

УДК 541.64:532.5

## ВЯЗКОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ЦИКЛОПЕНТЕНА

© 1996 г. В. А. Ефимов, Б. С. Туров, И. Г. Ребизова, Н. Д. Тюрина, Г. А. Ефимова

Ярославский государственный технический университет

150053, Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 10.05.95 г.

Исследовано влияние молекулярной массы, микроструктуры цепи и температуры на вязкость линейных олигомеров циклопентена. Критическая ММ полипентенилена и энергия активации вязкого течения увеличиваются с ростом содержания *цис*-звеньев в полимерной цепи. Полипентенилен характеризуется высокой термодинамической гибкостью полимерной цепи, находящей свое выражение в низких значениях критической молекулярной массы и энергии активации вязкого течения.

Использование реакции полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла открывает путь для синтеза гомологического ряда полимеров, различающихся только числом метиленовых групп, разделяющих двойные связи и характеризующихся линейной структурой полимерной цепи [1–3]. К таким полимерам относятся, в частности, полиоктадиенилен и полипентенилен. Первый является строго линейным аналогом 1,4-полибутадиена, второй отличается наличием дополнительной метиленовой группы и также представляет несомненный практический интерес в качестве высокоэластичного материала [4]. Проведение реакции полимеризации циклоолефинов в присутствии олефинов с открытой цепью позволяет регулировать ММ полиалкениленов в широких пределах [5, 6], а при дозировках линейных олефинов более 1 мол. % к циклоолефину – синтезировать линейные олигомеры с  $M < 1 \times 10^4$  [7, 8]. В последнем случае появляется достаточно легкий с экспериментальной точки зрения метод синтеза образцов полиалкениленов с различной ММ, предназначенных для проведения исследований их вязкостных свойств.

Цель настоящей работы – изучение влияния ММ и микроструктуры линейных олигомеров циклопентена и циклооктадиена-1,5 (ЦОД) на их вязкостные свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Линейные олигомеры циклопентена и ЦОД синтезировали путем сометатезиса указанных циклоолефинов с различными количествами линейных олефинов в присутствии катализаторов метатезиса [9, 10]. Среднечисленную ММ олигомеров определяли эбулиоскопическим методом на приборе ЭП-68. Содержание *цис*- и *транс*-звеньев устанавливали методом ИК-спектроскопии [11]. Динамическую вязкость определяли на реовискозиметре Гепплера [12].

Поскольку вязкостные свойства стереорегулярных 1,4-полибутадиенов изучены достаточно полно [13], основное наше внимание было сосредоточено на исследовании вязкостных свойств полипентенилена.

Характеристика образцов линейных олигомеров циклопентена приведена в таблице. Из представленных данных видно, что исследованные олигопентенилены в основном можно разделить на три серии, отличающиеся по относительному

Характеристики исследованных образцов линейных олигомеров циклопентена

Образец	$\bar{M}_n$	Содержание <i>транс</i> -звеньев, %
A-1	941	93
A-2	1118	95
A-3	1370	93
A-4	1450	90
A-5	1520	90
A-6	1720	96
A-7	1960	89
A-8	2590	91
B-1	1240	85
B-2	1480	83
B-3	1490	84
B-4	1630	85
B-5	1680	81
B-1	402	46
B-2	451	48
B-3	625	47
B-4	1702	42
B-5	2438	46
B-6	2632	47
B-7	2837	49
C-1	504	33
C-2	6349	9

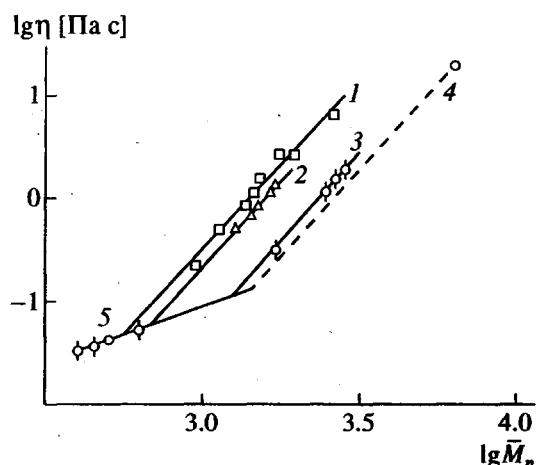


Рис. 1. Зависимость вязкости  $\eta$  линейных олигомеров циклопентена от ММ. 1 – серия А, 2 – серия Б, 3 – серия В, 4 – образец С-2, 5 – образец С-1.

содержанию *транс*-звеньев: серия А –  $92.5 \pm 3.5\%$ , серия Б –  $83.0 \pm 2.0\%$  и серия В –  $45.5 \pm 3.5\%$  *транс*-структур.

Низкие значения ММ исследованных олигомеров и отсутствие заместителей в полимерной цепи позволили провести исследования при скоростях и напряжениях сдвига, не превышающих  $0.25 \text{ с}^{-1}$  и 1 Па соответственно. Для всех образцов олигомеров при указанных скоростях и напряжениях сдвига вязкость  $\eta$  не зависит от режима деформирования и является постоянной величиной.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость вязкости, измеренной при  $30^\circ\text{C}$ , от ММ олигомеров циклопентена представлена на рис. 1. Полученные результаты для наиболее полной серии В хорошо согласуются с эмпирическим соотношением, устанавливающим связь между вязкостью полимера и его ММ [14]

$$\eta(M) = \begin{cases} aM^\alpha & \text{при } M < M_c \\ bM^\beta & \text{при } M > M_c \end{cases}$$

Здесь  $a$  и  $b$  – индивидуальные константы полимеромологического ряда,  $M_c$  – критическая ММ, при которой становится возможным возникновение “зажеланий” [15, 16].

Согласно результатам измерений, для серии В  $\alpha = 1.12$ ,  $\beta = 3.53$ ;  $a = -11.88$ . Для серий А и Б значения  $\beta$  равны 3.37 и 3.44 соответственно, что свидетельствует о хорошем совпадении значений  $\beta$  для трех серий олигомеров. Принимая во внимание этот факт и учитывая, что аналогичная закономерность выполняется для полибутадиена [13], можно считать, что значение  $\beta$  для полипентенилена с содержанием *цис*-звеньев 90%, равно среднему значению  $\beta$  для серий А–В. Известно [14], что

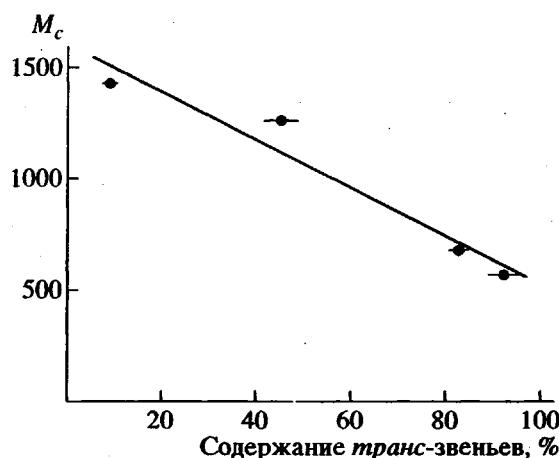


Рис. 2. Зависимость  $M_c$  от микроструктуры олигопентенилена.

при  $M < M_c$  вязкость слабо зависит от содержания *цис*- и *транс*-звеньев в полимере. Следовательно, на основании зависимостей, представленных на рис. 1, можно определить  $M_c$  для олигопентенилена различной микроструктуры. Изменение  $M_c$  в зависимости от соотношения *цис*-*транс*-звеньев в цепи полипентенилена представлена на рис. 2. Как и в случае полибутадиена [13], с ростом содержания *цис*-звеньев в полипентенилене критические ММ сдвигаются в сторону более высоких значений, что указывает на уменьшение гибкости цепи полимера.

Необходимо обратить внимание на очень низкий уровень  $M_c$  полипентенилена. Сравнение полученных значений  $M_c$  (рис. 2) с приводимыми в работе [14] значениями для ряда углеводородных полимеров (ПЭ –  $4 \times 10^3$ , полибутадиен –  $5.6 \times 10^3$ ,  $1.05 \times 10^4$  [13], полизобутилен –  $1.7 \times 10^4$ , ПС –  $3.5 \times 10^4$ ) свидетельствует о значительно более высокой гибкости цепи полипентенилена по сравнению с перечисленными полимерами.

В изученном интервале температур (от 18 до  $60^\circ\text{C}$ ) зависимость  $\eta(T)$  линейных олигомеров циклопентена и ЦОД описывается уравнением Аррениуса. В ряду олигомеров с одинаковой микроструктурой и различными ММ энергия активации  $E$  растет до определенного значения ММ и практически не изменяется при ее дальнейшем увеличении (рис. 3). Достижение асимптотического значения энергии активации  $E_\infty$  коррелирует с достижением  $M_c$ . Согласно работе [17], микроструктура цепи олигомеров циклоолефинов не оказывает влияния на энергию активации вязкого течения. Однако из данных, представленных на рис. 4, видно, что величина  $E_\infty$ , как и в случае полибутадиена [13], весьма чувствительна к микроструктуре полимерной цепи. Более высокое значение  $E_\infty$  образцов полибутадиена по сравне-

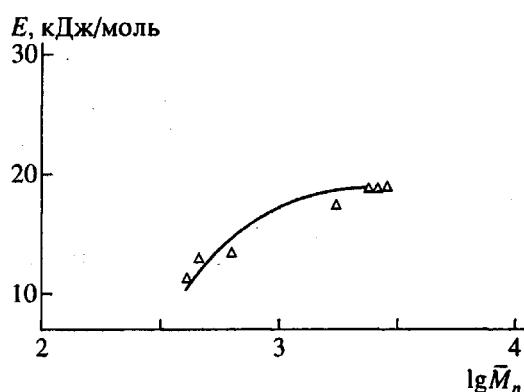


Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения от ММ линейных олигомеров циклопентена серии В.



Рис. 4. Зависимость энергии активации вязкого течения от микроструктуры полимера. 1 – полибутадиен [12], 2 – олигооктадиенилен, 3 – олигопентенилен.

нию с олигооктадиениленом связано, по-видимому, с наличием в первых заметной доли 1,2-звеньев [17, 18]. Из сравнения зависимостей  $E_\infty$  от микроструктуры цепи для олигомеров ЦОД и циклопентена следует, что увеличение длины метиленовой последовательности, расположенной между двойными связями цепи, с двух метиленовых групп до трех приводит к значительному росту ее гибкости, находящему свое отражение в снижении  $E_\infty$ .

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что полипентенилен харак-

теризуется значительно более низкой критической ММ и энергией активации вязкого течения по сравнению с другими полимерами, что позволяет говорить об уникально высокой термодинамической гибкости его полимерной цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dall'Asta G. // Rubber Chem. Technol. 1974. V. 47. P. 511.
- Маковецкий К.Л. Полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 9. С. 129.
- Ivin K.J. Olefin Metathesis. London: Acad. Press, 1983.
- Haas F., Theisen D. // Kautch. Gummi, Kunstst. 1970. B. 23. № 10. S. 502.
- Gunter P., Haas F., Marwede G., Nutsel K., Oberkirch W., Pampus G., Schon N., Whitte J. // Angew. Makromol. Chem. 1970. B. 14. S. 87.
- Scott K.W., Calderon N., Ofstead E.A., Judy W.A., Ward J.P. // Rubber Chem. Technol. 1971. V. 44. P. 1341.
- Herisson J.L., Chauvin Y. // Makromol. Chem. 1971. B. 141. № 1. S. 161.
- Lal J., Smith R., O'Connor J.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1972. V. 13. № 2. P. 914.
- Коршак Ю.В., Туров Б.С., Варданян Л.М., Ефимов В.А., Тленкопачев М.А., Долгоплоск Б.А., Кошевник В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 781.
- Ефимов В.А., Туров Б.С., Шилов А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1927.
- Иконицкий И.В., Бузина Н.А., Бабицкий Б.Д., Кормер Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2360.
- Рейхсфельд В.О., Еркова Л.Н., Рубан В.Л. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л.: Химия, 1967.
- Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 11. С. 2522.
- Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
- Porter R., Johnson J. // Chem. Res. 1966. V. 6. P. 1.
- Schreiber H.B., Bagley E.B., West D.C. // Polymer. 1963. V. 4. P. 355.
- Meyer H.H., Dittmann W., Hesse K.D. // Conf. Int. Caoutchouc. Paris, 1970. P. 23.
- Porter R.S., Johnson J.F. // J. Polym. Sci. C. 1966. № 15. P. 365.

**Viscosity of Linear Oligomers of Cyclopentenes****V. A. Efimov, B. S. Turov, I. G. Rebizova, N. D. Tyurina, and G. A. Efimova***Yaroslavl' State Technical University  
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl', 150053 Russia*

**Abstract**—Viscosity of linear oligomers of cyclopentene was studied as a function of the molecular mass, chain microstructure, and temperature. Critical molecular mass of polypentenylene and activation energy of viscous flow were shown to increase with increasing the content of *cis* units in the polymer chain. Polypentenylene is characterized by high thermodynamic flexibility of polymer chain; this is associated with low values of critical molecular mass and activation energy of viscous flow.