

УДК 541(64+24):547.245

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ПАРАМЕТРОВ *цис*-ПОЛИПЕНТЕНИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ЕГО СИНТЕЗА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА WCl_6 –ДИМЕТИЛДИАЛЛИСИЛАН–ЭПИХЛОРГИДРИН

© 1996 г. В. А. Ефимов, Б. С. Туров, А. М. Коршунов, И. Г. Ребизова, Г. А. Ефимова

Ярославский государственный технический университет
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 27.01.95 г.

Исследовано влияние состава катализатора WCl_6 –диметилдиаллилсилан–эпихлоргидрин и условий реакции на молекулярно-массовые параметры *цис*-полипентенилена. Показано, что регулирование ММ *цис*-полипентенилена осуществляется исключительно по реакции передачи цепи на диалильное производное кремния.

Галогениды вольфрама в сочетании с аллилсиланами инициируют полимеризацию циклопентенена с раскрытием цикла с образованием при низких температурах *цис*-полипентенилена [1]. Введение в полимеризационную систему кислородсодержащих соединений оказывает активирующее влияние, уменьшая индукционный период и увеличивая скорость процесса [2]. В работах [3, 4] показано, что эффективными регуляторами ММ *цис*-полипентенилена являются 1,6-диены, в том числе и аллильные производные кремния с числом аллильных групп не менее двух.

Цель настоящей работы – изучение связи между стереоспецифичностью действия катализатора WCl_6 –диметилдиаллилсилан (ДМДАС)–эпихлоргидрин (ЭХГ) и процессом регулирования молекулярно-массовых характеристик образующегося полипентенилена.

Полимеризацию циклопентенена проводили ампульным методом. Растворитель (толуол) и циклопентен сушили активированной окисью алюминия и цеолитами до содержания остаточной влаги менее 0.001%. ДМДАС перегоняли в вакууме. WCl_6 очищали от оксихлоридов прогревом в вакууме при 170°C. Микроструктуру полипентенилена определяли методом ИК-спектроскопии в растворе в четыреххлористом углероде [5] на приборе "JASCO A-302". Изучение ММР полимеров проводили на гель-хроматографе "Waters 200". Анализ осуществляли на колонках со стирогелем пористостью 70–200, 200–500, 500–1500 нм. Растворитель хлороформ. Скорость элюирования $1.67 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$.

В табл. 1 представлены данные, отражающие влияние концентрации ЭХГ на выход *цис*-полипентенилена. В отсутствие активатора катализатор WCl_6 –ДМДАС практически неактивен в ре-

акции полимеризации: выход полимера за 1 ч составляет менее 1%. Аналогичные результаты были получены в работе [2] для катализатора WCl_6 –тетрааллилсилан в условиях тщательной очистки мономера и растворителя от следов влаги и кислорода. Введение ЭХГ позволяет резко увеличить активность катализатора и воспроизведимость процесса. Максимальная активность достигается при отношении ЭХГ : W = 0.3 – 0.4. Дальнейшее увеличение дозировки эпоксида приводит к постепенной дезактивации катализатора, и при концентрации ЭХГ 150 мол. % к соли вольфрама полимеризация практически не идет.

Микроструктура полимера, как и в случае катализатора WCl_6 –тетрааллилсилан [1], определяется температурой полимеризации (рис. 1). Некоторое различие между температурной зависимостью, полученной нами, и зависимостью, опубликованной ранее, вероятно, связано с использованием авторами [1] более высоких исходных концентраций циклопентенена (до 7.7 моль/л).

Таблица 1. Влияние эпихлоргидрина на выход и свойства *цис*-полипентенилена (цикlopентен = 3 моль/л, мольные отношения циклопентен : W = 2000, ДМДАС : W = 2, температура –30°C, время полимеризации 30 мин)

Мольное отношение ЭХГ : W	Выход полимера, %	[η], дл/г	Содержание <i>цис</i> -звеньев, %
0	1	–	–
0.3	42	–	95
0.4	39	2.7	–
0.6	34	4.7	96
0.8	24.5	5.15	–
1.5	1.2	–	–
3.0	<0.5	–	–

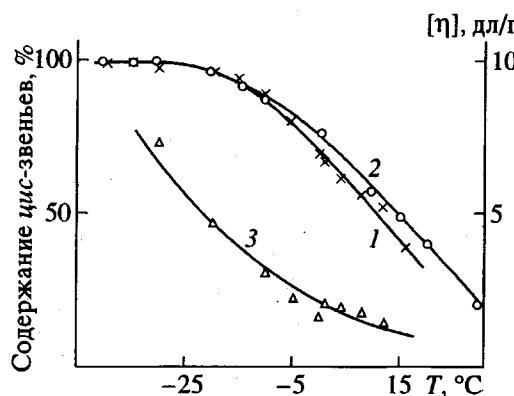


Рис. 1. Зависимость содержания цис-звеньев (1, 2) и характеристической вязкости (3) полипентенилена от температуры полимеризации. 1, 3 — катализатор $\text{WCl}_6\text{-ДМДАС-ЭХГ}$, 2 — катализатор $\text{WCl}_6\text{-тетрааллилсиан}$ [1]. [цикlopентен] = 4 моль/л, мольные отношения цикlopентен : W = 4000, ДМДАС : W = 2, ЭХГ : W = 0.3.

Исследование влияния условий полимеризации цикlopентена в присутствии катализатора $\text{WCl}_6\text{-ДМДАС-ЭХГ}$ при оптимальном соотношении ЭХГ : W = 0.3 показало, что молекулярно-массовые параметры образующегося полимера существенно зависят от стереоспецифичности действия катализатора.

При температуре 0°C, т.е. в условиях образования полипентенилена смешанной микроструктуры (рис. 1, табл. 2) в системе протекают реакции, аналогичные имеющим место при транс-полимеризации цикlopентена в присутствии регуляторов ММ. Следствием этого являются высокая эффективность линейного олефина в регулировании ММ (табл. 2) и наиболее вероятное ММР образцов (табл. 2, рис. 2), характерное для полимеров, полученных в присутствии регуляторов ММ [6].

При температуре -30°C, т.е. в условиях высокой цис-стереоспецифичности действия катализатора (рис. 1), изменение концентрации послед-

Таблица 2. Влияние гексена-1 на выход и свойства полипентенилена ([цикlopентен] = 4 моль/л, цикlopентен : W = 4000, ДМДАС : W = 2, ЭХГ : W = 0.3, температура 0°C, время 1 ч)

Мольное отношение гексен-1 : цикlopентен	Выход полимера, %	Содержание цис-звеньев, %	[η], дL/g	$\bar{M}_n \times 10^{-2}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
0	27	64	1.90	1370	1.96
4×10^{-3}	23	67	1.26	962	1.84
8×10^{-3}	25	73	1.05	915	1.95

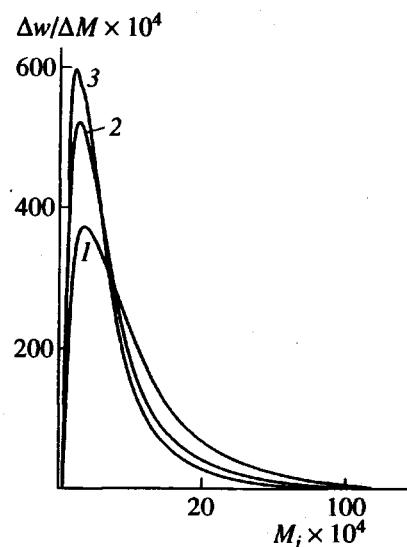


Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР полипентенилена. Мольное отношение (гексен-1) × 10³ : цикlopентен = 0 (1), 4 (2) и 8 (3). Условия синтеза приведены в табл. 2.

него и, следовательно, соотношения цикlopентен : ДМДАС позволяет в отличие от гексена-1 эффективно регулировать ММ цис-полипентенилена. Однако образующийся в этих условиях полипентенилен имеет широкое распределение (табл. 3, рис. 3).

Следует отметить, что образование полимера со столь широким распределением не связано с протеканием в системе побочных процессов, которые приводили бы к неактивным в метатезисе продуктам. Отсутствие спивок и миграции двойных связей установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Причина уширения ММР, по нашему мнению, заключается в температурных градиентах, развивающихся в реакционном объеме в ходе полимеризации (табл. 3).

Исследование кинетики полимеризации цикlopентена под действием катализатора $\text{WCl}_6\text{-ДМДАС}$, содержащего 30 мол. % ЭХГ на соль вольфрама (рис. 4), свидетельствует, что реакция начинается после относительно длительного индукционного периода, но протекает с высокой скоростью, быстро достигая равновесной конверсии. Содержание цис-звеньев остается неизменным в ходе всего процесса полимеризации и составляет около 94%.

На ранних стадиях процесса образуется цис-полипентенилен с наиболее высокой ММ, которая с ростом конверсии мономера постепенно снижается и к моменту достижения равновесного выхода стабилизируется на уровне 2.2×10^5 . Полимер на этой стадии имеет коэффициент полидисперсности 3.6–3.7. Характер изменения ММ в зависимости от глубины процесса указывает на

Таблица 3. Влияние концентрации катализатора и условий синтеза на свойства цис-полипентенилена ([цикlopентен] = 3 моль/л, мольные соотношения ДМДАС : W = 2, ЭХГ : W = 0.3, время полимеризации 0.5–1 ч)

Мольное отношение цикlopентен : W	Диапазон изменения температуры, °C	Выход полимера, %	Содержание цис-звеньев, %	[η], дл/г	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
1500	-30 ... -25	49	94	2.4	159	5.0
1000	-40 ... -25	56	91	2.6	—	—
2000	-40 ... -25	46	96	4.2	151	5.1
2500	-40 ... -30	49	93	5.6	424*	3.6
3000	-40 ... -30	16	94	9.8	—	—
3000**	-40 ... -30	41	93	7.3	851*	2.7
3000**	-30 ... -23	50	93	3.6	143	4.6

* Образец растворился неполностью.

** Мольное отношение гексен-1 : цикlopентен = 0.01.

то, что с ростом конверсии мономера происходит уменьшение соотношения действующих концентраций цикlopентена и ДМДАС. По-видимому, и при достижении равновесного выхода в системе остается определенное количество свободного ДМДАС.

При транс-полимеризации циклоолефинов протекание в системе реакций меж- и внутримолекулярного метатезиса приводит к ряду эффектов. Во-первых, общим следствием протекания вторичных реакций метатезиса полимерной цепи является уменьшение содержания цис-звеньев [7, 8]. Во-вторых, они являются причиной изменения ширины ММР в направлении к наиболее вероятному распределению Флори [9, 10]. Известно также, что деструкция полимера без последующей деполимеризации образующихся осколков приводит к конечному продукту с коэффициентом полидисперсности, равным двум [11].

Поскольку изотермический режим устанавливается в системе до достижения равновесного выхода полимера, то следует ожидать, что при реализации указанных выше реакций и в условиях цис-стереорегулирования конечный полимер должен иметь наиболее вероятное ММР. Однако этого не происходит. Следовательно, неизменность содержания цис-звеньев в ходе реакции и широкое ММР цис-полипентенилена после достижения равновесия свидетельствуют о чрезвычайно низкой активности катализатора при -30°C в реакциях перераспределения макромолекул по длинам и деструкции макромолекул диметилдиаллилсиланом.

Следует отметить, что содержание цис-звеньев в полимере не является высокочувствительным критерием обнаружения вторичных реакций метатезиса. При близких значениях стереоселективности элементарных актов раскрытия цикла и предполагаемой реакции метатезиса двойных связей полимерной цепи для накопления доста-

точного для обнаружения избыточного количества транс-звеньев требуется значительное число актов вторичного метатезиса. В отличие от микроструктуры значение показателя степени полидисперсности в данном случае является более высокочувствительным методом обнаружения реакций указанного типа, поскольку для получения полимера с наиболее вероятным распределением необходимо в среднем не более двух актов разрыва на цепь [11].

Таким образом, из анализа экспериментально-го материала вытекает, что регулирование ММ

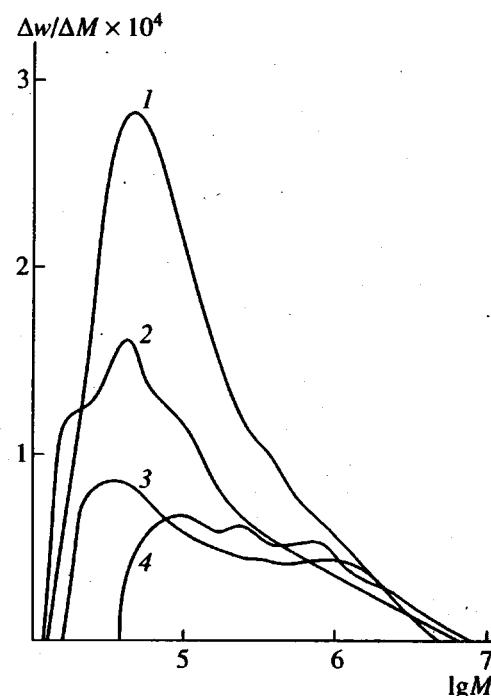


Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР цис-полипентенилена. Мольное отношение цикlopентен : W = 1500 (1), 2000 (2), 2500 (3) и 3000 (4). Условия синтеза приведены в табл. 3.

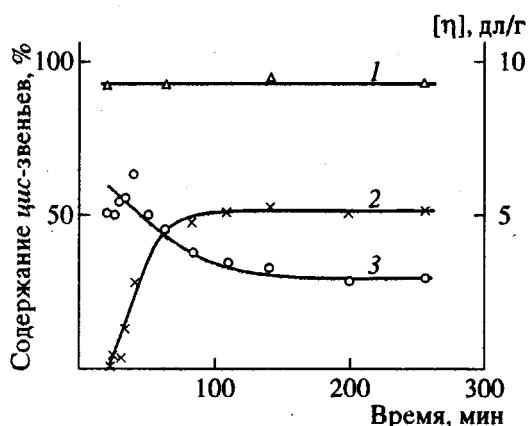


Рис. 4. Кинетика полимеризации циклопентена: 1 – содержание цис-звеньев, 2 – выход полимера, 3 – характеристическая вязкость; [циклопентен] = 3 моль/л; $T = -30^{\circ}\text{C}$.

цис-полипентенилена диметилдиаллилсиланом осуществляется преимущественно в момент передачи цепи, т.е. активность диалильного производного кремния в реакции сометатезиса с циклопентеном значительно превышает таковую в его реакции с двойными связями полимерных цепей. Гексен-1 и ДМДАС характеризуются чрезвычайно низкой активностью в реакции сометатезиса с двойными связями полимерных цепей, но в присутствии циклопентена активность ДМДАС резко возрастает, в то время как активность гексена-1 остается на очень низком уровне. Такое различие в поведении гексена-1 и ДМДАС в условиях цис-стереорегулирования позволяет предположить существование какого-то специфического взаимодействия циклоолефина с регулятором ММ в координационной сфере вольфрама.

Предложенный в работе [3] механизм регулирования ММ цис-полипентенилена гептадиеном-1,6 основан на возможности бидентантной в отличие от линейных олефинов координации диена на активном центре, что, по мнению авторов, моделирует механизм цис-полимеризации циклопентена, предполагающий постоянную координацию последней двойной связи полимерной цепи на активном центре [12].

Полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены с позиций гипотезы [3]. Во-первых, поскольку функцию диена может выполнять любое мономерное звено макроцепи, то в рамках [3] не существует запрета на протекание меж- и внутримолекулярных реакций с участием двойных связей ДМДАС и полимерных цепей в отсутствие циклопентена. Во-вторых, зависимость скорости расходования мономера M_1 в ре-

акции сометатезиса от природы второго мономера M_2 (в рассматриваемом случае M_1 – ДМДАС, а M_2 – циклопентен или двойные связи полимерной цепи) известна [13–15] для каталитических систем, не являющихся цис-стереорегулирующими, и не связана с предполагаемой возможностью хелатирования активного центра второй двойной связью α, ω -диена [16].

Таким образом, причины различия в эффективности действия линейных олефинов и 1,6-диенов при регулировании ММ полипентенилена в условиях цис-стереорегулирования остаются пока неясными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Орешкин И.А., Редькина Л.И., Кершенбаум И.А., Черненко Г.М., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 11. С. 2566.
- Пакуро Н.И., Маковецкий К.Л., Гантмахер А.Р., Долгоплоск Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 3. С. 509.
- Ofstead E.A., Lawrence J.P., Senyek M.L., Calderon N. // J. Mol. Catal. 1980. V. 8. № 1–3. P. 227.
- Маковецкий К.Л., Редькина Л.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 170.
- Иконицкий И.В., Бузина Н.А., Бабицкий Б.Д., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2360.
- Ефимов В.А., Туров Б.С., Шилов А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1927.
- Syatkowsky A.I., Denisova T.T., Abramenko E.L., Khatchaturov A.S., Babitsky B.D. // Polymer. 1981. V. 22. № 11. P. 1554.
- Слатковский А.И. // Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С.В. Лебедева, 1980.
- Calderon N., Scott K.W. // Chem. Abstrs. 1981. V. 95. P. 8034.
- Варданян Л.М., Коршак Ю.В., Павлова С.А., Тимофеева Г.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 6. С. 1349.
- Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
- Calderon N., Lawrence J.P., Ofstead E.A. // Adv. Org. Met. Chem. 1979. V. 17. P. 449.
- Patton P.A., McCarthy T.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. 1 № 12. P. 2939.
- Patton P.A., McCarthy T.J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 4. P. 778.
- Ефимов В.А., Арешин Ю.Ю., Туров Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1380.
- Ефимов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1072.

Molecular Mass Control in *cis*-Polypentenylene Synthesis Catalyzed with WCl_6 –Dimethyldiallylsilane–Epiclorohydrin**V. A. Efimov, B. S. Turov, A. M. Korshunov, I. G. Rebizova, and G. A. Efimova***Yaroslavl' State Technical University, Moskovskii pr. 88, Yaroslavl', 150053 Russia*

Abstract—Influence of the WCl_6 –dimethyldiallylsilane–epiclorohydrin catalyst composition and reaction conditions on the molecular mass distribution of *cis*-polypentenylene was studied. The molecular mass of *cis*-polypentenylene was shown to be controlled exclusively by chain transfer to dimethyldiallylsilane.