

УДК 541.64:539.2

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ .  
ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ И ДЕЗАКТИВИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ  
«чиc-ПОЛИИЗОПРЕН — КОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗАТОР —  
РАСТВОРИТЕЛЬ**

***B. A. Гречановский, Г. А. Мартиновский,  
И. М. Сапожников***

Установлено, что при полимеризации изопрена в изопентане под влиянием комплексного катализатора полимеризующаяся «живая» система обладает чрезвычайно высокой вязкостью и выраженными эластическими свойствами; при введении дезактиватора вязкость системы и эластический эффект резко уменьшаются. Методом седиментационного анализа показано, что «живая» система является сильно неоднородной по составу и содержит крупные полимер-катализаторные частицы (агрегаты макромолекул). На основании полученных данных предложена общая топологическая схема процессов полимеризации и дезактивации. Изменение вязкости и эластических свойств системы при дезактивации объясняется распадом исходной непрерывной структуры на отдельные макромолекулы и ряд фрагментов меньших размеров.

При исследовании реологических свойств «живой» и дезактивированной системы полиизопрен — комплексный катализатор — изопентан нами обнаружен ряд аномалий в ее реологическом поведении, которые заключаются в следующем.

1. При введении в «живую» полимерную систему (полимеризат) соединений, дезактивирующих каталитический комплекс (стопперов), происходит резкое падение (почти на порядок) вязкости системы. Снижение вязкости не может быть связано с изменением термодинамических свойств системы полимер — растворитель, так как количество вводимого стоппера составляет менее 1% от общего объема системы. Величина уменьшения вязкости при этом зависит от строения стоппера, хотя все изученные соединения способны легко разрушать связь металл — углерод, посредством которой полимерные молекулы присоединены к активному центру, о чем свидетельствуют данные зависимости вязкости от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  для «живого» полимеризата, а также для той же системы, дезактивированной водой и этанолом (рис. 1).

Вязкость полимеризующейся системы всегда выше, чем вязкость искусственного раствора соответствующего полимера равной концентрации.

2. В полимеризующейся системе (при концентрации полимера более 5%) отчетливо наблюдается сильный эффект Вайсенберга, который резко ослабевает после дезактивации катализатора. В искусственных растворах эффект Вайсенберга проявляется в значительно более слабой степени.

Очевидно, что в основе наблюдаемых явлений лежат различия в молекулярном строении «живой» и дезактивированной систем полиизопрен — катализатор — растворитель.

Цель настоящей работы — выяснение характера изменений, происходящих при разрушении (дезактивации) каталитического комплекса.

Исследовали полимеризацию изопрена в изопентане под влиянием комплексного катализатора  $TiCl_4 \cdot Al(iso-Bu)_3$ . В соответствии с представлениями, выдвинутыми в работе [1], рост полимерных молекул происходит на поверхности гетерогенного катализатора.

Размеры частиц катализатора в несколько раз меньше, чем средние линейные размеры макромолекул (в растворе), которые образуются на поверхности этих частиц [2]. Если частицы катализатора расположены равномерно в реакционном объеме, то при достаточно высокой концентрации мономера в процессе полимеризации образуется непрерывная квазистабильная сеточная структура (рис. 2). При этом частицы катализатора, которые несут достаточно большое количество макромолекул (агрегаты макромолекул), можно рассматривать как стабильные узлы этой сеточной структуры. Ввиду высокой плотности физических зацеплений между макромолекулами, входящими в различные агрегаты, сеточная структура является устойчивой и не разрушается при умеренной скорости перемешивания.

Отметим, что *цикло*-полиизопрен хорошо растворяется в изопентане, тем не менее рассматриваемая система не является молекулярным раствором из-за наличия агрегатов макромолекул и стабильных узлов; такой «структурированный» раствор по физическим свойствам близок к гелям.

Существование пространственной сетки, по-видимому, и вызывает аномалии в реологическом поведении и обусловливает эластические свойства системы (эффект Вайсенберга), описанные выше.

Для выяснения некоторых деталей строения образующейся сеточной структуры был использован метод скоростного аналитического ультракентрифугирования. Ранее было показано, что агрегаты макромолекул проявляются в седиментационных опытах в виде уменьшения площади под градиентной кривой [2, 3]. Этот факт был использован в данной работе для определения содержания полимер-катализаторных частиц (агрегатов) в полимеризатах, полученных в различных условиях. В качестве стандарта использовали площадь под экспериментальными диаграммами для безгелевых каучуков (золей). Седиментационные опыты на ультракентрифуге «Phywe» проводили, используя изопентан как растворитель.

Соответствующие опыты по полимеризации выполняли в стеклянных аппаратах с магнитными мешалками. После окончания полимеризации систему разбавляли изопентаном до концентрации 3 мг/мл и под аргоном переводили в герметичную кювету ультракентрифуги. Содержание «крупных» полимер-катализаторных частиц  $G$  определяли по уравнению\*  $G = (C_0 - C)/C_0$ , где  $C$  и  $C_0$  — площади под градиентными кривыми для данного полимеризата и раствора в изопентане безгелевого полимера (стандarta) соответственно.

Как видно из таблицы, в принятых условиях полимеризации к концу процесса 50–60 вес.% макромолекул находится в агрегатном состоянии, а оставшаяся часть существует в основном в виде отдельных макромоле-

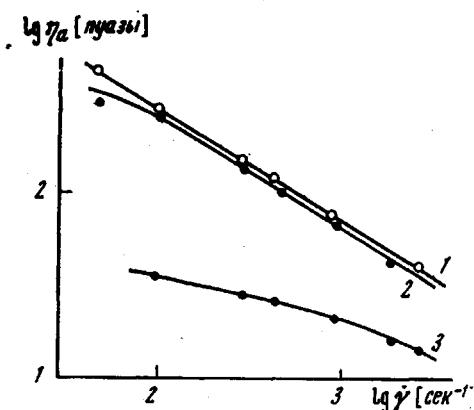


Рис. 1. Зависимость вязкости  $\eta$  от скорости сдвига в полулогарифмических координатах:

1 — «живая» полимеризующаяся система; 2 — та же система, дезактивированная водой и 3 — этанолом. Концентрация полимера 11,9 вес.%

малии в реологическом поведении и обусловливает эластические свойства системы (эффект Вайсенберга), описанные выше.

Для выяснения некоторых деталей строения образующейся сеточной структуры был использован метод скоростного аналитического ультракентрифугирования. Ранее было показано, что агрегаты макромолекул проявляются в седиментационных опытах в виде уменьшения площади под градиентной кривой [2, 3]. Этот факт был использован в данной работе для определения содержания полимер-катализаторных частиц (агрегатов) в полимеризатах, полученных в различных условиях. В качестве стандарта использовали площадь под экспериментальными диаграммами для безгелевых каучуков (золей). Седиментационные опыты на ультракентрифуге «Phywe» проводили, используя изопентан как растворитель.

Соответствующие опыты по полимеризации выполняли в стеклянных аппаратах с магнитными мешалками. После окончания полимеризации систему разбавляли изопентаном до концентрации 3 мг/мл и под аргоном переводили в герметичную кювету ультракентрифуги. Содержание «крупных» полимер-катализаторных частиц  $G$  определяли по уравнению\*  $G = (C_0 - C)/C_0$ , где  $C$  и  $C_0$  — площади под градиентными кривыми для данного полимеризата и раствора в изопентане безгелевого полимера (стандarta) соответственно.

Как видно из таблицы, в принятых условиях полимеризации к концу процесса 50–60 вес.% макромолекул находится в агрегатном состоянии, а оставшаяся часть существует в основном в виде отдельных макромоле-

\* В принятых условиях анализа осаждались частицы, содержащие более ~10 макромолекул в одном агрегате.

кул. При малых концентрациях полимера в растворе (что соответствует малой исходной концентрации мономера или же малой конверсии) после дезактивации происходит резкое падение содержания агрегатов; при высокой концентрации образовавшегося полимера эта величина изменяется незначительно.

Уменьшение содержания агрегатов, очевидно, связано с отрывом макромолекул от активных центров при разрушении связи металл — углерод.

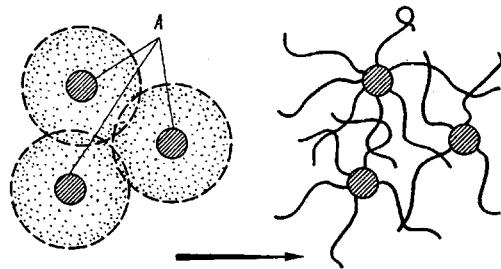


Рис. 2. Схематическое изображение образования квазистабильной сеточной структуры при полимеризации в растворе в присутствии гетерогенного катализатора. А – активные центры, частицы гетерогенного катализатора  
(На рисунке опущены отдельные макромолекулы)

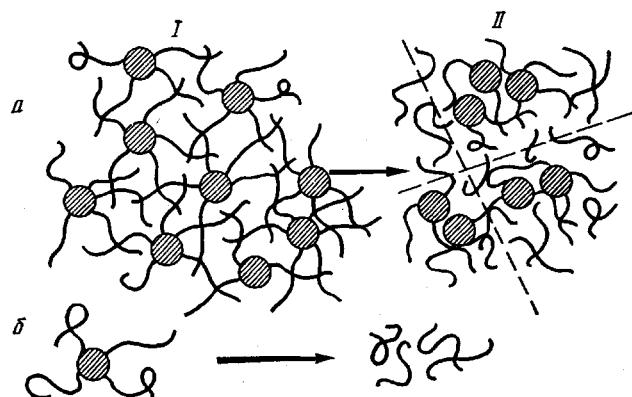


Рис. 3. Схематическое изображение процесса дезактивации (пунктиром показан распад исходной непрерывной системы на ряд фрагментов) (а) и разрушения при дезактивации структурной единицы полимеризующейся системы с образованием отдельных линейных макромолекул (б)

В тех случаях, когда частица катализатора несет на себе всего одну или несколько несвязанных полимерных молекул, их отрыв от поверхности при добавлении полярного соединения происходит легко, и после дезактивации должен образовываться полимер с линейным строением цепей. В противоположном случае, если частица катализатора несет очень много полимерных молекул, а размеры частиц малы (менее 100 Å), то около таких частиц катализатора образуется среда с плотностью, близкой к плотности сухого полимера, и проникновение полярного дезактиватора к активным центрам, где имеется контакт полимерной молекулы с поверхностью частицы катализатора, сильно затрудняется.

Для определения числа макромолекул  $X$ , связанных с частицей катализатора, нами был предложен специальный метод [4, 5]. Обработка экспе-

риментальных данных показывает, что функция распределения по числу макромолекул, связанных с частицами катализатора, является чрезвычайно широкой, а средняя величина  $X_{cp}$  очень чувствительна к условиям приготовления и составу катализатора и равна  $10^2$ — $10^3$  [4] \*.

В реальных случаях (когда средняя концентрация полимера в растворе и соответственно около частиц достаточно высока) при дезактивации разрушается лишь некоторая часть активных центров на тех частицах, где плотность связанного полимера около поверхности является пониженной.

**Влияние дезактивации на молекулярное строение полимеризата  
цис-полиизопрена**  
(Растворитель — изопентан, 25°, конверсия ~ 90%, дезактиватор — этанол)

Полимеризат	Концентрация мономера при полимеризации, вес. %	Концентрация полимера по данным седиментационного анализа	Истинная концентрация полимера	G, %	$S_{\text{макс.}}^*$ ед. свидетеля
		мг/мл			
До дезактивации	6	1,64	3,70	56	27,4
После дезактивации		2,81	3,10	9	19,4
До дезактивации	13,3	2,75	7,41	64	19,7
После дезактивации		3,38	7,39	54	16,7
До дезактивации	11,7	2,66	5,92	55	24,8
После дезактивации		2,78	5,90	53	21,8

\* Константа седиментации в максимуме распределения для растворимой части полимеризата.

При этом непрерывная сеточная структура полимеризата I разрушается на ряд фрагментов II меньших размеров (рис. 3, a). Это изменение структуры и является основной причиной падения вязкости рассматриваемой системы.

Следует отметить, что падение вязкости нельзя объяснить распадом агрегатов, так как в данном случае (т. е. при  $X > 100$ ) само по себе разрушение при дезактивации агрегатов на линейные макромолекулы (рис. 3, б) (которое формально можно рассматривать как уменьшение молекулярного веса) должно вызывать не уменьшение, а увеличение вязкости раствора. Это легко показать, используя результаты расчетов, сделанных в работе [5], где было установлено, что характеристическая вязкость звездообразных структур убывает с увеличением числа ветвей  $X$ , если  $X > 5$ —6. Предполагая, что вязкость раствора концентрации  $c$  можно выразить уравнением:  $\eta = \eta_0 e^{[\eta]c}$  (где  $\eta_0$  — константа), приходим к выводу, что отмеченная закономерность будет справедлива и для концентрированных растворов.

Из изложенного следует, что падение вязкости при дезактивации рассматриваемой системы является следствием разрушения исходной непрерывной сеточной структуры полимеризата на ряд микроскопических фрагментов меньших размеров, состоящих из неразрушенных агрегатов макромолекул. Эта часть полимера проявляется в наличии гель-фракции в каучуках после их выделения [2, 3].

Описанные выше закономерности отличаются от наблюдавшегося ранее явления уменьшения вязкости растворов при анионной полимеризации и дезактивации, которое объясняется разрушением ассоциированных активных центров [6]. При этом ассоциаты содержат постоянное и обычно небольшое (от двух до шести) количество макромолекул. В данном случае агрегаты содержат в среднем более 100 макромолекул и характеризуются

\* В работе [5] получены заниженные (примерно в пять раз) значения  $X$  из-за применения неточного уравнения  $[\eta] = f(M)$  для линейного цис-полиизопрена.

сильной полидисперсностью по составу. Этот факт является следствием гетерогенности используемого катализатора.

В то же время химизм разрушения катализатора, возможно, зависит и от природы применяемого дезактиватора.

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

Поступила в редакцию  
26 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, М. А. Крупышев, Полимеризация изопрена комплексными катализаторами, «Химия», 1964, стр. 14.
  2. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 197, 643, 1971.
  3. В. А. Гречановский, Л. С. Иванова, И. Я. Поддубный, Каучук и резина, 1972, № 5, 6.
  4. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Л. С. Иванова, Международный симпозиум по макромолекулам, Хельсинки, 1972, стр. 245.
  5. В. А. Гречановский, Л. С. Иванова, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A15, 889 1973.
  6. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 490.
-