации катализитической системы на ход деструкции свидетельствует в пользу медленного инициирования на указанной системе. Экспериментально установлено соотношение между константой деполимеризации и константой передачи цепи на полимер: $k_p / k_d = 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Известно, что процесс полимеризации циклоолефинов под влиянием катализаторов метатезиса приводит к получению ненасыщенных молекул полиалкенамеров, двойные связи которых могут участвовать в дальнейших реакциях перераспределения [1–4].

В ряде работ было показано, что внутримолекулярная реакция метатезиса ненасыщенных полимеров под влиянием вольфрамсодержащих катализаторов в разбавленных растворах приводит к их глубокой деструкции с образованием набора низкомолекулярных циклических олигомеров [5–11]. В некоторых случаях реакция деструктивной циклизации полиалкенамеров приводит к образованию циклоолефинов, что характерно для полипентенамира [11] и чередующегося сополимера пропилена с бутадиеном [12].

Таблица 1
Характеристики образцов ППА, полученные на различных катализитических системах
(Толуол, 20°, $[\text{W}]_0/[-\text{C}=\text{C}-]=1/1000$, $[\text{Al}]_0/[\text{W}]_0=5/1$, $[\text{Si}]_0/[\text{W}]_0=5/1$)

Катализитическая система	Содержание —C=C—связей (%) конфигурации		Ненасыщен- ность, % от теоретич.	$[\eta] \cdot 10^4$, $\text{м}^3/\text{кг}$	Константа седимента- ции $S_{\text{б}, \text{С}}$	$M_w \cdot 10^{-8}$	$M_n \cdot 10^{-8}$	$\frac{M_w}{M_n}$
	чис-	транс-						
$\text{WCl}_6[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	31	69	98	1.5	8.3	360	166	2.1
$\text{WCl}_6-(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si}-(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \end{array}$	28	72	98	3.1	8.7	1060	209	5.1

ном [8]. В работе [12] схему циклодеструкции полиалкенамеров рассматривали как реакцию карбенового комплекса полимерной цепи с собственной двойной связью.

Изучение процессов деструкции полиалкенамеров под влиянием катализаторов метатезиса позволило выявить их цепной характер [10]. Цель настоящей работы — исследование изменения ММР в ходе реакции деструкции полипентенамира (ППА) для выяснения механизма этой реакции.

Изучали процесс деструкции образцов ППА с различным исходным ММР. В табл. 1 приведены данные, характеризующие образцы ППА, по-

лученные на различных катализитических системах и отличающиеся полидисперсностью.

Деструкцию образцов ППА проводили под влиянием катализитической системы

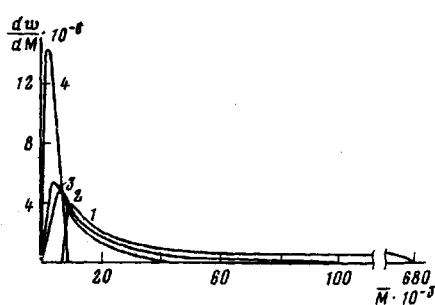
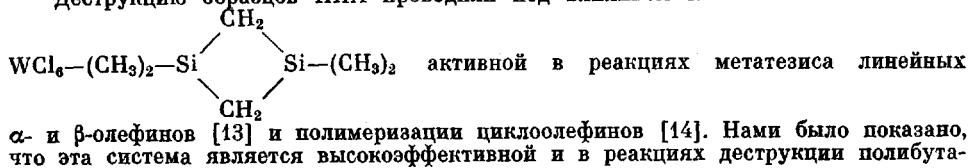


Рис. 1

Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР полипентенамера для степени деструкции, вес. %: 1 - 0, 2 - 22, 3 - 50, 4 - 75

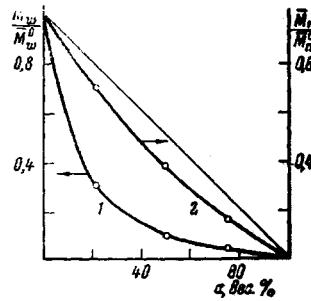
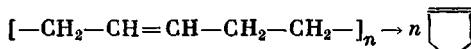


Рис. 2

Рис. 2. Изменение соотношения M_w/M_w^0 (1) и M_z/M_z^0 (2) для полипентенамера с широким ММР в ходе деструкции

диона и ППА. Система в этом случае проявляет высокую стабильность и сохраняет активность в течение нескольких часов, как и при диспропорционировании α -олефинов [13].

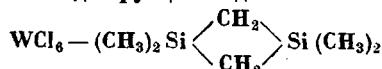
Деструкцию проводили в растворе в толуоле при 20° при концентрациях полимера ниже равновесной концентрации мономера для данной температуры и равной $0,88 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ (установлена для *транс*-полипентенамира [11]). В этих условиях деструкция протекает со 100%-ной конверсией ППА в цикlopентен



Процесс обрывали на различных стадиях добавлением в систему метанола. Определяли выход цикlopентена (α , вес.%) методом ГЖХ и молекулярно-массовые характеристики выделенного полимера. Молекулярно-массовые измерения нефрак-

Таблица 2

ППА на различных степенях деструкции под влиянием катализитической системы



(Толуол, 20° , $[-\text{C}=\text{C}-]_0/[\text{W}]_0=125/1$, $[\text{Si}]_0/[\text{W}]_0=5/1$)

α , вес.%	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_n/\bar{M}_w	\bar{M}_z/\bar{M}_w
0	209	1060	4618	5.1	4.4
22	143	358	483	2.5	1.9
50	57	121	228	2.1	1.4
75	26	47	52	1.8	1.1

ционированных образцов были выполнены на ультрацентрифуге Г-120 (фирма МОМ, Венгрия). Средневесовые ММ определяли методом седиментационного равновесия в гептане при 20° и скорости вращения ротора 10 000 об/мин (удельный парциальный объем ППА $v=1,2474$ см³/г). Кривые ММР и молекулярно-массовые параметры определяли по методу Гостинга [15] из седиментационных данных (гептан, 20° , скорость вращения ротора 50 000 об/мин).

На рис. 1 и в табл. 2 приведены дифференциальные кривые ММР и основные молекулярно-массовые характеристики образцов ППА при различной степени деструкции для ППА с начальным $\bar{M}_w^0/\bar{M}_n^0=5,1$.

На рис. 2 представлено изменение \bar{M}_w и \bar{M}_n от α для образца с начальным широким ММР. Среднечисленная ММ меняется по закону, близкому к $\bar{M}_n/\bar{M}_n^0 = 100 - \alpha$, средневесовая ММ изменяется так, что \bar{M}_w/\bar{M}_n^0 полимера в ходе деструкции стремится к наименее вероятному.

На рис. 3, а представлено изменение \bar{M}_v/\bar{M}_v^0 от α в ходе деструкции (измерение вязкости проводили в толуоле при 25°). \bar{M}_v определяли по формуле: $[\eta] = 5,21 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,69}$ [16]. Кривые зависимостей \bar{M}_v/\bar{M}_v^0 и \bar{M}_v/\bar{M}_n^0 от α (рис. 2 и 3, а, кривая 1) для образца с исходной полидисперсностью 5,1 близки и лежат ниже диагонали, что позволяет использовать в расчетах средневязкостную ММ вместо средневесовой. При деструкции ППА

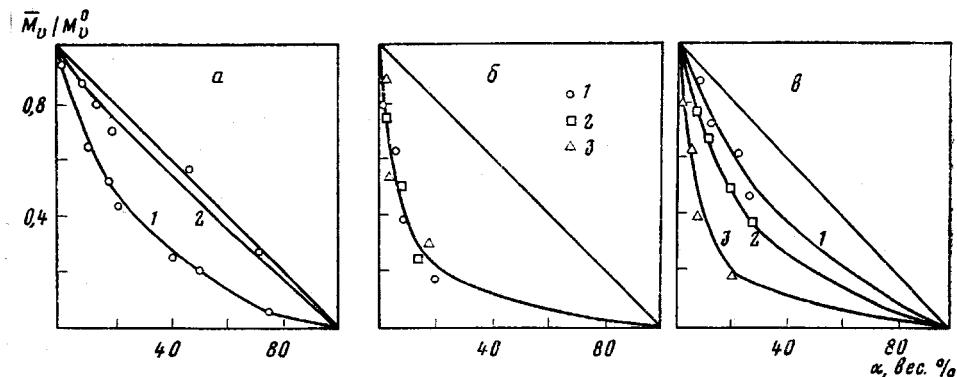
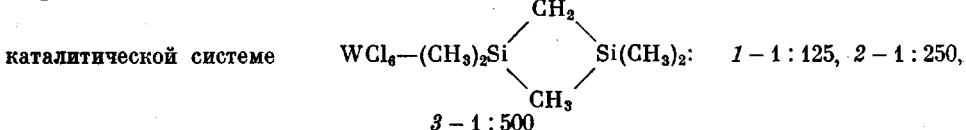
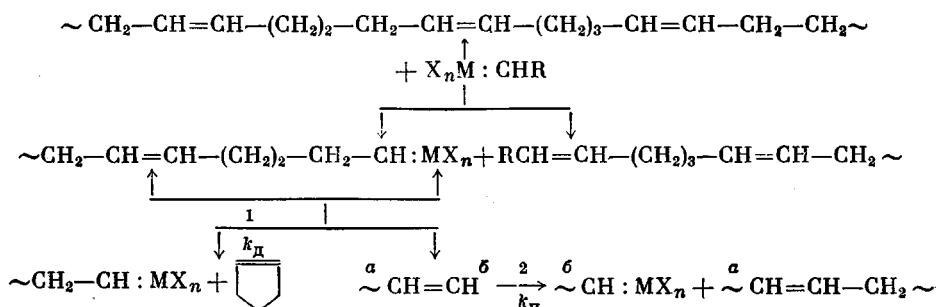


Рис. 3. Изменение соотношения \bar{M}_v/\bar{M}_v^0 полипентенамера в ходе деструкции. а: 1 – широкое, 2 – экспоненциальное ММР исходного полимера; б: концентрация ППА с широким исходным ММР, вес. %: 1 – 1, 2 – 1,5, 3 – 5; в: соотношение $[\bar{W}]_0/[C=C]_0$ в



с исходным экспоненциальным распределением кривая зависимости \bar{M}_v/\bar{M}_v^0 от α (рис. 3, а, кривая 2) близка к диагонали.

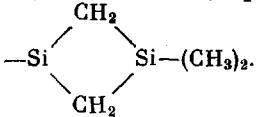
Полученные данные находятся в соответствии с результатами, предсказанными теорией для цепного распада, протекающего по закону случая, когда один осколок стабилен, а другой деполимеризуется до конца [17]. В случае ППА этот процесс может быть представлен следующей схемой (путь 1):



где k_n – константа скорости реакции передачи цепи на полимер; k_d – константа скорости реакции деполимеризации; a и β означают разную длину блоков.

В работе исследовали также влияние концентрации каталитической системы на ход деструкции ППА с исходным широким распределением. Полученные данные представлены на рис. 3, б, из которого видно, что начальная концентрация катализатора не оказывает заметного влияния

на зависимость \bar{M}_v/\bar{M}_v^0 от α , что свидетельствует о медленном инициировании активных центров на системе $WCl_6 - (CH_3)_2Si - Si(CH_3)_2$.



Совершенно очевидно, что в реальных системах наряду с процессами деструктивной циклизации под влиянием катализаторов метатезиса протекают также реакции межмолекулярного взаимодействия аналогично реакции передачи цепи с разрывом для гетероцептных полимеров [18]. В связи с этим представляло интерес установить соотношение между константой деполимеризации и константой передачи цепи на полимер. С этой целью было изучено влияние начальной концентрации ППА на зависимость \bar{M}_v/\bar{M}_v^0 от α в ходе деструкции под влиянием

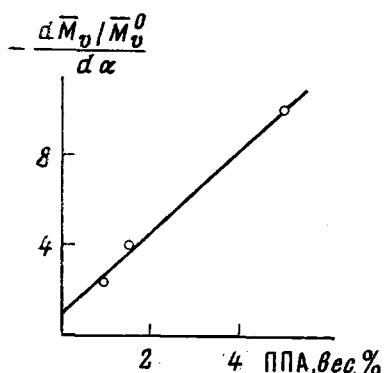
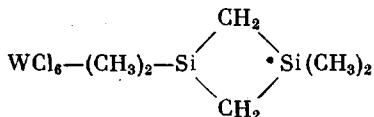
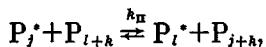


Рис. 4. Зависимость начальной скорости падения \bar{M}_v от степени деструкции

(n_w — средневесовая степень полимеризации) при разрыве макромолекул по закону случая с последующей деполимеризацией одного из осколков до конца равен $\left[\frac{d(n_w/n_w^0)}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} = -\frac{1}{3}$ (для случая монодисперсного исходного распределения ($n_w^0/n_n^0=1$)), $\left[\frac{d(n_w/n_w^0)}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} = -1$ (для наиболее вероятного исходного распределения ($n_w^0/n_n^0=2$)), $\left[\frac{d(n_w/n_w^0)}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} = -2$ (для достаточно широкого ($n_w^0/n_n^0 \gg 2$) распределения).

Как видно из рис. 4, начальный наклон кривых для исходного широкого распределения образца ППА больше 2 по абсолютному значению, что свидетельствует об определенной роли межмолекулярного метатезиса.

2. Рассмотрим изменение ММР полимера, когда роль реакции межмолекулярного метатезиса достаточно велика. Схема реакции имеет вид



где P^* , P — активная и неактивная макромолекулы. Дифференциальное

уравнение для P_j^* имеет вид

$$\frac{dP_j^*}{dt} = k_n C \sum_{i=j+1}^{\infty} P_i - k_d P_j^* \sum_{j=2}^{\infty} (j-1) P_j, \text{ где } C = \sum_{j=2}^{\infty} P_j.$$

Обозначив $\tau = Ck_n t$ и приняв стационарность для активных макромолекул данной длины $dP_j^*/dt = 0$, получим уравнение для изменения P_l , т. е. ММР во времени

$$\frac{dP_l}{dt} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} (j-1) P_j} \sum_{k=2}^l \left(\sum_{i=k}^{\infty} P_i \right) \left(\sum_{i=l+2-k}^{\infty} P_i \right) - (l-1) P_l$$

Сама по себе такая реакция не приводит к изменению количества полимера и числа макромолекул, поэтому $d \sum_{i=1}^{\infty} P_i / d\tau = 0$ и $d \sum_{i=1}^{\infty} j P_i / d\tau = 0$.

Уравнение для изменения средневесовой степени полимеризации имеет вид

$$\frac{dP_w}{d\tau} = \frac{1}{\sum_{j=1}^{\infty} j P_j} \cdot \sum_{l=1}^{\infty} l^2 \cdot \frac{dP_l}{d\tau}$$

Будем считать, что кроме реакции межмолекулярного метатезиса, т. е. передачи цепи с разрывом на полимер, те же активные центры ведут реакцию внутримолекулярного метатезиса, т. е. деполимеризации.

Тогда, учитывая, что $d\alpha/dt = k_d C/\Pi$, где $\Pi = \sum_{i=1}^{\infty} j P_i$ (концентрация полимера), получаем $\left[\frac{d(n_w/n_w^0)}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} = -\frac{1}{6} \kappa \Pi n_w$, где $\kappa = k_n/k_d$ (для моно-дисперсного исходного распределения), $\left[\frac{d(n_w/n_w^0)}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} = -1$ (для наиболее вероятного исходного распределения), $\left[\frac{d(n_w/n_w^0)}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} = -\kappa \Pi n_w$ (для достаточно широкого исходного распределения).

Полученные результаты позволяют оценить отношение k_n/k_d для выбранных условий эксперимента: $k_n/k_d = 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Таким образом, в изученной системе идут параллельно реакции внутримолекулярного метатезиса, приводящие к деполимеризации с образованием циклопентена, и межмолекулярного метатезиса, ведущие к перераспределению макромолекул по длинам и приводящие к наиболее вероятному ММР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 19, № 6, с. 609.
2. Scott K. W., Calderon N., Ofstead E. A., Judy B. M., Ward I. P. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 399.
3. Korshak Yu. V., Vardanyan L. M., Dolgoplosk B. A. Symposium of the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions. Hungary: 1973, p. 46.
4. Варданян Л. М., Коршак Ю. В., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 6, с. 1349.
5. Rampis G., Witte I., Hoffman M. Rev. gen. caotchouc plast., 1970, v. 47, № 11, p. 1343.
6. Кропачева Е. Н., Долгоплоск Б. А., Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 6, с. 1388.
7. Кропачева Е. Н., Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 4, с. 878.

8. Korshak Yu. V., Dolgoplosk B. A., Tlenkopachev M. A. Recueil trav. chim., 1977, v. 96, № 11, p. 64.
9. Тленкопачев М. А., Копьева И. А., Бычкова Н. А., Коршак Ю. В., Тимофеева Г. И., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 889.
10. Коршак Ю. В., Тленкопачев М. А., Тимофеева Г. И., Павлова С. А., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 6, с. 1344.
11. Ofstead E. A., Calderon N. Makromolek. Chem., 1972, B. 154, S. 21.
12. Dolgoplosk B. A., Makovetsky K. L., Golenko T. G., Korshak Yu. V., Tinaykova E. I. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, p. 901.
13. Наметкин Н. С., Вдовин В. М., Бабич Э. Д., Кацармин Б. В., Беспалова Н. П., Карельский В. Н. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 3, с. 577.
14. Бабич Э. Д., Вдовин В. М., Долгоплоск Б. А., Кацармин Б. В., Маковецкий К. Л., Наметкин Н. С., Орешкин И. А. А. с. 464182 (СССР).—Опубл. в Б. И. 1976, № 43.
15. Gosting L. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, No. 6, p. 1548.
16. Gianotti G., Bonicelly U., Borghi D. Makromolek. Chem., 1973, B. 166, S. 235.
17. Berlin А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978, с. 238.
18. Enikolopyan N. S. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, N 166, p. 1301.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
8.X.1980

Институт химической физики АН СССР

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

STUDY OF THE MECHANISM OF POLYPENTENEMER DEGRADATION UNDER THE ACTION OF METATHESIS CATALYSTS

*Badamshina E. R., Timofeeva G. I., Korshak Yu. V., Berlin А. А.,
Vdovin V. M., Kutepov D. F., Pavlova S.-S. A.*

Summary

The mechanism of the degradative cyclization of unsaturated polymers under the action of catalytic system $\text{WCl}_6-(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ has been studied for polypentenemer by MMD method. The random chain mechanism of the process was found with one fragment being stable, while the second one being depolymerized down to monomer. The absence of the influence of the initial concentration of the catalytic system on the degradation point out the slow initiation in this system. The ratio of the depolymerization constant to the chain transfer to the polymer constant was experimentally found being equal to $k_t/k_d=5 \cdot 10^{-3}$ l/mol.