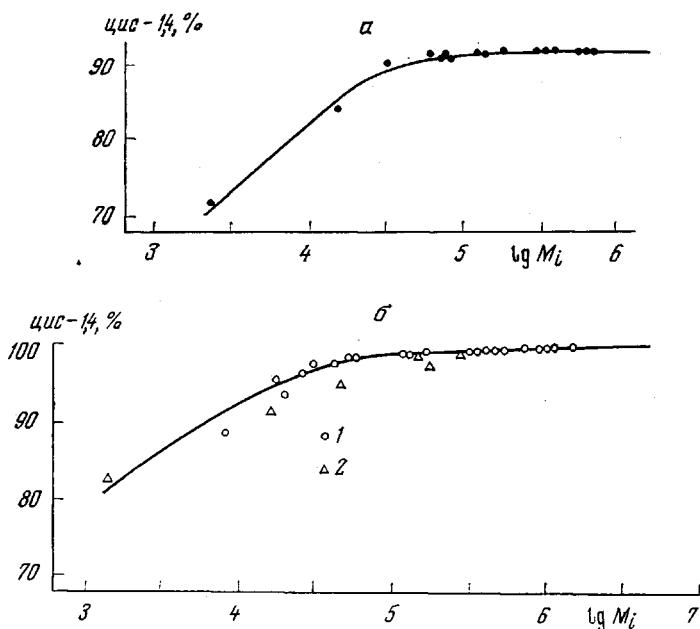


ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

*Валуев В. И., Эстрип А. С., Шляхтер Р. А.,
Гармонов И. В., Хачатуров А. С., Австрийская Е. Е.*

Ранее были высказаны представления о роли анти-син-изомеризации активного центра в процессе стереорегулирования при полимеризации диенов. При полимеризации бутадиена на катализитических системах $R_3Al-TiI_2Cl_2$, $R_2AlCl-CoCl_2$ и $\pi-RNiCl-Ni(OOCOC_2)_2$ было показано, что снижение концентрации мономера приводит к повышению содержания в полимере транс-звеньев вследствие уменьшения скорости роста цепи и возрастания роли анти-син-изомеризации [1, 2]. Для этих и других случаев (например, хромогранических катализаторов, нанесенных на окись



Зависимость содержания цис-1,4-структуры от логарифма молекулярной массы фракций полибутадиенов (а) и полиизопренов (б): 1 — каучук СКИ-3, 2 — полиизопрен, полученный при низкой концентрации мономера

алюминия и силикагель, бензильных производных титана [3], установлено, что цис-стереорегулирующие системы характеризуются более высокой скоростью полимеризации и большей молекулярной массой образующегося полимера [4].

В настоящей статье приведены данные о зависимости между молекулярной массой и микроструктурой фракций: а) полибутадиена, полученного на катализитической системе $R_3Al-TiI_2Cl_2$ полимеризацией бутадиена в толуоле при концентрации мономера 3 моль/л и $TiI_2Cl_2=0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) полиизопрена, полученного на катализитической системе $R_2Al-TiCl_4$ при низкой концентрации мономера; в) промышленного каучука СКИ-3.

Получение полиизопрена в условиях низкой концентрации мономера осуществляли постепенным дозированием раствора изопрена в изопентане (20% по массе) на суспензию катализатора в толуоле таким образом, чтобы скорость подачи мономера

мера не отличалась значительно от скорости полимеризации и текущая концентрация мономера не превышала 0,5 моль/л; концентрация катализатора по мере разбавления падала от $2 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Фракционирование золь-фракций каучуков осуществляли методом ступенчатой экстракции в колонке [5]; молекулярные массы выделенных фракций определяли по величине характеристической вязкости в толуоле по формулам, приведенным в работах [6, 7]. Определение микроструктуры фракций полизопрена проводили методом ЯМР на приборе «Bruker» (270 МГц); микроструктуру фракций полибутилена определяли методом ИК-спектроскопии.

На рисунке приведены зависимости содержания цис-1,4-структурь от логарифма молекулярной массы фракций полибутилена и полизопрена. Содержание цис-1,4-звеньев во фракциях каучуков увеличивается с ростом молекулярной массы фракций; при этом доля транс-1,4 и 3,4-звеньев соответственно уменьшается. Следует подчеркнуть, что весьма значительное снижение содержания цис-1,4-структурь наблюдается в области молекулярных масс менее ~ 20000 . В области молекулярных масс фракций промышленного каучука СКИ-3 от $\sim 2 \cdot 10^4$ до $\sim 1,5 \cdot 10^6$ содержание цис-1,4-звеньев увеличивается от $\sim 95\%$ до $\sim 99,5\%$.

Установленная закономерность может быть связана, как это отмечено в работе [1], с влиянием примесей, координирующих с переходным металлом, на процесс стереорегулирования и с гетерогенностью катализатора, имеющего активные центры, различающиеся константами скоростей элементарных реакций — роста и изомеризации. Причем во всех случаях соблюдается правило образования на более активных центрах макромолекул высокой молекулярной массы с повышенным содержанием цис-1,4-звеньев.

Полученная зависимость между молекулярной массой и микроструктурой предполагает также необходимость (при обсуждении различий свойств вулканизатов на основе каучуков разной молекулярной массы и ММР) учитывать всегда сопутствующие изменения этих параметров различия в микроструктуре.

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

Поступила в редакцию
5 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, А. И. Редькина, Т. В. Соболева, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, 205, 387, 1972.
2. К. Л. Маковецкий, А. И. Редькина, Докл. АН СССР, 215, 1380, 1974.
3. И. Ш. Гузман, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., А17, 1932, 1975.
4. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 229, 119, 1976.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
6. A. Chirica, Chimica e Industria, 46, 53, 1964.
7. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Моссевичкий, Высокомолек. соед., 5, 1049, 1963.

УДК 541(64+14)

О МЕХАНИЗМЕ ТОРМОЖЕНИЯ ДИБУТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НИКЕЛЯ РЕАКЦИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Выстрицкая Е. В., Карпухин О. Н.

Дибутилдитиокарбамат никеля известен как эффективный светостабилизатор полимерных материалов, однако механизм его защитного действия пока не установлен. Поэтому представляет интерес исследование действия этого стабилизатора в различных модельных реакциях в полимерах. Такое исследование позволяет выявить специфическое влияние