

УДК 678.762.2

ХИМИЯ

В. А. ГРЕЧАНОВСКИЙ, Л. А. НЕДОЙНОВА, И. Я. ПОДДУБНЫЙ,
Л. Р. АВДЕЕВА

**РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ ЦИС-ПОЛИБУТАДИЕНА, ПОЛУЧЕННОГО
ПОД ВЛИЯНИЕМ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ**

(Представлено академиком Б. А. Долгопловском 24 IV 1972)

Известные в настоящее время цис-полибутадиены различаются по степени разветвленности полимерных цепей и ширине м.в.р., что приводит к значительным различиям их макроскопических свойств. Известно, что цис-полибутадиены, полученные под влиянием солей кобальта и никеля, характеризуются наличием длинноцепочечных разветвлений, в то время как макромолекулы цис-полибутадиенов, полученных под влиянием солей титана, имеют практически линейное строение (¹⁻³). В последнее время большой интерес привлек цис-полибутадиен, синтезированный под влиянием катализаторов, содержащих π -аллильные комплексы никеля, СКД-3 (^{4, 5}). Было показано, что эти полимеры имеют широкое м.в.р., что может быть следствием протекания реакций передачи на полимерную цепь (⁶). Поэтому для установления кинетической схемы процесса полимеризации пред-

Таблица 1

Гидродинамические характеристики и параметры молекулярного строения исследованных фракций

Обра- зец	№ фр.	Весовая доля	$[\eta]$	S_0	$M \cdot 10^{-3}$	g	b	M_0
№ 1	1	0,0240	—	—	во фракции 92% геля			
	2	0,0517	—	—	во фракции 10% геля			
	3	0,0653	1,76	28,6	915	0,71	5,0	83
	4	0,0699	1,41	23,4	606	0,71	4,7	59
	5	0,0579	1,30	20,8	491	0,79	3,0	70
	6	0,0645	1,27	17,6	375	1,00	—	—
	7	0,0926	1,03	15,2	270	1,00	—	—
	8	0,0459	0,93	14,5	241	1,00	—	—
	9	0,1120	0,75	11,4	150	1,00	—	—
№ 2	1	0,0264	—	—	во фракции 71% геля			
	2	0,0599	—	—	во фракции 62% геля			
	3	0,0917	1,38	23,3	595	0,70	5,3	55
	4	0,0793	1,37	22,5	563	0,73	4,3	58
	5	0,0453	1,25	17,8	379	1,00	—	—
	7	0,0760	1,16	16,7	331	1,00	—	—
	8	0,1052	1,02	14,3	247	1,00	—	—
	9	0,0599	0,82	12,2	174	1,00	—	—
	№ 3	1	0,0220	2,17	40,0	1682	0,55	12,1
2		0,0230	1,95	33,3	1214	0,64	7,3	78
3		0,0265	1,74	27,9	880	0,72	4,5	88
4		0,0280	1,79	24,7	742	0,92	1,0	246
5		0,0175	1,78	24,5	729	0,93	1,0	240
6		0,0360	1,61	22,0	591	0,96	1,0	—
7		0,0480	1,45	19,5	467	1,00	—	—
8		0,0545	1,36	18,7	427	1,00	—	—
9		0,0655	1,20	16,5	333	1,00	—	—

ставляет интерес выяснение вопроса о линейности строения полимерных цепей СКД-3. Настоящая работа и посвящена изучению этого вопроса.

Так как в процессе выделения полимера из раствора после полимеризации часто протекают вторичные реакции, изменяющие его первоначальное строение, то фракционирование было проведено без выделения полимеров — фракционировали полимеризат. Полимеризат (раствор концент-

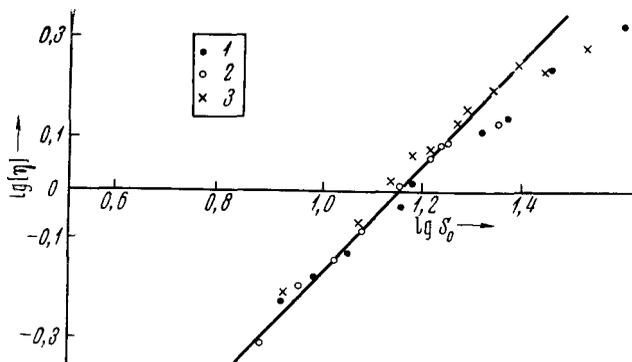


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от константы седиментации для фракций исследованных образцов: 1, 2, 3 — образцы №№ 1, 2, 3 соответственно. Растворитель — смесь гексана с гептаном (1 : 1)

рации ~15 вес.%) после достижения конверсии ~75% разбавляли без доступа воздуха бензолом, содержащим стоппер полимеризации и антиоксидант, до конечной концентрации 1%. Были исследованы три образца: № 1 — полимеризат; № 2 — тот же полимер после выделения его водной дегазацией и сушки в воздухе при 140° С; № 3 — высокомолекулярный образец цис-полибутадиена после выделения.

Для исследования разветвленности макромолекул нами была использована методика, основанная на комбинированных измерениях константы седиментации и характеристической вязкости узких фракций, и примененная впервые для характеристики разветвленности эмульсионных сополимеров бутадиена со стиролом (7). Для усиления разрешающей силы метода в качестве растворителя использовали смесь гексана с гептаном (1 : 1), которая для цис-полибутадиена в термодинамическом отношении является растворителем, близким к идеальному (8).

Седиментационные опыты производили на ультрацентрифуге G-120, оснащенной фазоконтрастной пластинкой. Значения константы седиментации при бесконечном разбавлении (S_0) находили экстраполяцией данных $1/S(C)$ vs C , где $S(C)$ — константа седиментации при концентрации C . В исследованной области концентраций экстраполяционные графики представляли собой прямые линии. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли при помощи вискозиметра Убеллоде при 25°. Молекулярные веса рассчитывали по уравнению

$$M^{2/3} = \frac{N\eta_0}{\Phi^{1/3}P^{-1}} \frac{S_0[\eta]^{1/3}}{1 - \bar{v}\rho_0},$$

где N — число Авогадро; η_0 и ρ_0 — вязкость и плотность растворителя, соответственно; \bar{v} — удельный парциальный объем полимера; $\Phi^{1/3}P^{-1}$ принимали равным $2,5 \cdot 10^6$. Величина $1 - \bar{v}\rho_0$ была определена пикнометрически, ее значение 0,291. При фракционировании было установлено, что первые две фракции образцов № 1 и № 2 (составляющие 7—8 вес.%) имеют широкое м.в.р. и содержат большое количество геля; поэтому эти фракции в дальнейшем не рассматриваются. Результаты фракционирования и определения гидродинамических параметров фракций приведены в табл. 1.

На рис. 1 приведена зависимость $\lg[\eta] = f(\lg S_0)$ для всех исследованных образцов. В соответствии с теорией растворов эта зависимость для линейных полимеров должна быть прямой линией независимо от величины молекулярного веса. В данном случае высокомолекулярные фракции исследованных полимеров отклоняются от общей зависимости, приближаясь к оси S_0 . Так как другие физические параметры фракций (микроструктура, показатель преломления) остаются постоянными, то естественно предположить, что отклонение обусловлено наличием разветвленных макромолекул.

Зависимости константы седиментации и характеристической вязкости от молекулярного веса для всех разветвленных фракций следуют одинаковым уравнениям:

$$S_{0p} = 1,33 \cdot 10^{-2} M^{0,55}; \quad (1)$$

$$[\eta]_p = 9,91 \cdot 10^{-3} M^{0,376}. \quad (2)$$

Для линейных фракций эти уравнения имеют вид

$$S_{0л} = 2,95 \cdot 10^{-2} M^{0,49}; \quad (3)$$

$$[\eta]_л = 1,28 \cdot 10^{-3} M^{0,545}. \quad (4)$$

Найденные различия в показателях степени зависимости гидродинамических параметров от молекулярного веса для линейных и разветвленных фракций (уравнения (1), (3) и (2), (4)) свидетельствуют о наличии в макромолекулах исследованных полимеров трифункциональных узлов разветвления⁽⁹⁾, схематическое изображение разветвленной макромолекулы приведено на рис. 2.

Для характеристики степени разветвленности экспериментальные данные были обработаны в соответствии со схемой, предложенной в^(7, 9). Число узлов разветвления b во фракциях различного молекулярного веса находили, используя соотношение Зимма — Килба⁽¹⁰⁾:

$$[\eta]_p / [\eta]_л = g^{1/2}, \quad (5)$$

где g — отношение средних квадратов радиусов инерции разветвленной и линейной макромолекул; при этом использовали расчеты Штокмайера — Фиксмана для макромолекул, имеющих трифункциональные узлы разветвления⁽¹¹⁾. Результаты вычислений приведены в табл. 1, там же приведено среднее значение молекулярного веса для отрезка между двумя узлами (или узлом и концом цепи), рассчитанное по уравнению

$$M_0 = M / (2b + 1). \quad (6)$$

Как видно из приведенных результатов, разветвленность возникает непосредственно в процессе полимеризации, причем степень разветвленности несколько меняется в зависимости от условий проведения процесса полимеризации; минимальная длина ветвей равна 60—80 тыс. У образцов №№ 1, 2 средневесовое количество узлов разветвления $b_w = 0,82$, у образца № 3 — $b_w = 0,60$. Общее содержание разветвленных фракций составляет ~30% в образцах №№ 1, 2 и ~12% — в образце № 3.

Наличие в макромолекулах исследованных полимеров трифункциональных узлов разветвления свидетельствует о протекании в процессе полимеризации бутадиена под влиянием рассматриваемого катализатора реакций взаимодействия активных центров с полимерной цепью. Такие реакции могут протекать при взаимодействии каталитических центров с полимерными цепями, имеющими на конце сопряженную двойную связь, а также, как было показано недавно, с несопряженными двойными связя-

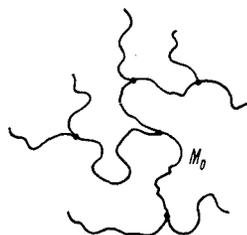


Рис. 2. Схематическое изображение разветвленной макромолекулы полибутадиена, содержащей трифункциональные узлы разветвления

ми полимерных цепей (¹²). Наличием указанных реакций, видимо, и объясняется широкое м.в.р. цис-полибутадиена, полученного под влиянием катализаторов данного типа (⁶).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
16 III 1972

Воронежский завод синтетического каучука

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., **6**, 64 (1964). ² I. Y. Poddubnyi, E. G. Ehrenburg, V. A. Grechanovskii, Makromolek. Chem., **94**, 268 (1966). ³ W. S. Bahary, D. I. Sapper, J. H. Lane, Rubber Chem. and Technol., **40**, 1529 (1967). ⁴ Б. А. Долгопосок, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, М., 1968. ⁵ Авт. свид. СССР 216266, Бюлл. изобр. № 14 (1968). ⁶ Т. К. Выдрина, С. В. Новиков и др., ДАН, **194**, № 1, 89 (1970). ⁷ J. Blachford, R. F. Robertson, J. Polym. Sci. A, **3**, 1289 (1965). ⁸ И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосевичкий, Высокомолек. соед., **5**, 1049 (1963). ⁹ В. А. Гречановский, Усп. хим., **28**, 2194 (1969). ¹⁰ В. Н. Zimm, R. W. Kilb, J. Polym. Sci., **37**, 19 (1959). ¹¹ H. Stockmayer, M. Fixman, Ann. N. Y. Acad. Sci., **26**, 605 (1953). ¹² И. Г. Жучихина, И. И. Ермакова и др., ДАН, **200**, № 6, 1352 (1971).