

УДК 541.64:547 (315.2+256.2)

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ «ЖИВЫХ» СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА**



*Гречановский В. А., Андрианова Л. Г., Агабалова Л. Б.
Эстрин А. С., Поддубный И. Я.*

Показано, что в интервале весовых соотношений мономер : катализатор < 20 исследованные системы состоят из свободных макромолекул и полимеркатализаторных частиц различного строения. Рост макромолекул происходит только на поверхности частиц катализатора, стадия гомогенной полимеризации практически отсутствует. Приближенно определены параметры структуры полимеркатализаторных частиц: их молекулярная масса, размеры ядра (т. е. твердой фазы катализатора) и содержание твердой фазы катализатора внутри полимеркатализаторных частиц. Минимальные размеры ядра в маленьких полимеркатализаторных частицах составляют ~40 Å, однако при значительной конверсии мономера большая часть полимера, видимо, образуется на поверхности частиц с размерами 500–800 Å. Содержание маленьких полимеркатализаторных частиц в «живых» системах коррелирует с начальной активностью катализитических систем. Отмечены различия в величине молекулярной массы макромолекул, выросших на больших и маленьких частицах катализатора.

В данной работе исследовали системы, образующиеся при полимеризации изопрена в присутствии катализатора $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{Bu})_3$ (мольное отношение 1 : 1), позволяющего получать *чис-1,4-полиизопрен* [1], и содержащие недезактивированный катализатор. К моменту отбора проб весь мономер был заполимеризован, но система сохраняла способность к дальнейшей полимеризации; такие системы мы будем называть «живыми» *. Сразу отметим, что только в частном случае «живая» система полностью состоит из «живых» цепей.

Так как для процессов полимеризации, протекающих под влиянием коллоидно-дисперсных катализаторов характерно наличие полимеркатализаторных частиц, изменяющихся при дезактивации, то изучение структуры «живых» систем дает новую, более полную информацию о закономерностях роста полимерных цепей по сравнению с обычным подходом, основанным только на изучении молекулярной структуры дезактивированных полимеров.

В настоящей работе с применением метода седиментационного анализа впервые получены экспериментальные данные о молекулярном составе «живых» систем, образующихся при полимеризации в присутствии коллоидно-дисперсного катализатора Циглера – Натта.

В большинстве случаев в катализатор вводили модификаторы – электронно-допорные и непредельные соединения. Полимеризацию проводили при 20–25° таким образом, что на заранее сформированный катализатор постепенно вводили мономер в растворе толуола (изопентана).

* Термины «живая система» и «недезактивированный полимеризат» являются синонимами.

В опытах варьировали весовое отношение мономера: $(\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3)$, которое изменяли в интервале 1–20; концентрация образовавшегося в растворе полимера составляла 20–100 мг/мл.

Аналитические опыты выполнены на ультрацентрифуге «Spinco, E» с использованием оптической схемы Филлпата – Свенссона, а препаративное разделение полимеризатов – на ультрацентрифуге УЦП-60. Характеристическую вязкость определяли в вискозиметрах Уббеледе, приспособленных для измерений в инертной атмосфере.

Для разбавления «живых» систем применяли растворители полимеризационной чистоты, а все операции с растворами выполняли в условиях, принятых при работе с комплексными катализаторами и исключающими возможность попадания в них влаги и кислорода.

Выделение полимеров проводили метанолом, содержащим дифенилпарафенилендиамин (ДФФД).

Для определения средней молекулярной массы и характера ММР макромолекул, содержащихся в «живых» системах, использовали соотношение между скоростью седиментации в гексане (при концентрации 2 мг/мл) и молекулярной массой, полученное ранее на основании изучения фракций полизопрена

$$s = 0,12 M^{0,37} \quad (1)$$

Общее представление о составе «живых» систем дают аналитические опыты по седиментации исходных, неразбавленных полимеризатов, переведенных в кювету ультрацентрифуги непосредственно из реакционного объема; дозировки компонентов при полимеризации в этом случае выбирали так, чтобы концентрация по полимеру была 20–25 мг/мл, растворитель – толуол. В этих условиях аналитическая ультрацентрифуга разделяет полимеризат на 3 зоны. Быстрая зона темно-коричневого цвета формируется на скорости $\sim 6000 \text{ об/мин}$ и движется в виде границы свет – тень; скорость седиментации этой зоны составляет 10^3 – $10^4 \text{ ед. сведберга}$ в зависимости от условий полимеризации. При использовании поля $\sim 160\,000 \text{ g}$ быстрая зона полностью осаждается, образуя в кювете темно-коричневый слой рыхлого осадка, когда начинается движение другой зоны, в которой наблюдается синхронное смещение градиента показателя преломления и цветовой (коричнево-желтой) границы. Эта зона движется с гораздо меньшей скоростью (3 – 5 ед. сведберга). Позднее формируется третья, очень медленная зона ($s=0,5$ – $1,0 \text{ ед. сведберга}$) в виде градиента показателя преломления без цветовых границ.

Первая зона соответствует движению полимеркатализаторных частиц, о чем свидетельствует состав осадка, содержащий частицы твердой фазы катализатора и полимер. Ясно, что полимерные молекулы связаны с частицами катализатора, в противном случае они не осаждались бы в принятых условиях. Вторая зона также отражает движение полимеркатализаторных частиц, об этом свидетельствует синхронное смещение окраски (обусловленное частицами твердой фазы катализатора) и градиента показателя преломления (обусловленного полимерными молекулами).

Частицы, составляющие быстрый фронт, будем называть большими полимеркатализаторными частицами, медленный фронт – маленькими полимеркатализаторными частицами. Самая медленная зона соответствует движению свободных макромолекул.

Для описания изучаемых «живых» систем введем следующие параметры: x – доля полимера, находящегося в системе в виде свободных макромолекул (соответственно доля полимера, связанного с частицами катализатора, будет равна $1-x$); α – содержание катализатора в полимеркатализаторных частицах; средняя молекулярная масса полимеркатализаторных частиц; $2R_a$ – средние размеры частиц катализатора, входящих в полимеркатализаторные частицы, т. е. средние размеры ядра полимеркатализаторных частиц; средняя молекулярная масса и ММР свободных и связанных с частицами катализатора макромолекул.

Прежде всего рассмотрим вопрос о содержании твердой фазы катализатора внутри полимеркатализаторных частиц.

Для определения состава больших полимеркатализаторных частиц (ПКЧ) их предварительно отделяли при помощи препаративного ультра-

центрифугирования «живых» систем, используя ротор с качающимися кюветами (бакет — ротор). Концентрация полимеризата по полимеру составляла ~ 50 мг/мл, условия разделения — 24000 об/мин, 1 час. В этих условиях отделяются в осадок все полимеркатализаторные частицы, имеющие скорость седиментации более 350 ед. свеберга. Применение метода аналитического ультрацентрифугирования в отношении полученных осадков показало, что они состоят из двух основных фракций частиц ПКЧ-2 и ПКЧ-3 * (табл. 1). Содержание твердой фазы катализатора внутри различных фракций больших полимеркатализаторных частиц α определяли по их зольности, а для маленьких полимеркатализаторных частиц ПКЧ-1 α оценивали по величине удельного парциального объема, найденного по данным седиментации в двух различных по плотности растворителях. Типичные характеристики полимеркатализаторных частиц приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры структуры полимеркатализаторных частиц
(Мономер : катализатор ≤ 20)

Тип полимеркатализаторных частиц	$s_{\text{макс}}^*$, ед. свеберга	Растворитель	Концентрация растворителя, вес. %	α	$M_{\text{ПКЧ}} \cdot 10^{-6}$	$2R_a, \text{ \AA}$
ПКЧ-1 (маленькие)	55	Гексан	0	0,02	2	40
ПКЧ-2 ПКЧ-3 } (большие)	600—1000 $\sim 500\ 000$	Толуол Толуол	0,2 0,3	0,1—0,2 0,4—0,5	$(1—3) \cdot 10^3$ $> 10^5$	500—800 ≥ 5000

* $s_{\text{макс}}$ — скорость седиментации в максимуме распределения на седиментационных диаграммах, растворитель и концентрация при седиментации полимеркатализаторных частиц указаны в третьем столбце.

Молекулярную массу полимеркатализаторных частиц рассчитывали по данным седиментации и характеристической вязкости [2], а размеры их ядра по уравнению (2)

$$2R_a = 1,48(M_{\text{ПКЧ}}\alpha/\rho)^{1/4}, \text{ \AA} \quad (2)$$

где $\rho = 2,5 \text{ Г/см}^3$ — плотность твердой фазы катализатора, определенная в отдельных опытах, а $M_{\text{ПКЧ}}$ — молекулярная масса полимеркатализаторных частиц. Расчет по уравнению (2) предполагает, что ядра частиц можно рассматривать как сплошные сферы.

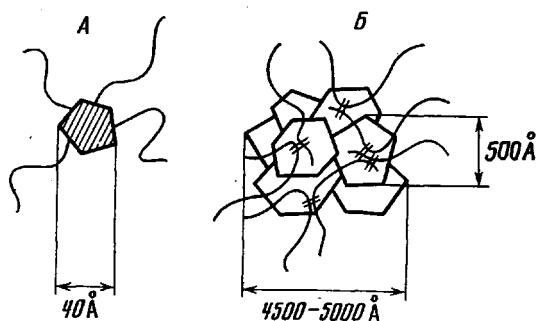
Для различных «живых» систем параметры структуры ПКЧ-1 и ПКЧ-2 (α и $2R_a$) колеблются в узких пределах. По мере увеличения количества заполимеризованного мономера изменяется относительное содержание различных полимеркатализаторных частиц; так, в начале полимеризации, когда отношение мономер : катализатор < 10 , в системе преобладают ПКЧ-1 и ПКЧ-3, затем быстро растет содержание ПКЧ-2, например, при отношении мономер : катализатор = 20 (полимеризация в толуоле) ПКЧ-2 содержат $\sim 40\%$ Ti от общего его количества, введенного в систему.

Для выяснения характера связи полимерных цепей внутри полимеркатализаторных частиц «живые» системы, содержащие в отдельности большие и маленькие частицы, обрабатывали дезактиватором — этанолом; полученные полимеры сушили и анализировали на ультрацентрифуге в

* При аналитическом центрифугировании нефракционированных полимеризатов большие полимеркатализаторные частицы не разделяются на фракции из-за низкого разрешения, обусловленного высокой концентрацией полимера. Снижение концентрации нефракционированного полимеризата также не позволяет увидеть сложный состав больших полимеркатализаторных частиц, так как мала чувствительность оптической схемы. Поэтому для изучения фракционного состава больших полимеркатализаторных частиц необходимо предварительное отделение свободных макромолекул и маленьких полимеркатализаторных частиц.

условиях высокого разрешения (гексан, $c=0,2\%$). На рис. 1 приведены экспериментальные диаграммы для «живой» системы, содержащей 45% полимера в виде маленьких полимеркатализаторных частиц ПКЧ-1 и 55% в виде свободных макромолекул (рис. 1, а) (большие частицы были отделены) и той же системы после дезактивации ее спиртом (рис. 1, б). Как видно из приведенных данных, маленькие частицы ПКЧ-1 полностью исчезли и наблюдается картина, характерная для системы, состоящей только из свободных макромолекул. Важно отметить, что раствор дезактивированного полимера практически не содержал спицового материала. При дезактивации больших полимеркатализаторных частиц также образуются свободные макромолекулы, однако содержание спицовых структур колеблется в широких пределах, достигая 75–80%.

Эти данные свидетельствуют о том, что в маленьких частицах макромолекулы связаны только с поверхностью твердой фазы катализатора (возможно, одним активным концом), в то время как в больших частицах, по крайней мере часть макромолекул связана между собой (схемы А и Б).



Перейдем к характеристике свободных макромолекул, содержащихся в «живых» системах вместе с полимеркатализаторными частицами. Здесь следует упомянуть, что при седиментационном анализе практически отсутствует течение жидкости, поэтому, несмотря на огромное силовое поле, приложенное к исследуемому раствору, макромолекулы и частицы, находящиеся в нем, подвергаются совершенно ничтожным сдвиговым напряжениям (в $\sim 10^6$ раз меньше, чем при перемешивании). В связи с этим отрыв макромолекул от поверхности частиц катализатора, как результат примененного метода анализа «живых» систем, следует полностью исключить. Основной причиной образования свободных макромолекул является отрыв растущих цепей от поверхности частиц твердой фазы катализатора в результате протекания реакций ограничения роста.

Было показано, что после препаративного отделения больших полимеркатализаторных частиц в «живых» системах, характеризующихся соотношением мономер : катализатор = 5, происходит резкое падение активности; после введения мономера в таких «очищенных» системах полимеризации почти не идет. Это свидетельствует, во-первых, о том, что свободные макромолекулы, находящиеся в исследованных «живых» системах, почти не содержат активных центров (т. е. являются «мертвыми») и, во-вторых, о том, что стадия гомогенной полимеризации практически отсутствует.

Динамика изменения состава «живых» систем в зависимости от количества заполимеризованного мономера выражена графиками, приведенными на рис. 3. Эти данные получены путем подсчета площадей под соответствующими пиками седиментационных диаграмм для опытов, в которых постепенно нарастало соотношение мономер : катализатор (рис. 2).

Из рис. 2 и 3 видно, что по мере увеличения количества заполимеризованного мономера, возрастает доля полимера, связанного с маленькими полимеркатализаторными частицами. При отношениях мономер : катали-

затор 10–20 достигается максимальное значение для количества полимера, связанного с маленькими частицами; установлено, что эта величина коррелирует с начальной полимеризационной активностью данной катализитической системы. Для наиболее активных катализаторов до 50% полимера, образовавшегося при отношениях мономер : катализатор 10–20, связано с маленькими частицами (рис. 4), для мало активных катализаторов это значение составляет <10%.

Интересно отметить, что средняя ММ свободных макромолекул даже при соотношении мономер : катализатор = 1 (полимеризация в изопентане)

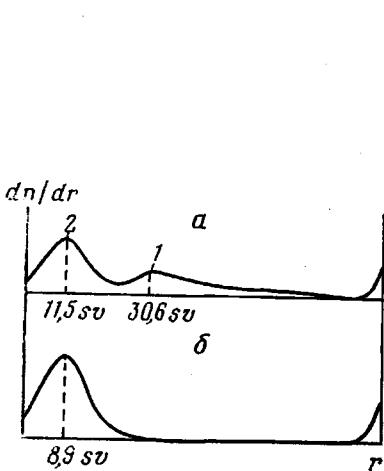


Рис. 1

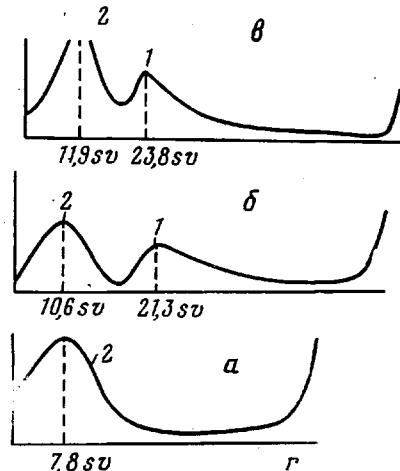


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальные седиментационные диаграммы, растворитель при седиментации — гексан, $c=2 \text{ мг/мл}$, $\omega=42040 \text{ об/мин}$, отношение мономер : катализатор = 15; n — показатель преломления раствора; r — расстояние от оси вращения
а — «живая» система до дезактивации: 1 — маленькие полимеркатализаторные частицы, 2 — свободные макромолекулы; б — «живая» система после дезактивации

Рис. 2. Экспериментальные седиментационные диаграммы «живых» систем, полученные в присутствии активного катализатора (полимеризация в изопентане); растворитель при седиментации — гексан, $c=3 \text{ мг/мл}$, $\omega=42040 \text{ об/мин}$; 1 — маленькие полимеркатализаторные частицы, 2 — свободные макромолекулы, мономер : катализатор: 1 (а), 5 (б) и 15 (с)

достигает больших значений, особенно, когда используется катализатор, подготовленный без модификаторов. Наряду с этим ММР свободных макромолекул содержит фракции с $M < 20 \cdot 10^3$ и является весьма широким (табл. 2).

Таблица 2

Влияние условий проведения полимеризации на фракционный состав свободных макромолекул, образующихся в «живых» системах

Мономер : катализатор	Растворитель	x	$M^{**} \cdot 10^{-3}$	Доля фракций	
				с $M < 20 \cdot 10^3$, %	с $M > 300 \cdot 10^3$, %
1 *	Изопентан	0,90	300	16	52
1	То же	0,90	100	35	10
5	»	0,60	240	12	36
15	»	0,47	280	6	41
6	Толуол	0,55	120	30	13

* Катализатор без модификаторов.

** Молекулярная масса, соответствующая максимуму распределения по скоростям седиментации, обычно $M_n < M_s < M_w$.

При введении мономера последовательными порциями (мономер : катализатор 1→5→15) средняя ММ свободных макромолекул возрастает с увеличением количества заполимеризованного мономера, при этом уменьшается доля низкомолекулярных фракций и сужается ММР (табл. 2).

Когда полимеризация проводится в толуоле, свободные макромолекулы имеют меньшую молекулярную массу, чем при полимеризации в изопентане (табл. 2).

Для полноты структурного описания недезактивированных систем необходимо выяснить, имеются ли различия в величине молекулярной массы свободных макромолекул и макромолекул, входящих в маленькие поли-

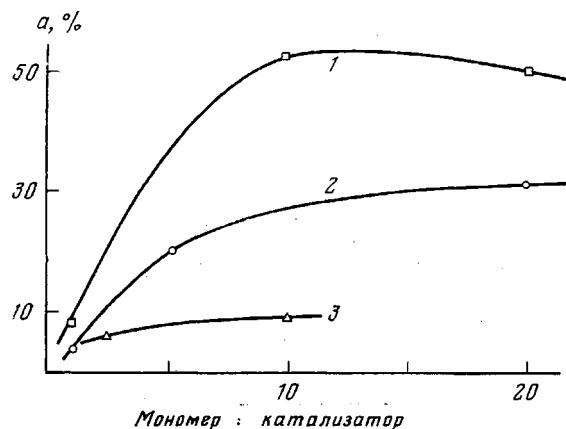


Рис. 3. Зависимость доли полимера, связанного с маленькими полимеркатализаторными частицами ПКЧ-1 в «живых» системах ($a, \%$) от весового соотношения мономер : катализатор

1 — активный катализатор, 2, 3 — менее активные катализаторы; 1—3 — партии катализаторов, отличавшиеся неконтролируемым количеством микропримесей

меркатализаторные частицы. Для этого воспользуемся данными по дезактивации «живой» системы, состоящей из маленьких частиц и свободных макромолекул (полимеризация в изопентане) (рис. 1). Вычитая из суммарного распределения по скоростям седиментации макромолекул (рис. 1, б или рис. 4, кривая 1) распределение уже имевшихся в системе к моменту дезактивации свободных макромолекул (рис. 1, а, пик 2 или рис. 4, кривая 3), получаем распределение для макромолекул, оторвавшихся от поверхности катализатора маленьких частиц (рис. 4, кривая 2). Как видно из рис. 4, это распределение сдвинуто в область меньших ММ; отсюда следует, что средняя ММ макромолекул, входящих в маленькие частицы, меньше, чем ММ имеющихся в системе свободных макромолекул. В данном конкретном случае приближенная оценка дает следующие значения: $M \approx 300 \cdot 10^3$ для свободных макромолекул и $M \approx 50 \cdot 10^3$ для макромолекул, входящих в маленькие полимеркатализаторные частицы.

Примененная методика позволяет сопоставить одновременно протекающие процессы: дробление исходных частиц катализатора и рост на их поверхности полимерных молекул. Рассмотрим вначале данные о размерах частиц твердой фазы катализатора.

Частицы катализатора. В исследованных нами катализаторах до введения мономера твердая фаза дисперсии состоит из пористых частиц $\beta\text{-TiCl}_3$, наиболее вероятные размеры которых равны $\sim 2 \text{ мкм}$. Как видно из табл. 1, после введения мономера происходит диспергирование частиц твердой фазы катализатора. Принципиально важным представляется обнаружение в «живых» системах частиц катализатора с размерами 40 Å (ядра маленьких частиц), которые, по-видимому, близки к минимальным размерам кристалликов $\beta\text{-TiCl}_3$, потенциально наиболее эффективных в полимеризации изопрена, так как дробление до этих размеров всей массы

твердой фазы катализатора обеспечивает максимальную величину активной поверхности. Опыт показывает, что условия приготовления катализатора явно влияют на содержание мелких частиц катализатора ($\sim 40 \text{ \AA}$) в полимеризующейся системе. Отметим, что размеры этих частиц близки к минимальным размерам областей когерентного рассеяния катализаторов, содержащих $\alpha\text{-TiCl}_3$ [3].

Данные рис. 3 свидетельствуют о том, что с ростом количества заполимеризованного мономера, содержание маленьких частиц катализатора достигает некоторого предела и затем уменьшается. Используя полученные в экспериментальной части данные, можно рассчитать, что к моменту на-

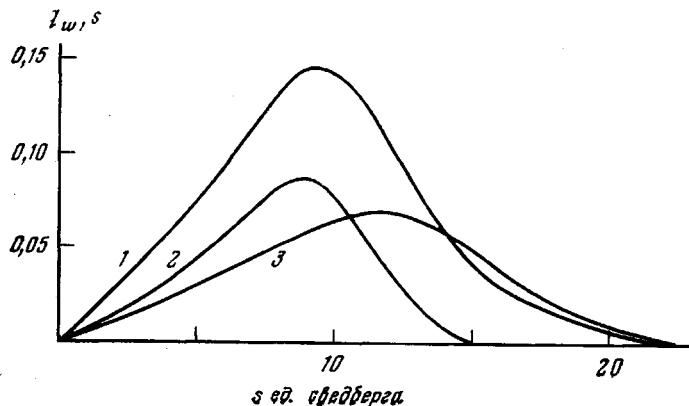


Рис. 4. Распределение по скоростям седиментации, растворитель – гексан, $c=2 \text{ мг/мл.}$

1 — суммарное после дезактивации маленьких полимеркатализаторных частиц (соответствует рис. 1, б, нормировано к 1); 2 — для макромолекул, образовавшихся при разрушении маленьких частиц; 3 — для свободных макромолекул «живой» системы (соответствует рис. 1, а, пик 2, нормировано к 0,55)

сыпания маленьких частиц катализатора полимерными цепями (мономер : катализатор = 10 – 20, рис. 3) на одну макромолекулу приходится $\sim 150 \text{ \AA}^2$ поверхности.

Кроме маленьких частиц катализатора в начальной фазе полимеризации (мономер : катализатор < 10) «живые» системы содержат значительное ($\sim 50\%$) количество катализатора в виде крупных частиц ПКЧ-3. При дальнейшем развитии полимеризации в «живых» системах происходит увеличение количества ПКЧ-2, которые, видимо, образуются из ПКЧ-3 по мере их дробления из-за внутренних напряжений, возникающих в результате образования полимера в порах этих частиц. При высокой степени конверсии мономера большая часть полимерных молекул вырастает именно на частицах с размерами $\sim 500 \text{ \AA}$.

Предположение о возможности дробления частиц гетерогенных и коллоидно-дисперсных катализаторов Циглера – Натта возникло давно [4]; особенно подробно эта возможность в отношении катализаторов, содержащих кристаллы $\alpha\text{-TiCl}_3$, рассмотрена в работе [5]. Полученные в настоящей работе данные являются первым прямым экспериментальным подтверждением наличия в реальных «живых» системах активных фрагментов кристаллической решетки $\beta\text{-TiCl}_3$, с размерами несколько десятков ангстрэм.

Из табл. 1 видно, что чем больше размеры полимеркатализаторных частиц, тем меньше их полимерная оболочка. Этот экспериментальный факт позволяет предположить, что диспергирование исходных кристаллитов и (или) разъединение агломератов частиц $\beta\text{-TiCl}_3$ происходит послойно, начиная с поверхностного слоя (рис. 5), хотя из-за высокой пористости исходных частиц катализатора образование полимера внутри частиц происходит с самого начала процесса полимеризации.

В зависимости от морфологии исходных кристаллитов β - $TiCl_3$, которая определяется условиями формирования катализатора, процесс диспергирования протекает либо до полного измельчения частиц катализатора до уровня 500–800 Å, либо останавливается на некоторой промежуточной стадии, в последнем случае определенная часть катализатора сохраняется в виде более крупных частиц.

Так как маленькие (40 Å) частицы катализатора наблюдаются в основном в начале полимеризации, то они, по-видимому, представляют

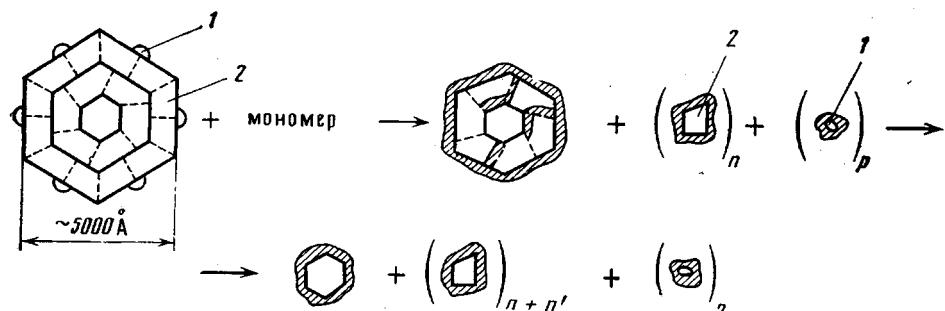


Рис. 5. Схематическое изображение процесса диспергирования исходных частиц катализатора и образования полимеркатализаторных частиц:

1 — маленькие частицы катализатора с размерами ~40 Å; 2 — частицы катализатора с размерами ~500 Å. Заштрихованы поверхности, заросшие полимерными молекулами

собой некоторые дефектные образования, находящиеся на поверхности исходных частиц катализатора и слабо связанные с их поверхностью (рис. 5). Весовую долю твердой фазы катализатора, приходящегося на малые (40 Å) частицы, трудно определить точно, но ясно, что она не превышает нескольких процентов от общего количества катализатора.

Макромолекулы. В самой начальной фазе полимеризации (мономер: катализатор=1) более 90% заполимеризованного мономера оказывается в системе в виде свободных макромолекул (рис. 2, 3). Затем в активных системах по мере образования маленьких частиц катализатора начинает быстро возрастать количество полимера, находящегося в виде маленьких полимеркатализаторных частиц ПКЧ-1.

В стадии, когда достигается отношение мономер : катализатор=10–20, около половины образовавшегося полимера (в случае активных катализаторов) находится в виде свободных макромолекул (рис. 2). Так как их ММ существенно больше, чем макромолекул, входящих в маленькие полимеркатализаторные частицы, то следует предполагать, что свободные макромолекулы образовались в основном в результате обрыва от активных центров, расположенных на поверхности больших частиц катализатора. Различия в молекулярной массе макромолекул, выросших на поверхности малых и больших частиц катализатора, видимо, связаны с тонкими различиями в строении соответствующих активных центров.

Свободные макромолекулы на стадии соотношения мономер : катализатор=1 имеют очень широкое ММР, затем с увеличением количества заполимеризованного мономера их ММР сужается, а средняя ММ возрастает (табл. 2). То же самое наблюдается и для дезактивированного полимера. Иногда широкое ММР в начале процесса полимеризации объясняют диффузионными ограничениями, возникающими из-за образования слоя полимера около частиц катализатора [6]. Однако в рассматриваемом нами процессе в начале полимеризации полимеркатализаторные частицы содержат очень мало связанного полимера, поэтому широкое ММР *цис*-полиизопрена в начале процесса является скорее следствием существования различных активных центров, расположенных на поверхности маленьких и больших частиц катализатора. По мере увеличения количества заполи-

меризованного мономера все большие цепи вырастают на больших (~ 500 Å) частицах катализатора, что объясняет увеличение молекулярной массы и сужение ММР с увеличением отношения мономер : катализатор.

Структурирование. При полимеризации диенов с помощью комплексных катализаторов протекают процессы спшивания макромолекул в результате раскрытия изолированных двойных связей под влиянием катионно-активных компонентов катализатора [7]. В случае коллоидно-дисперсных катализаторов создаются предпосылки для образования полиядерных полимеркатализаторных частиц, возникающих при связывании отдельных частиц при помощи макромолекулярных мостиков [8]. Этот процесс препятствует диспергированию частиц катализатора и существенно зависит от ММ растущих цепей.

Как уже отмечалось, образование заметного количества макромолекул с высокой ММ ($\sim 300\,000$) происходит с самого начала процесса полимеризации (табл. 2) и идет параллельно с процессом диспергирования частиц катализатора. Поэтому ясно, что в данном случае вероятность связывания частиц катализатора именно на стадии диспергирования (когда они расположены близко) весьма высока. Это приводит к образованию сплющенного материала (гель-фракция в дезактивированных образцах) и ухудшает кинетику полимеризации. Чтобы воспрепятствовать связыванию частиц катализатора, важно в этой стадии полимеризации снизить ММ образующихся макромолекул. Это удается сделать, вводя в катализатор различные модификаторы. Из табл. 2 видно, что при этом удается резко снизить ММ свободных макромолекул именно в начале процесса полимеризации.

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

Поступила в редакцию
24 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельг. пат. 543292.
2. L. Mandelkern, W. R. Krigbaum, H. A. Sheraga, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 1392, 1952.
3. В. А. Назаров, П. А. Ждан, Е. Е. Вермель, С. Г. Артамонова, Кинетика и катализ, 16, 1184, 1975.
4. G. Natta, J. Pasquon, Advances in catalysis, 11, 7, 1957.
5. V. W. Buls, T. L. Huggins, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1025, 1970.
6. J. N. Grabtree, F. N. Grimsly, A. J. Nummelin, J. M. Sketchley, J. Appl. Polymer Sci., 17, 959, 1973.
7. M. A. Golub, The Chemistry of alkanes, Ed. J. Zabicky, New York – London, 1970.
8. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., B16, 875, 1974.

MOLECULAR COMPOSITION OF «LIVING» SYSTEMS FORMED DURING POLYMERIZATION OF ISOPRENE UNDER AN INFLUENCE OF COLLOIDAL-DISPERSED CATALYST $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$

Grechanovskii V. A., Andrianova L. G., Agibalova L. V.,
Estrin A. S., Poddubnyi I. Ya.

Summary

It has been shown that within ratios interval $1 < \text{monomer} : \text{catalyst} < 20$ the systems under study consist of free macromolecules and polymer-catalyst particles of different structure. The growth of the macromolecules appears only on the catalyst surface; the stage of homogeneous polymerization is practically absent. The following parameters of the polymer-catalyst structure are approximately determined: their molecular mass, the dimensions of core (i.e. of solid phase of catalyst) and the content of catalyst solid phase inside polymer-catalyst particles. Minimum dimensions of the core for small polymer-catalyst particles are ~ 40 Å, however, at the considerable conversions of the monomer, the greater part of the polymer is likely formed on the surface of particles with dimensions 500–800 Å. The content of the small polymer-catalyst particles onto «living» systems correlates with the initial activity of the catalysts. The distinctions are found in magnitude of molecular mass of macromolecules that have grown on large and small particles of catalyst.