

6. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2250.
7. Ogata N., Ikary T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 8, p. 1939.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
3.X.1984

УДК 541(24+64)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИБУТАДИЕНА И СОСТАВ
НЕДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПОД ВЛИЯНИЕМ УРАНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Агибалова Л. В., Миневич И. Э., Хвостик Г. М.,
Гречановский В. А., Соколов В. Н.

Использование металлокомплексных соединений с *f*-элементами в составе катализитических систем полимеризации диенов открывает новые возможности для синтеза каучуков. Так, ПБ, полученный на урановых катализаторах, характеризуется высоким (до 99%) содержанием *цис*-1,4-звеньев, хорошими технологическими свойствами и повышенной прочностью невулканизированных смесей [1, 2].

В настоящей работе изучено строение недезактивированных («живых») систем полимеризации бутадиена под влиянием катализаторов $UX_4 \cdot 2L + 20Al(i-Bu_3)$, где $X=Br, Cl$ и $L=C_2H_5OH$, три-*n*-бутилфосфат (ТБФ). Изученные системы являются менее активными, чем использованные в работах [1, 2], однако позволяют установить особенности топологии полимеризации на урансодержащих катализаторах, которые в настоящее время отсутствуют в литературе.

Для изучения недезактивированных систем применяли использованную ранее [3] методику седиментационного анализа. Полимеризацию бутадиена и седиментационный анализ проводили в условиях, исключающих попадание в систему кислорода и влаги. ММР полученных образцов характеризовали по данным ГПХ на хроматографе «Waters-200», колонки содержали стирогель с размером при $10^6, 10^5, 10^4, 10^3$ Å, растворитель — толуол. Для расчета средних ММ использовали соотношение $[\eta]=3,05 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725}$. Содержание геля определяли по результатам растворимости образцов в гептане.

Исследование катализитической системы $UBr_4 \cdot 2TBF + Al(i-Bu)_3$ (без мономера) методом седиментационного анализа показало, что катализатор является микрогетерогенным и состоит из мелких частиц (ассоциатов), осаждающихся при скорости вращения ротора ультрацентрифуги $>15\,000$ об/мин, и растворимых в толуоле комплексов трех валентных галогенидов урана с триизобутилалюминием. В процессе полимеризации после того, как заполимеризуется определенное количество мономера, система визуально кажется гомогенной. Однако при разбавлении концентрированных ($>5\%$) полимеризатов хорошо видно, что они являются неоднородными и состоят из сильно набухающей гелеобразной фракции и раствора.

Как видно из рис. 1, *a*, недезактивированные полимеризаты, полученные после разбавления их растворителем и отделения гелеобразной фракции, состоят из полимер-катализаторных частиц (ПКЧ) (пик при $S=-28,8$ sv) и свободных макромолекул (пик при $S=4,9$ sv). После добавления в разбавленные растворы «живых» систем небольшого количества этанола происходит полное разрушение ПКЧ (пик при $S=28,8$ sv полно-

стью исчезает (рис. 1, б)). При этом, судя по данным седиментации, макромолекулы, связанные в ПКЧ, практически не отличаются по ММ от свободных макромолекул.

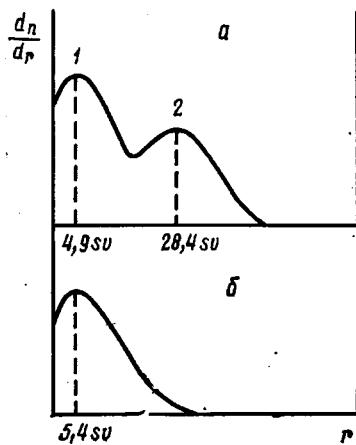


Рис. 1

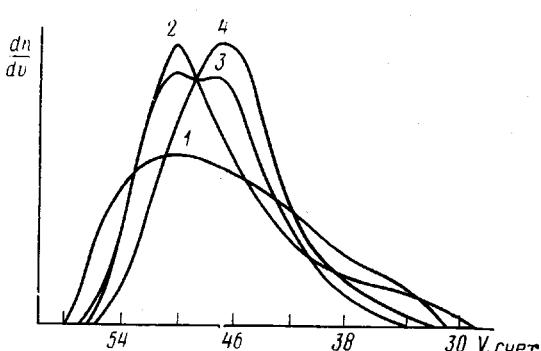


Рис. 3

Рис. 1. Экспериментальные седиментационные диаграммы: а - «живая» система до дезактивации; 1 - свободные макромолекулы, 2 - ПКЧ; б - после дезактивации; n - показатель преломления раствора; r - расстояния от оси вращения. Растворитель при седиментации - гептан, $c=3 \text{ мг/мл}$, $\omega=31\,410 \text{ об/мин}$

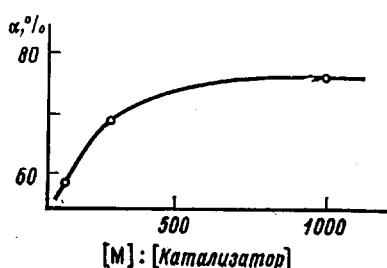


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость содержания полимера в виде свободных макромолекул α в живых системах от весового соотношения мономер - катализатор

Рис. 3. Гель-хроматограммы дезактивированных полимеризатов. Номера соответствуют образцам таблицы

По мере увеличения количества заполимеризованного мономера доля полимера, существующего в живой системе в виде макромолекул, растет (рис. 2). Аналогичные явления наблюдались ранее при изучении полимеризации изопрена под влиянием титансодержащих гетерогенных катализаторов [3].

Гелеобразная фракция полимеризата, характеризующаяся повышенным содержанием катализатора (об этом свидетельствует высокая зольность полимера, выделенного из этой фракции), при сильном разбавлении медленно растворяется, что указывает на ее ассоциативную природу. По-видимому, гелеобразная фракция полимеризата состоит из значительно более крупных образований, чем те, которые обнаруживаются в растворимой части.

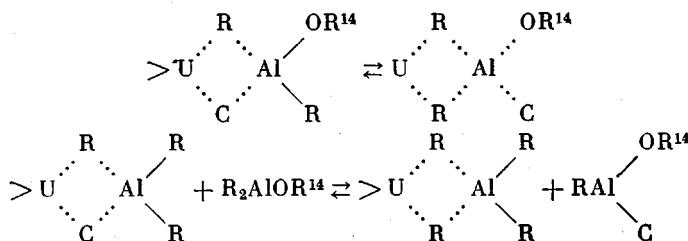
Полимер, полученный из гелеобразной фракции полимеризата путем выделения ее спиртом, содержит значительную часть (до 50%) нерастворимого продукта. Вероятно, при дезактивации надмолекулярных образований - ПКЧ протекают вторичные реакции, приводящие к сшиванию полимерных цепей и появлению в полимерах высокомолекулярных продуктов и даже гель-фракций.

Самостоятельный интерес представляет тот факт, что при полимеризации бутадиена под влиянием каталитической системы $\text{UBr}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 20 \text{ Al}(i\text{-Bu})_3$ полимер, полученный путем выделения в спирт, является радиоактивным. Радиоактивная метка неравномерно распределена по полимеру и сосредоточена в основном в гель-фракции.

В результате реакции



алкохильный радикал OC^{14}H_5 входит в состав активного катализитического комплекса, на котором происходит рост полимерной цепи. Радиоактивная метка попадает в полимер, по-видимому, в результате неполной дезактивации ПКЧ или полимерных соединений, содержащих алюминий, образующихся по реакции передачи (внутри- и межмолекулярной) цепи на алюминийорганические соединения [2, 3]



При разбавлении и длительном выдерживании полимеризата в спирте происходит практически полное разрушение ассоциатов и, как следствие этого, уменьшение радиоактивности полимера.

Образцы ПБ, синтезированные в принятых условиях, содержали заметные количества гель-фракции и имели широкие бимодальные ММР (таблица, рис. 3).

Было замечено, что в полимерах, выделенных из одного и того же полимеризата, по мере его разбавления происходит уменьшение средней ММ

Некоторые характеристики ПБ, полученного в присутствии урановых катализитических систем

Катализитическая система	$[\text{M}] : [\text{Катализатор}]$	$[\eta]$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	[Гель], %
$\text{UBr}_4 \cdot 2\text{ROH} + 20\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	150	1,4	9,4	176	18,6	26
	1000	1,5	12,6	212	16,4	12
$\text{UCl}_4 \cdot 2\text{TFB} + 20\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1000 *	0,8	11,8	78,9	6,7	—
	1000 **	1,1	18,2	121	6,7	—

* Конверсия 13%.

** 25%.

(в основном за счет уменьшения высокомолекулярной фракции). Этот факт в сочетании с особенностями ММР и гелеобразованием показывает, что наличие ПКЧ ассоциированного типа, в основе образования которых лежит, вероятно, склонность координационно-ненасыщенных соединений урана к образованию пространственных (например, мостичных) структур, существенно влияет на полимеризацию и молекулярную структуру образующихся полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruzzone M., Mazzei A., Giuliani G. Rubber Chem. Techn., 1974, № 5, p. 1175.
2. Witte J. Angew. Makromolek. Chemie, 1981, v. 94, p. 119.
3. Гречановский В. А., Андрианова Л. Г., Агабалова Л. В., Эстрин А. С., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2112.
4. Соколов В. Н., Хвостик Г. М., Гребенщиков Г. К. В кн.: Синтез и исследование катализитических систем, сб. 8, сер. 2. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983, с. 31.

Поступила в редакцию
7.X.1984