

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕПИ ПРИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3 НА ТИТАНОВОЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ**

*Мурачев В. Б., Терганова М. В., Кузькина И. Ф.,
Мязина И. А., Бырихин В. С., Праведников А. Н.*

Ранее на основании данных по полимеризации диенов под действием катализитических систем на основе иодсодержащих соединений титана и триалкилалюминия с учетом результатов ЭПР-спектроскопии было высказано предположение [1] о существовании в указанных системах двух типов активных центров. Высокоактивные «мономерные» центры обеспечивают образование 1,4-циклических звеньев, тогда как ассоциированные центры значительно менее активны и ответственны за возникновение в полимере 1,4-транс-звеньев. Замена алифатического растворителя на ароматический благоприятствует повышению содержания мономерных активных центров, обеспечивая получение 1,4-циклических звеньев (ПБ). Вместе с тем роль многих других факторов в регулировании микроструктуры полидиенов до сих пор неясна. В частности, не решен вопрос о влиянии начальной и текущей концентраций диена на характеристики образующегося полимера.

В связи с этим в данной работе была поставлена задача выяснить, как влияет концентрация бутадиена-1,3 на микроструктуру ПБ, получаемого в присутствии катализитической системы $TiI_2Cl_2 - Al$ (*изо*- $C_4H_9)_3$ в гексане. Как показали предварительные опыты, использование алифатического растворителя приводит к значительному изменению микроструктур ПБ при повышении начальной концентрации мономера.

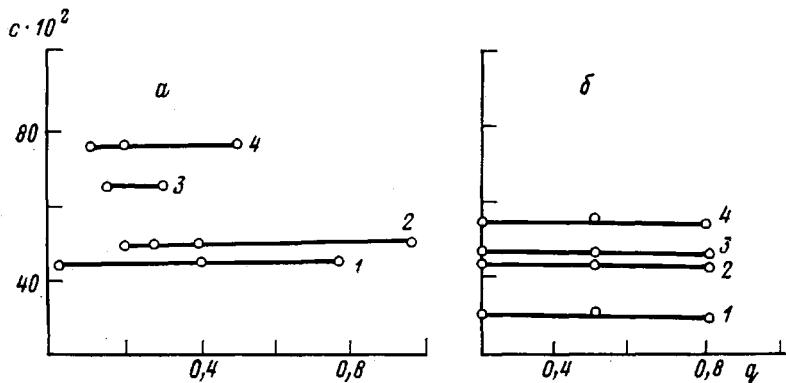


Рис. 1. Зависимость содержания цис-1,4-звеньев с в ПБ от начальной концентрации и степени конверсии q мономера (растворитель гексан). Здесь и на рис. 2: $[TiI_2Cl_2] = 1,0$ (а) и $2,0$ моль/м³ (б); содержание мономера 0,05 (1); 0,10 (2); 0,15 (3) и 0,20 вес. долей (4); 303,15 К

Рис. 1 позволяет сопоставить влияние концентрации катализатора (при постоянном соотношении $Al:Ti$) и начальной концентрации мономера на структуру полимера при различных степенях конверсии. Увеличение содержания 1,4-циклических звеньев с уменьшением концентрации катализатора хорошо известно для циглеровских систем [2, 3] и согласуется с предположением о двух типах активных центров [1]. Уменьшение доли 1,4-циклических звеньев при понижении начальной концентрации мономера показано ранее и на других металлоорганических катализаторах [4, 5].

С другой стороны, постоянство структуры ПБ при уменьшении текущей концентрации мономера, на первый взгляд, не коррелирует с данными

по влиянию начальной концентрации бутадиена. Для разрешения этого противоречия можно предложить по крайней мере два варианта: а) уже при смешении компонентов катализитического комплекса в присутствии мономера образуются два или более типов активных центров с различной стереорегулирующей способностью, и в дальнейшем полимеризация идет по механизму «живых» цепей [6]; б) соотношение активных центров в ходе полимеризации определяется прежде всего присутствием в системе π -доноров, в роли которых могут выступать ароматический растворитель, мономер, а также ненасыщенный полимер.

Перед рассмотрением первого из указанных предположений следует указать, что возможность образования «живых» активных центров с различной стереорегулирующей способностью при формировании катализатора в отсутствие мономера была рассмотрена в предыдущей работе [1]. Показано, что в этом случае природа среды играет определяющую роль

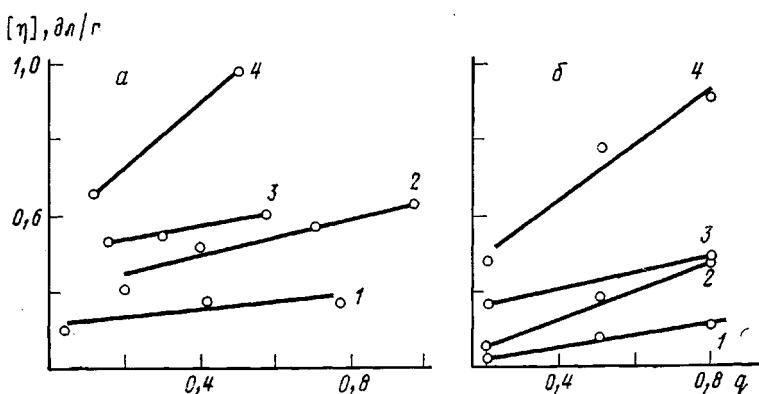


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости толуольных растворов ПБ от начальной концентрации и степени конверсии мономера.
Обозначения те же, что и на рис. 1

только на стадии образования полимерной цепи, но не на стадии формирования металлоорганического комплексного соединения. Основное отличие этого способа получения катализатора от формирования катализатора «*in situ*», т. е. в присутствии мономера, по нашему мнению, заключается в том, что в последнем случае возможно участие в реакции комплексов мономера с компонентами катализатора, приводящее к непосредственному образованию центров с титан-аллильной связью [7]. Другими словами, получение катализатора «*in situ*» может в значительной степени снизить необходимость стадии инициирования, заключающейся во внедрении первой молекулы диена по титан-алкильной связи. Соответственно нельзя заранее исключить, что при приготовлении катализатора «*in situ*» будут образовываться готовые центры роста с различной стереорегулирующей способностью, соотношение между которыми определяется характеристиками реакционной среды, в частности концентрацией мономера. Легко видеть, что данное предположение осуществимо лишь в случае механизма «живых» цепей, поскольку при наличии актов передачи на алюминийалкил (или спонтанной передачи) образуются связи $Ti - алкил$ (или $Ti - H$), к которым могла бы быть применима вышерассмотренная концепция «живых» активных центров [1].

Для оценки вероятности предположения о «живых» цепях были рассмотрены представленные на рис. 2 результаты определения характеристических вязкостей образцов ПБ, выделенных на разных глубинах превращения. Поскольку при образовании «живых» полимерных цепей изменение степени конверсии от 0,2 до 0,8 должно привести к возрастанию характеристической вязкости полимера по крайней мере в 2 раза, приведенные экспериментальные данные позволяют отвергнуть это предположе-

ние. Более вероятно, что некоторое увеличение значений $[\eta]$ в ходе полимеризации объясняется вторичными процессами разветвления и, возможно, сшивания полимерных молекул. Действительно, длительное (в течение 3 сут) выдерживание очищенного ПБ над продуктом взаимодействия титанового и алюминиевого компонентов катализатора приводит к появлению заметного количества геля, хотя структура отфильтрованной золь-фракции ощущимых изменений не претерпевает (табл. 1).

Второй из предложенных механизмов основан на том, что повышение начальной концентрации мономера фактически соответствует возрастанию содержания π-доноров в системе. Это способствует увеличению доли «мономерных» активных центров, обеспечивающих образование 1,4-*цис*-звеньев. Концентрация мономера уменьшается в ходе процесса, однако образующийся ненасыщенный полидиен может вносить свой вклад в общую π-донорную способность среды. При этом, вероятно, следует учитывать возможность большей прочности комплексов с участием полимерных лигандов [8], позволяющей в значительной степени компенсировать изменение суммарной концентрации двойных связей.

Таблица 1

Влияние добавок раствора катализатора $TiI_2Cl_2 + Al$ (изо- C_4H_9)₃ на микроструктуру и вязкость ПБ
(Время выдержки $2,6 \cdot 10^5$ с)

Образец	Доля звеньев $\text{с} \cdot 10^2$			$[\eta]$ золь-фрак- ции, дЛ/г
	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2	
Исходный ПБ	87	10	3	2,40
ПБ, обработанный катализатором (Al : Ti = 2)	86	11	3	1,30
То же (Al : Ti = 4)	86	11	3	1,33

Для непосредственного изучения возможного влияния ненасыщенного полимера как компонента среды на полимеризацию были поставлены опыты по полимеризации бутадиена в гексане в присутствии «затравки» ПБ, предварительно синтезированного под действием бутиллития. Полимеризацию проводили в течение 3 сут, выделяли образовавшийся смешанный полимер, определяли его количество, структуру, а затем по разности масс смешанного ПБ и затравки рассчитывали количество вновь образовавшегося индуцированного полимера. Содержание звеньев различной конфигурации вычисляли по правилу аддитивности. Из данных, представленных в табл. 2, следует, что использование затравки ненасыщенного полимера дей-

Таблица 2

Структура образцов ПБ, полученных в присутствии
катализатора Al : Ti = 3

Образец ПБ	Доля звеньев $\text{с} \cdot 10^2$			Конвер- сия, %
	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2	
$TiI_2Cl_2 = 2 \text{ моль/м}^3$				
«Затравка»	32	59	9	—
Смешанный	40	54	6	—
Контрольный	42	52	6	100
Индукционный	51	47	2	85
$TiI_2Cl_2 = 3 \text{ моль/м}^3$				
«Затравка»	32	59	9	—
Смешанный	36	58	6	—
Контрольный	36	56	6	92
Индукционный	40	57	3	97

ствительно обеспечивает более высокое содержание *цис*-1,4-звеньев в индуцированном ПБ по сравнению с контрольным полимером, полученным в тех же условиях, но без затравки.

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о том, что важную роль в стереоспецифичности иодсодержащих катализаторов циглеровского типа играет присутствие в системе π -доноров. Повышение их концентрации благоприятствует образованию *цис*-1,4-звеньев в полимере. В качестве π -доноров могут выступать ароматические растворители, мономер, а также ненасыщенный полимер. Постоянство структуры ПБ при увеличении конверсии связано с их комбинированным действием, т. е. уменьшение концентрации такого π -донора, как бутадиен, компенсируется увеличением концентрации другого π -донора — ненасыщенного ПБ.

Очистку и сушку растворителей и мономера, определение структуры ПБ и характеристической вязкости растворов полимеров проводили так же, как и в предыдущей работе [4]. «Затравочный» ПБ получали в гексане в присутствии бутиллития, концентрация которого составляла 22 моль/м³. Полимер дважды переосаждали из гексана в метанол, затем длительное время сушили в вакууме. Полимеризацию в присутствии затравки проводили ампульным методом в гексане. Весовая доля затравки в растворе равнялась доле бутадиена и составляла 0,1. Полимеризацию вели 3 сут, затем ампулу вскрывали, добавляли метанол, отгоняли летучие под вакуумом и определяли степень конверсии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терганова М. В., Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Лузина Н. Н., Бырихин В. С., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 473.
2. Лузина Н. Н., Бырихин В. С., Дроздова Г. Б., Праведников А. Н. В кн.: Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 1976, т. 6, с. 106; РЖХим, 1976, 23 С 182.
3. Лузина Н. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1976.
4. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Редькина Л. И., Соболева Т. В., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 387.
5. Маковецкий К. Л., Редькина Л. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 6, с. 1380.
6. Бреслер Л. С., Гречановский В. А., Мужай А., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 1165.
7. Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Терганова М. В., Василенко И. А., Бырихин В. С., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 1, с. 150.
8. Boudevska H. Makromolek. Chem., 1971, B, 143, S. 11.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20.X.1982

УДК 541.64:547.46

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МАЛЕИНИМИДОВ С ПОЛИАМИДАМИ

Волченок Л. М., Даюра Е. А., Лейкин А. Д.

Ранее показано, что введение *бис*-малеинимидов в резины обеспечивает высокую адгезию последних к полиамидным кордным нитям при вулканизации резинокордных образцов под давлением при 130—170° [1]. В этой связи можно предположить, что полифункциональные молекулы *бис*-малеинимида химически спивают эластомер с полиамидом. Однако, если реак-