

УДК 541(24+64)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

Ефимов В. А., Туров Б. С., Шилов А. Д.

Исследованы характеристики ММР линейных олигомеров циклопентена и циклооктадиена-1,5. В зависимости от типа примененного катализатора получаются олигомеры либо с наиболее вероятным распределением Флори, либо с бимодальным ММР и коэффициентом полидисперсности >2 .

Характерной особенностью реакции полимеризации циклоолефинов под действием катализаторов метатезиса является способность активного центра растущей полимерной цепи взаимодействовать с любой двойной связью соединений, находящихся в системе. В начальный период реакции активный центр предпочтительно взаимодействует с двойными связями циклоолефина, что обуславливает образование на этой стадии полиалкениленов с ММР, близким к распределению Пуассона [1]. С повышением конверсии мономера увеличивается вероятность взаимодействия активного центра с двойными связями собственной полимерной цепи, следствием чего является появление в системе циклических олигомеров [2, 3] при бимодальном характере ММР конечных продуктов [3, 5]. Параллельная реакция перераспределения макромолекул по длинам вызывает уширение ММР высокомолекулярной части полимера до наиболее вероятного распределения Флори [1, 4].

При синтезе полимеров и линейных олигомеров циклоолефинов протекают побочные реакции, обусловливающие потерю ненасыщенности и сшивку молекул [6], что влияет на ММР конечных продуктов.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния природы каталитической системы и исходных мономеров на ММР линейных олигомеров циклоолефинов.

В качестве регуляторов ММ были использованы α -олефины и линейные олефины с внутренней двойной связью. Синтез олигомеров проводили в присутствии двух каталитических систем $W(OR)_2Cl_4 - Al_2(iso-Bu)_3Cl_3$ (ИБАСХ) (I) и $WCl_6 - Al(i-Bu)_3$ (ТИБА) — хлоранил (ХА) (II). Система I проявляет достаточно высокую активность в реакциях миграции двойных связей [7] и сшивки молекул [8]. В присутствии системы II, как было предварительно установлено, побочные реакции в принятых условиях синтеза олигомеров не протекают.

Циклооктадиен-1,5 (ЦОД) фирмы «Chemopetrol» и цикlopентен (ЦП) очищали от перекисей 40%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили Al_2O_3 и перегоняли над LiBu. Пропилен, пентен-1, гексен-1, *транс*-октен-4 конденсировали в вакууме над LiBu. Растворители очищали и сушили по общепринятой методике. WCl_6 очищали от оксихлоридов возгонкой в токе аргона при 190–200°. $W[OCN(CH_2Cl)_2]_2Cl_4$ получали смешением толуольных растворов гексахлорида и эпихлоридрина. ТИБА и ИБАСХ перегоняли в вакууме и использовали в виде толуольных растворов.

Каталитический комплекс I готовили в отсутствие мономеров в течение 5 мин при комнатной температуре. Компоненты катализатора II последовательно дозировали в смесь циклических и линейных олефинов. Реакцию проводили при концентрации циклоолефинов 70–85 об. %, обрывали метанолом, после чего растворитель, мономеры и метанол откачивали в вакууме. Олигомеры сушили до постоянного веса.

Среднечисленную ММ олигомеров определяли эбулиоскопическим методом на приборе ЭП-68 в толуоле. ММР изучали на гель-хроматографе «Waters-200». Анализ осуществлялся на колонках со стирогелем пористостью 70–200, 200–500, 500–1500 нм. В качестве растворителя использовали хлороформ, скорость элюирования поддерживали равной $1,67 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$, рабочая температура 30°, концентрация образцов

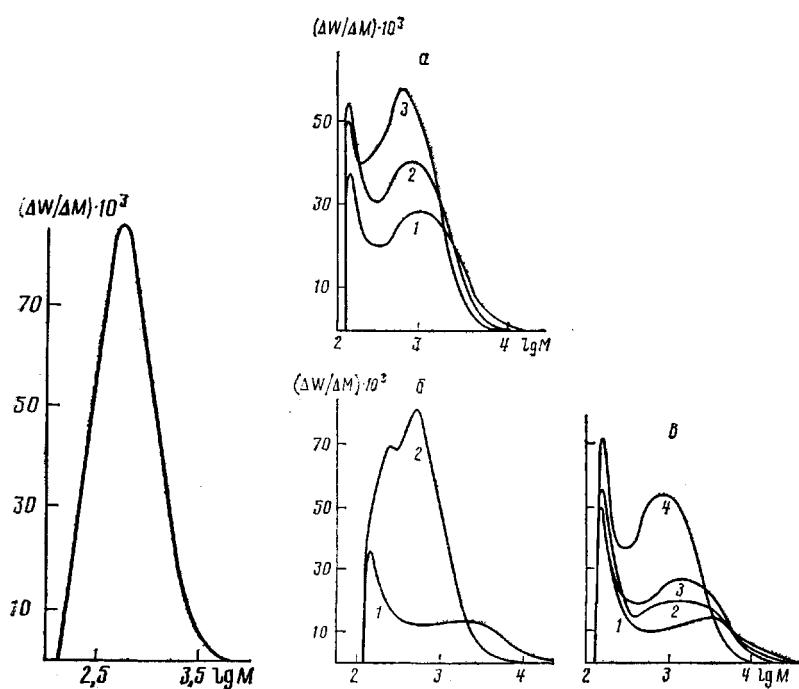


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Типичная дифференциальная кривая ММР олигопентенилена, синтезированного в присутствии катализатора II. Концентрация гексена-1 20 мол.-% к ЦП

Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР олигомеров ЦОД (а, б) и ЦП (в). а: концентрация пропилена, мол.-% к ЦОД: 1 – 12,2; 2 – 23,5; 3 – 27,5; б: концентрация пентена-1, мол.-% к ЦОД: 1 – 3,8; 2 – 27; в: концентрация гексена-1, мол.-% к ЦП: 1 – 5; 2 – 7,5; 3 – 10; 4 – 25. Условия синтеза приведены в табл. 2

30 кг/м³. Коэффициенты полидисперсности фракций рассчитывали из гель-хроматограмм без учета зонного уширения.

В табл. 1 приведены основные свойства линейных олигомеров цикlopентена, синтезированных в присутствии гексена-1 под влиянием катализатора II. Видно, что ММ образующихся продуктов снижается с увеличением дозировки линейного олефина и полностью определяется стехиометрией прореагировавших мономеров. Все синтезированные образцы характеризуются унимодальным ММР и коэффициентом полидисперсности ~2. Типичная дифференциальная кривая ММР олигомеров цикlopентена представлена на рис. 1.

Таблица 1

Характеристика линейных олигомеров ЦП, синтезированных в присутствии катализатора II

(Мольные отношения $\text{C}=\text{C}$: W = 2000, Al : W = 4, XA : W = 0,5;

[ЦП] = 7,0–7,5 кмоль/м³; время полимеризации 50 мин; -10°)

Концентрация гексена-1, мол.-% к ЦП	Выход олигомеров, вес. %	\bar{M}_n^*	Концентрация гексена-1, мол.-% к ЦП	Выход олигомеров, вес. %	\bar{M}_n^*
2,5	95,7	2750/2860	12,5	91,3	619/580
5,0	93,5	1070/1350	15,0	90,7	-/490
7,5	94,3	990/940	20,0	89,0	560/-
10,0	94,7	826/730			

* В числителе — величины, полученные эбулиоскопическим методом, в знаменателе — величины, рассчитанные по данным ГЖХ-анализа.

Таблица 2

Характеристики ММР линейных олигомеров циклоолефинов, синтезированных в присутствии катализатора I
 (Мольные отношения $\text{C}=\text{C}$: W=2000, Al : W=5; время полимеризации 30 мин; 20°)

Цикло-олефин (ЦО)	Линейный олефин (ЛО)	[ЛО] : [ЦО], мол. %	Выход олигомеров, вес. %	\bar{M}_n^*	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
ЦОД	—	0	98	Нерастворим	
	Пропилен	3,8	—	1480/1400	5,52
	»	12,0	98	1018/1235	3,16
	»	23,5	89	885/927	2,32
	»	27,5	95	624/798	2,11
	Пентен-1	3,8	96	1710/1915	11,5
	»	27,7	96	618/693	2,4
	Транс-октен-4	3,8	90	—/1216 **	25 **
ЦП ***	Гексен-1	5,0	88	2590/1650	5,51
	»	7,5	88	1716/1410	4,69
	»	10,0	89	1373/1260	3,28
	»	25,0	80	941/982	2,39

* В числителе — величины, полученные эбуллиоскопическим методом, в знаменателе — методом ГПХ.

** Растворимая часть.

*** Мольное отношение $\text{C}=\text{C}$: W=1000, время полимеризации 2 ч, -10°.

Таблица 3

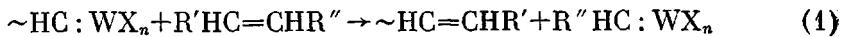
Изменение характеристик ММР линейных олигомеров ЦОД в процессе сометатезиса

(Мольные отношения ЦОД : гексен-1=10, $\text{C}=\text{C}$: W=2000, Al : W=3; концентрация мономеров 60 об.%; растворитель бензол; 20°)

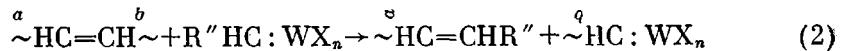
Время, с	Конверсия мономеров, %		\bar{M}_n^*	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Содержание продуктов с $M < 320$, вес. %
	ЦОД	гексен-1			
20	—	—	927	18,9	14,4
45	12	11,5	1330	12,0	9,1
70	39	23,0	2010	13,6	4,7
960	96	70,0	1600	2,5	4,0

* По данным ГПХ.

Основными реакциями, влияющими на значение ММ полиалкениленов, являются передача цепи на линейный олефин



и деструкция образовавшихся макромолекул



Процесс, описываемый реакциями (1) и (2), статистически аналогичен задаче Куна о распаде бесконечно длинной полимерной цепочки и должен приводить к образованию продуктов с наиболее вероятным распределением Флори [9]. Таким образом, полученные данные (табл. 1) хорошо согласуются с теорией.

Варьирование дозировки линейного олефина при осуществлении реакции в присутствии катализатора I также позволяет легко регулировать ММ полиалкениленов (табл. 2). Однако этот катализатор в отличие от системы II приводит к образованию олигомеров с широким распределением. Дифференциальные кривые ММР синтезированных олигомеров но-

снят бимодальный характер (рис. 2). Ширина распределения продуктов, соответствующих максимуму в области $M \sim 10^3$ и более, равна двум, что, как было отмечено выше, соответствует распределению линейных олигомеров циклоолефина, образующихся по реакциям (1) и (2).

Механизм образования продуктов, соответствующих максимуму в наиболее низкомолекулярной области ММ, заслуживает особого внимания. Исследование изменения ММР олигооктадиенилена во времени (табл. 3) показало, что соединения с $M \leq 320$ возникают уже на ранних стадиях процесса, а их абсолютное количество непрерывно возрастает. Из данных, представленных на рис. 2, следует, что характер распределения олигомеров не зависит от природы циклоолефина. В случае ЦОД появление максимума в области $M = 200 - 600$ можно было бы объяснить циклодеструкцией образующегося олигооктадиенилена. Однако появление точно такого же максимума на дифференциальных кривых ММР олигопентенилена свидетельствует об иной причине образования этих продуктов, поскольку в случае циклопентена реализуется только равновесие полимер- \rightleftharpoons -мономер [10]. Появление максимума (при $M = 200 - 600$) указывает на низкую активность соответствующих ему соединений в реакции метатезиса.

Ранее было показано [8], что катализатор I вызывает олигомеризацию α -олефинов, протекающую, как предполагалось, по гидридному механизму. При рассмотрении представленных здесь экспериментальных данных вопрос о механизме этой реакции не имеет принципиального значения, поскольку при олигомеризации как по гидридному [11, 12], так и по катионному [6] механизму образующиеся продукты должны иметь сложный изомерный состав и содержать соединения с двумя заместителями у одного углеродного атома при двойной связи. Не исключена вероятность вовлечения в реакции подобного типа и циклоолефинов.

Известно [13], что олефины, имеющие два заместителя у одного углеродного атома при двойной связи, и олефины с тризамещенной двойной связью проявляют лишь очень слабую активность в реакции сометатезиса, а полимеры с тризамещенными двойными связями, например *цикло*-1,4-полиизопрен, при контакте с катализатором $WCl_4[OCH(CH_2Cl)_2]_2 - AlEt_2Cl$ оказываются совершенно нечувствительными к нему. Следовательно, можно полагать, что появление максимума в области $M = 200 - 600$ вызвано образованием олигомеров, имеющих структуру данного типа.

Совершенно очевидно, что в подобные реакции могут вовлекаться не только исходные мономеры, но и продукты их сометатезиса. Свидетельством этого может служить понижение ненасыщенности олигомеров до 90–95% от теории и образование геля при полимеризации ЦОД в отсутствие линейных олефинов. Дозировка олефинов $C_3 - C_5$ в количестве <1 мол. % к циклоолефину при проведении реакции в выбранных условиях не предотвращает гелеобразования. Однако их введение в количестве 3–5 мол. % приводит к полностью растворимым олигоалкениленам. В случае *транс*-октена-4 (табл. 2), которому свойственна меньшая активность в реакции передачи цепи по сравнению с олефинами $C_3 - C_5$, регулирование ММ осуществляется в основном по реакции (2) [14]. Такой путь регулирования обусловливает значительное гелеобразование (содержание геля 7–10%). Растворимая часть продуктов сометатезиса ЦОД и *транс*-октена-4 характеризуется чрезвычайно широким распределением (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Варданян Л. М., Коршак Ю. В., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 6. С. 1349.
2. Wasserman E., Ben-Efrain D. A., Wolovsky R. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 12. P. 3286.
3. Scott K. W., Calderon N., Ojstead E. A., Judy W. A., Ward J. P. // Advances Chem. Ser. 1969. № 91. P. 399.
4. Arlie J.-P., Chauvin Y., Commereuc D., Soufflet J.-P. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 3. S. 861.
5. Scott K. W. // Polymer Preprints. 1972. V. 13. № 12. P. 974.

6. Dall' Asta G. // Rubber. Chem. and Technol. Rubber Rev. 1974. V. 74. № 3. P. 511.
7. Шапиро Ю. Е., Ефимов В. А., Туров Б. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 506.
8. Туров Б. С., Ефимов В. А., Шапиро Ю. Е., Мусабеков Ю. Ю., Сумеркин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2044.
9. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М., 1978. С. 320.
10. Маковецкий К. Л. Полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 9. М., 1977. С. 129.
11. Uchida A., Ishikawa T., Takagi M. // Recueil trav. chim. 1977. V. 96. № 11. Р. 13.
12. Абдейкина Е. Г., Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 552.
13. Rampus G., Witte J., Hoffmann M. // Rev. Gen. Caoutch. Plast. 1970. V. 47. Р. 1343.
14. Коршак Ю. В., Туров Б. С., Варданян Л. М., Ефимов В. А., Тленкопачев М. А., Кошевник А. Ю., Долгоплоск Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 781.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
14.IV.1987

MOLECULAR MASS DISTRIBUTIONS OF LINEAR CYCLOOLEFINES OLIGOMERS

Yefimov V. A., Turov B. S., Shilov A. D.

Summary

Characteristics of MMD of linear oligomers of cyclopentene and cyclooctadiene-1,5 have been studied. Depending on the type of a catalyst the obtained oligomers have either the most probable Flory distribution or the bimodal MMD with the coefficient of polymolecularity >2.