

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА, ПОЛУЧЕННОГО НА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ, КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

*Берг А. А., Монаков Ю. В., Будтов В. П.,
Рафиков С. Р.*

Ранее нами было исследовано влияние условий приготовления трехкомпонентных каталитических систем, содержащих растворимые в углеводородах органические соли лантаноидов, алкилалюминийгалогениды и триизобутилалюминий, на активность при полимеризации изопрена и микроструктуру полимера [1, 2]. Отличительной чертой полиизопрена, синтезированного на этих каталитических системах, является сочетание высокой молекулярной массы с отсутствием (или весьма низким содержанием) гель-фракции. Это дает возможность, применяя современные методы физико-химического анализа, охарактеризовать молекулярную структуру полимера и установить взаимосвязь между условиями проведения полимеризации и молекулярными параметрами полимера.

Цель данной работы — исследование влияния условий полимеризации изопрена (концентраций мономера и катализатора, температуры и времени) на молекулярные параметры (молекулярные массы, ММР) полиизопрена.

Полимеризацию изопрена проводили в растворе толуола, используя в качестве каталитического комплекса трехкомпонентную систему, содержащую неодимовую соль стеариновой ($NdSt_3$) или ди-2-этилгексилфосфорной $Nd(DЭГФК)_3$ кислот, диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) и триизобутилалюминий (ТИБА).

Вязкость гексановых растворов измеряли при $20 \pm 0,1^\circ$ в вискозиметрах типа Уббелюде, характеристические вязкости $[\eta]$ определяли методом двойной экстраполяции $\eta_{уд}/c$ и $\ln \eta_{отн}/c$ к нулевой концентрации. Измерение коэффициентов диффузии D_0 проводили с помощью поляризационного диффузомера системы Цветкова [3] по методам площадей и максимальных ординат. Коэффициенты седиментации измеряли методом скоростной седиментации на ультрацентрифуге MOM-3170 при 50 000 об/мин. Растворитель гексан, температура $25 \pm 0,1^\circ$.

С целью автоматизации учета концентрационной зависимости для серии образцов найдены коэффициенты седиментации S при разных концентрациях, и методом графического экстраполирования определены соответствующие значения коэффициентов седиментации при нулевой концентрации S_0 . Аналитическая зависимость S_0 от S описывается уравнением

$$\frac{1}{S_0} = \frac{1,0338}{S} - 0,0128 \cdot c$$

На рис. 1 в качестве примера представлены зависимости S при $c=0,3$ г/дл от S_0 . Определение молекулярных масс проводили по полученным нами уравнениям Марка — Куна — Хаувинка, связывающим значения $[\eta]$, S_0 и D_0 с молекулярной массой полиизопрена (содержание 1,4-цис-звеньев 96–98%). $[\eta]=3,24 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,67}$; $S_0=7,76 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,42}$; $D_0=6,17 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,58}$, коэффициенты в которых несколько отличаются от полученных ранее другими авторами [4].

Расчет M_z , M_w , M_n , M_w^p и ММР проводили по специальной программе на ЭВМ марки БЭСМ-4М.

Содержание гель-золь-фракции и индекса набухания определяли методом статической экстракции полимера по методике [5]. О наличии микрогеля судили по изменению площадей седиментограмм в процессе седиментации [5] при различных скоростях вращения ротора.

В таблице и на рис. 2 и 3 приведены данные о влиянии условий синтеза на характеристические вязкости, молекулярные массы, ММР образцов 1,4-цис-полиизопрена и на содержание в них гель-фракций, а также оценена возможность появления разветвленности.

Из таблицы следует, что с увеличением молекулярных масс эластомеров, полученных на исследуемой каталитической системе, наблюдается незначительное повышение содержания гель-фракции и снижение ее индекса набухания. Для учета влияния наличия гель-фракции на определенные значения $[\eta]$ и ММР для ряда образцов найдены характеристические вязкости и молекулярные массы для золь-фракции и брутто-каучука, полученного растворением исходного образца при перемешивании в течение 6 час. Данные таблицы показывают, что в исследованном интервале молекулярных масс наблюдается удовлетворительное совпадение значений $[\eta]$ и молекулярных масс для золь-фракции и брутто-каучука. Кроме того, площади седиментограмм практически не меняются в процессе седи-

S, ед. Сведберга

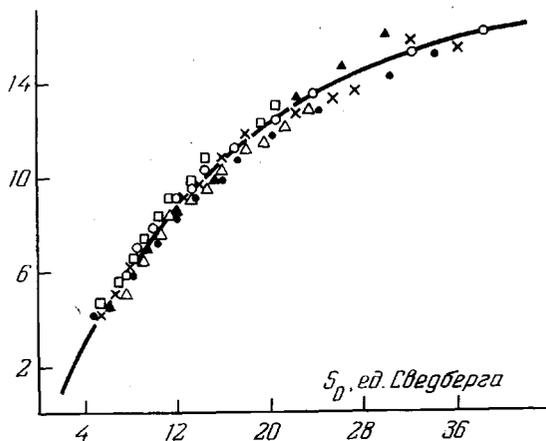


Рис. 1. Зависимость S при $c=0,3$ г/дл от S_0 для полиизопрена. Точки представляют значения констант седиментации для различных образцов

ментации. Все это свидетельствует о том, что полученные каучуки являются безгелевыми, а процесс статического растворения для полимеров с высокой молекулярной массой является малоэффективным. Таким образом, для исследованных каучуков в отличие от изопренового, полученного на каталитической системе, содержащей $TiCl_4$, можно, не опасаясь осложняющего влияния гель-фракции [6], определять $[\eta]$ и молекулярные массы брутто-каучука.

Из рис. 2, а, на котором приведены в дифференциальной форме кривые ММР полиизопренов, синтезированных при различных глубинах конверсии, видно, что максимумы кривых смещаются в область больших молекулярных масс с ростом конверсии до 30% (время полимеризации 65 мин.), при больших глубинах конверсий не наблюдается изменения кривых ММР, что указывает на наличие актов обрыва роста макромолекул.

В то же время индекс полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n не зависит от конверсии (или времени полимеризации) (таблица).

Данные рис. 2, б показывают, что увеличение температуры полимеризации от 0 до 70° приводит к снижению ММ. Этот факт, по-видимому, связан со значительно большим возрастанием при повышении температуры скоростей обрыва или передачи цепи по сравнению с реакцией роста. Полидисперсность образцов с ростом температуры остается неизменной.

Молекулярные массы полиизопрена увеличиваются при повышении концентрации мономера и уменьшаются с ростом концентрации катализатора, что, по-видимому, указывает на участие катализатора в реакциях передачи цепи. В то же время полидисперсность образцов не зависит от концентрации мономера.

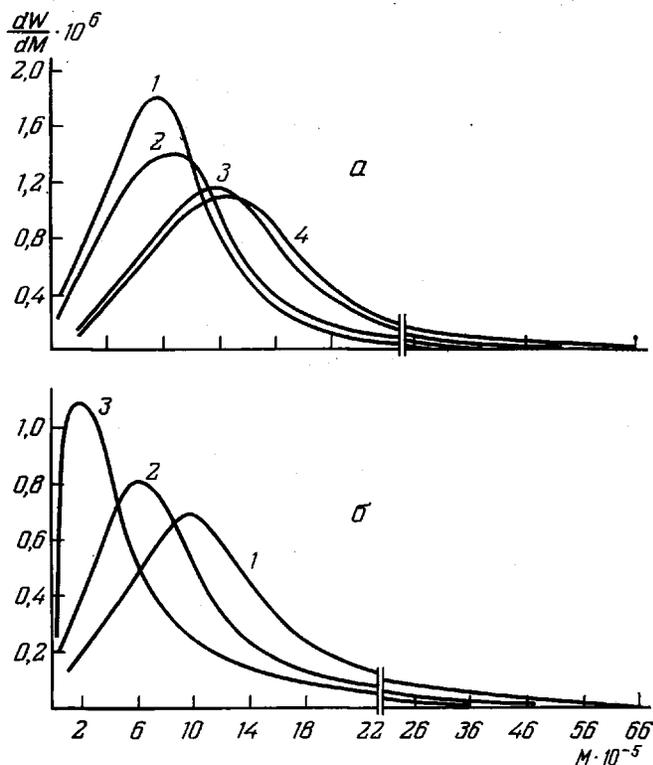


Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР полиизопренов, полученных при различных глубинах конверсии (а) и температурах (б):

а — глубина конверсии: 1 — 3, 2 — 14, 3 — 30, 4 — 63%. $[M] = 2,5$ моль/л, катализатора — 1,25 ммоль/л, 20°; на оси абсцисс рискам соответствуют цифры 2, 4, 6, 8, 10; после разрыва — 20, 30, 40; б — T , °С: 1 — 0, 2 — 50, 3 — 70. Конверсия 60%, $[M] = 2,5$ моль/л, катализатора — 1,60 ммоль/л

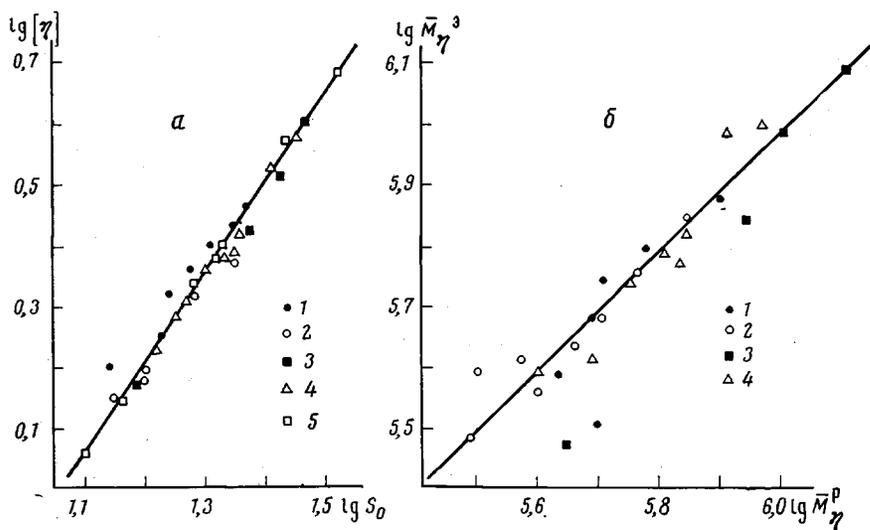


Рис. 3. Зависимость $\lg S_0$ от $\lg [\eta]$ (а) и $\lg \bar{M}_n^0$ от $\lg \bar{M}_n^p$ (б) для полиизопрена, полученного при различных условиях синтеза

Точки относятся к образцам, полученным при варьировании концентраций мономера (1) и катализатора (2), температуры (3), времени полимеризации (4), фракций (5)

Влияние условий синтеза на молекулярные характеристики полиизопрена

Условия полимеризации	Гель-фракция, %	Индекс набухания	$[\eta]$ соль-фракции, д.л./г	$[\eta]$ брутто-каучука, д.л./г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n	$\bar{M}_w^0 \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_n^0 \cdot 10^{-5}$
c_m , моль/л *	0,9	370	1,61	1,60	—	—	—	3,3	—
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,5	2,7	126	1,80	1,80	4,9	1,9	2,5	3,9	4,3
2,0	3,1	100	2,10	2,12	5,4	2,5	2,2	4,9	4,9
2,5	—	—	—	2,30	5,5	2,6	2,1	5,6	4,9
3,0	6,2	74,5	—	2,55	6,5	3,1	2,1	6,4	5,9
3,5	7,5	65,2	—	2,70	7,6	3,6	2,1	7,1	6,9
4,0	8,4	47,0	2,79	2,85	11,4	5,4	2,1	7,5	7,5
$c_{кат}$, ммоль/л **	—	—	—	2,35	6,8	2,0	3,4	5,8	5,9
1,35	—	—	—	2,10	6,1	1,9	3,2	4,9	5,0
1,80	—	—	—	1,95	5,8	1,7	3,4	4,4	4,6
2,25	5,7	—	—	1,90	4,1	1,3	3,1	4,2	3,7
2,70	3,3	—	—	1,85	3,5	1,2	2,9	3,9	3,2
3,15	0,6	—	—	1,55	—	—	—	3,1	3,1
3,60	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—
$T^\circ C$ ***	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	20,5	—	—	4,00	16,0	5,2	3,1	12,8	12,9
21	18,4	—	—	3,30	12,5	4,9	2,6	9,6	9,3
50	14,3	—	—	2,70	9,8	3,3	3,0	7,1	6,9
70	6,3	71,8	1,45	1,50	5,6	1,7	3,3	3,0	3,1
Время полимеризации, мин. (конверсия, %)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 (3,2) ****	—	—	—	1,70	4,5	2,7	1,7	3,6	4,2
10 (5,1)	—	—	—	1,90	5,3	3,6	1,5	4,2	5,0
26 (14,0)	—	—	—	2,30	6,8	4,6	1,5	5,6	5,7
36 (19,7)	2,2	86,0	—	2,40	7,1	4,9	1,4	6,0	6,8
50 (24,0)	2,4	—	—	2,45	8,0	5,2	1,5	6,2	6,4
65 (30,0)	2,6	71,4	—	2,60	7,8	5,1	1,5	6,7	6,9
3 час. (63,0)	5,2	56,7	—	2,80	8,1	5,2	1,6	7,4	7,4

* Каталитическая система $NdSt_2:ДЭАХ:ТИБА=1:2:20$ (моли); $c_{кат}=1,54$ ммоль/л, 20° , время полимеризации 60 мин.

** Каталитическая система $NdSt_2:ДЭАХ:ТИБА=1:2:20$; $c_m=2,5$ моль/л, 20° , время полимеризации 60 мин.

*** Каталитическая система: $Nd(ДЭГФН)_3:ДЭАХ:ТИБА=1:2:20$; $c_{кат}=1,6$ ммоль/л; $c_m=2,5$ моль/л, время полимеризации 60 мин.

**** Каталитическая система $NdSt_2:ДЭАХ:ТИБА=1:2:15$; $c_{кат}=1,25$ ммоль/л; $c_m=2,5$ моль/л, 20° .

Интересно отметить, что наблюдаются линейные зависимости молекулярных масс от концентраций мономера и катализатора

$$\frac{10^5}{M_n} = 0,72 - 0,13 \cdot c_m; \quad \bar{M}_n = 1,9 \cdot 10^5 + 1,43 \cdot 10^5 \cdot c_m$$

$$\frac{10^5}{M_n} = 0,30 + 0,17 c_{кат}; \quad \bar{M}_n = 5,9 \cdot 10^5 - 0,63 \cdot 10^5 \cdot c_{кат}$$

Для оценки разветвленности исследуемого 1,4-цис-полиизопрена использовали методы, аналогичные описанным в работе [7, 8].

На рис. 3 представлены зависимости $\lg S_0$ от $\lg [\eta]$ (рис. 3, а) и $\lg \bar{M}_n^0$ от $\lg \bar{M}_n^p$, где \bar{M}_n^p и \bar{M}_n^0 — молекулярные массы, определенные по значениям $[\eta]$ гексановых растворов и рассчитанные из кривых ММР реальных образцов соответственно (рис. 3, б) для фракций и нефракционированных образцов каучуков, полученных при разных условиях синтеза. В случае наличия разветвленности значения $[\eta]$ должны уменьшаться, S — увеличиваться; зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg S$ ослабляется, а \bar{M}_n^p становится больше \bar{M}_n^0 . Линейный характер представленных зависимостей свидетельствует об отсутствии разветвленности в исследуемых каучуках.

Таким образом, в результате проведенного исследования выявлено влияние условий синтеза на молекулярные характеристики безгелевого линейного изопренового каучука, полученного на трехкомпонентной каталитической системе.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
6 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, Я. Х. Бишев, И. Ф. Валигова, Ю. И. Муринов, Г. А. Толстыков, Ю. Е. Никитин, Докл. АН СССР, 229, 1174, 1976.
2. Ю. Б. Монаков, Я. Х. Бишев, С. Р. Рафиков, А. А. Берг, Докл. АН СССР, 234, 1125, 1977.
3. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
4. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., 5, 1588, 1963.
5. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 197, 643, 1973.
6. А. А. Коротков, И. И. Чеснокова, М. А. Крупышев, Сб. «Полимеризация изопрена комплексными катализаторами», «Химия», 1964, стр. 14.
7. Л. А. Недойнова, В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Л. Р. Авдеева, Высокомолек. соед., А16, 183, 1974.
8. Н. М. Домарева, Т. А. Леонова, В. П. Будтов, Т. Н. Яцышина, Высокомолек. соед., В18, 723, 1976.

УДК 541(64+24):539.55

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ ОТ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

*Чистов С. Ф., Скорыходов И. И., Виленкин Я. И.,
Ерлыкина М. Е.*

Концентрационная зависимость ньютоновской вязкости жидких смесей полимергомологов передается соотношением

$$\eta_{\text{см}}^a = \sum_i w_i \eta_i^a, \quad (1)$$

где $\eta_{\text{см}}$, η_i — соответственно вязкость смеси и i -го компонента, w_i — весовая доля последнего, a — постоянная, практически не зависящая от молекулярной массы компонентов при значении последней выше 2000–3000.

Нетрудно показать, что соотношение (1) может быть следствием существования между ньютоновской вязкостью расплава полимера и его ММР зависимости вида

$$\eta = \{F[g(M)]\}^{1/a}, \quad (2)$$

где $g(M)$ — весовая функция ММР, F — существенно положительная функция, линейная по аргументу. В качестве первого приближения для F может быть принята средневесовая молекулярная масса \bar{M}_w . Однако, как это следует из имеющегося экспериментального материала, указанное приближение неточно — значения постоянных в уравнениях (1) и (2) не совпадают и, кроме того, в области критической молекулярной массы M_c значение параметра a в уравнении (2) сильно изменяется.

Было высказано предположение, что более корректным приближением для F , справедливым в области $M > (2-3) \cdot 10^3$, может оказаться выражение $A_w \bar{M}_w + A_0 - A_n / \bar{M}_n$, где \bar{M}_n — среднечисленная молекулярная масса, A_w , A_0 и A_n — постоянные. В этом случае зависимость ньютоновской вязкости