

*транс*-ориентацией, ответственных за появление сигнала С(6) с хим. сдвигом около 63 м.д. Соотношение количеств этих двух ротамеров целлюлозы можно в первом приближении оценить по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов ЯМР. Для изученных нами образцов целлюлозы отношения  $I_{65,2}/(I_{65,2}+I_{63})$  лежат в интервале значений 0,64–0,72.

Влияние породы древесины на положение и интенсивность сигналов проявилось очень слабо. Можно обратить внимание лишь на небольшое изменение соотношения высоты пиков С(3) и С(5) (рисунок). Изменение режима предгидролиза практически не отразилось на спектрах целлюлозы (соответствующие спектры не проводим по причине их абсолютной идентичности кривым, изображенным на рисунке), несмотря на значительные различия в вязкости и степени делигнификации образцов (таблица).

Полученные результаты не дают оснований рассматривать конформационную изомерию в качестве причины различного поведения сосновой и лиственничной технической целлюлозы при химической переработке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983. 296 с.
2. Horii F., Hirai A., Kitamara R. Polymer Bull., 1983, v. 10, № 4, p. 357.

Сибирский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
22.XI.1985

УДК 541.64:547(315.2+253.3)

### ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ВЛИЯНИЕМ НАТРИЙОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА

Подольный Ю. Б., Казарян Л. А., Кроль В. А.,  
Каменев Ю. Г., Рыжова В. Н., Иконицкий И. В.

Ранее было показано, что при синтезе 1,2-полибутадиена в толуольном растворе под влиянием катализитической системы динатрий- $\alpha$ -метилстирольный олигомер (ДНМС) — 4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД) — изопропилат лития (ИПЛ) имеют место реакции ограничения полимерных цепей, приводящие к расширению ММР получаемых полимеров [1]. Проведение полимеризации бутадиена в присутствии небольших количеств дивинилбензола (ДВБ) приводит к получению разветвленных цепей и дополнительному расширению ММР [2].

В данной статье изложены результаты исследования молекулярных параметров линейного и разветвленного 1,2-полибутадиенов, полученных под влиянием вышеуказанной катализитической системы.

Синтез катализатора и условия проведения полимеризации описаны в работе [1]. Фракционирование образцов проводили методом дробного осаждения. В качестве растворителя использовали гексан, в качестве осадителя — этиловый спирт. Фракции осаждали из 1%-ного раствора и подвергали повторному фракционированию из 0,5%-ного раствора. Микроструктуру и молекулярные параметры полимеров изуяли по методикам, указанным в работе [1].

В табл. 1 приведены молекулярные параметры полибутадиена в зависимости от условий полимеризации. Из данных таблицы следует, что по

Таблица 1

**Получение молекулярных характеристик полимера при различных условиях полимеризации**  
 $([C_4H_6] = 1,55 \text{ моль/л}; T_n = 10 \pm 2^\circ)$

Опыт, №	Концентрация активного Na с $\cdot 10^3$ , моль/л	Мольное соотношение Li : Na	Время, мин	Конверсия, %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Микроструктура, мол. %		
								1,2	1,4-транс	1,4-цис
1	3,5	0,5	5	10	—	—	—	54	9	37
			15	26	21,3	13,2	1,6	67	8	25
			30	64	48,7	22,6	2,2	69	8	23
			180	93	58,6	31,7	1,9	74	8	18
2	3,5	1,2	10	16	—	—	—	51	7	42
			30	51	26,1	12,9	2,2	65	8	27
			60	82	—	—	—	66	8	26
			180	100	44,8	28,0	1,6	73	8	19
3	3,5	2,0	5	7	—	—	—	63	9	28
			15	24	16,0	8,1	2,0	70	8	22
			30	53	28,0	18,2	1,5	77	8	15
			180	100	52,5	31,3	1,7	72	7	21
4	3,5	4,0	5	7	—	—	—	45	7	48
			15	15	22,3	13,6	1,6	62	9	29
			30	33	96,0	28,0	3,4	75	10	15
			180	100	114,0	48,4	2,4	69	8	23
5	7,0	1,2	5	24	—	—	—	55	6	39
			15	52	11,2	7,4	1,5	70	7	23
			30	81	13,2	10,0	1,3	70	6	24
			120	100	16,7	11,8	1,4	78	7	15
6	7,0 *	1,2	5	19	—	—	—	64	8	28
			15	43	—	—	—	70	8	22
			30	72	—	—	—	72	7	21
			90	100	150,3	49,7	3,0	68	7	25
7	20,0	0	120	48	1,5	0,9	1,7	50	12	38

\* Добавляли ДВБ (мольное соотношение ДВБ : Na = 0,47).

ходу процесса при  $10^\circ$  и различных исходных концентрациях катализатора увеличивается мольная доля 1,2-звеньев в полимере.

Одновременно с изменением микроструктуры меняется ММР полимеров (рис. 1). На ранних стадиях процесса полимеры имеют бимодальное распределение, с ростом конверсии характер распределения меняется, максимум на кривых сдвигается в высокомолекулярную область. Из полимера, полученного на ранних стадиях конверсии и имеющего бимодальное распределение (табл. 1, опыт 2, конверсия 16%), были выделены фракции, соответствующие двум пикам гель-хроматограммы (рис. 2). Микроструктура фракций следующая: фракция 1–66 (1,2-), 12 (1,4-транс-), 22 мол. % (1,4-цис-звенья); фракция 2–38 (1,2-), 6 (1,4-транс-), 56 мол. % (1,4-цис-звенья). Фракционирование образца этого же опыта, полученного при 100%-ной конверсии, показало, что полимер также композиционно неоднороден (табл. 2). При уменьшении ММ фракций уменьшается доля 1,2- и 1,4-транс-звеньев и возрастает доля 1,4-цис-звеньев.

Все эти данные позволяют предположить наличие по крайней мере двух типов активных центров, обладающих разной стереоспецифичностью в процессе полимеризации. Наличие нескольких типов активных центров, по-видимому, не связано с разной степенью ассоциации натрийорганических соединений, так как скорость полимеризации имеет первый порядок по концентрации катализатора [1]. Можно полагать, что в процессе полимеризации одновременно существуют как комплексно-связанные с ИПЛ,

так и свободные молекулы полибутадиенилнатрия (ПБН). Образование активных центров разной природы, по-видимому, связано с тем, что при переводе раствора катализатора из полярной среды (ДМД) в углеводородную (толуол) количество комплексно-связанных молекул ДНМС уменьшается вследствие склонности ИПЛ существовать в углеводородных и слабополярных средах в виде высокоассоциированных соединений [3].

Изомерный состав полимеров, полученных под влиянием катализитических систем ДНМС – ДМД и ДНМС – ДМД – ИПЛ заметно отличается (табл. 1, опыты 7 и 1–6): введение в катализатор ИПЛ увеличивает содержание в полимере 1,2- и снижает 1,4-*цис*-звеньев. Кроме того, полимеризация бутадиена под влиянием ДНМС – ДМД приводит к получению

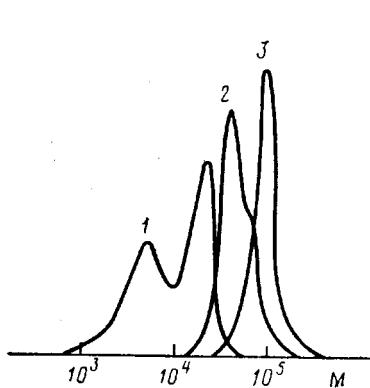


Рис. 1

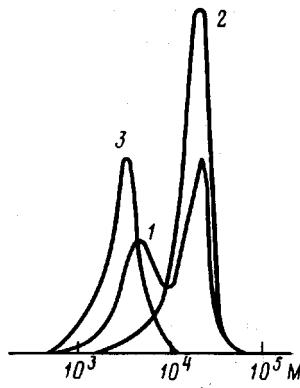


Рис. 2

Рис. 1. Изменение ММР по ходу процесса полимеризации бутадиена (табл. 1, опыт 2) при конверсиях, %: 16 (1), 51 (2), 100 (3)

Рис. 2. ММР полибутадиена, полученного при конверсии 16% (1) (табл. 1, опыт 2) и его фракций 1 (2) и 2 (3)

низкомолекулярного полимера с малым выходом (табл. 1, опыт 7), что свидетельствует об интенсивном протекании реакций обрыва цепи.

При фракционировании полибутадиена, полученного на катализитической системе ДНМС – ДМД – ИПЛ, были выделены низкомолекулярные фракции с микроструктурой, характерной для полимеров, полученных на катализитической системе ДНМС – ДМД (табл. 2, фракция 8). По-видимому, наблюдаемая ранее гибель активных центров в процессе полимери-

Таблица 2

Фракционирование полибутадиена (табл. 1, опыт 2), полученного при 100%-ной конверсии

Фракция, №	Вес, г	$[\eta]$ , дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Микроструктура, мол. %		
						1,2	1,4-транс	1,4- <i>цис</i>
Исходный образец	7,0	0,60	44,8	28,0	1,6	73	8	19
1	1,09	0,75	44,0	27,0	1,6	84	9	7
2	1,24	0,71	38,0	24,0	1,6	76	8	16
3	0,71	0,70	37,0	24,0	1,5	77	8	15
4	0,35	0,66	39,0	28,0	1,4	72	8	20
5	0,40	0,64	—	—	—	75	8	17
6	1,75	0,47	28,0	17,0	1,7	75	8	17
7	0,47	0,30	24,5	11,0	2,2	59	6	35
8	0,31	—	—	—	—	48	7	45

зации [4] связана с реакциями обрыва, протекающими преимущественно при участии молекул ПБН. Поскольку большинство фракций имеет одинаковый изомерный состав (табл. 2), можно полагать, что в процессе полимеризации устанавливается определенное равновесие между комплексно-связанными с ИПЛ и свободными молекулами ПБН в широком диапазоне мольных отношений Li : Na. Действительно, как следует из табл. 1, с ростом мольного отношения Li : Na от 0,5 до 2 не наблюдается существенных изменений в молекулярных характеристиках полимеров и только при заметном избытке ИПЛ (мольное соотношение Li : Na = 4) увеличиваются  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ .

Изменения изомерного состава полибутадиена и характера его ММР, наблюдающиеся на ранних стадиях конверсии, связаны с тем, что именно в этот период в результате повышения степени ассоциации ИПЛ концентрация ПБН максимальна.

Участие в процессе полимеризации небольших количеств ДВБ меняет общую картину (табл. 1, опыт 6). Изомерный состав сополимера практически не меняется с конверсией, ММР расширяется. Фракционирование сополимера бутадиена с ДВБ показало, что изомерный состав фракций достаточно однороден. Лишь небольшая доля (менее 4%) низкомолекулярных фракций с  $\bar{M}_w < 12 \cdot 10^3$  и  $\bar{M}_n < 6 \cdot 10^3$  имела изомерный состав, аналогичный изомерному составу наиболее низкомолекулярных полибутадиенов (табл. 2, фракция 8; табл. 1, опыт 7).

Ранее было показано [2], что с ростом исходного мольного отношения ДВБ : бутадиен уменьшается термопластичность полимера вплоть до образования нерастворимого в толуоле 1,2-полибутадиена и расширяется его ММР. Это связано с образованием разветвленных полимерных цепей в процессе сополимеризации бифункциональных молекул ДВБ с бутадиеном. Разветвленность сополимеров определяет наличие в каждой молекуле ряда ветвей с активными центрами разной природы, что объясняет наблюдаемое постоянство изомерного состава большинства фракций. Вследствие реакций ограничения цепей [1, 4] по мере исчерпания ДВБ образуются все менее разветвленные полимерные молекулы вплоть до линейных. Действительно, как и в случае гомополибутадиена, наиболее низкомолекулярная фракция сополимера обогащена 1,4-*цис*-звеньями и формируется, по-видимому, на активных центрах типа ПБН.

Таким образом, процесс полимеризации бутадиена под влиянием катализитической системы ДНМС — ДМД — ИПЛ протекает на активных центрах разной природы и приводит к получению композиционно неоднородного полимера. Введение в качестве спивающего агента ДВБ расширяет ММР и одновременно увеличивает композиционную однородность полибутадиена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян Л. А., Кроль В. А., Либерман И. Г., Подольский Ю. Б., Каменев Ю. Г., Рыжкова В. Н. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 4, с. 702.
2. Казарян Л. А., Бойкова И. Н., Динер Е. З., Каменев Ю. Г., Кроль В. А., Монгайт Е. З., Подольский Ю. Б. Пром-сть СК, шин и РТИ, 1985, № 4, с. 8.
3. Брэдли Д. Успехи химии, 1978, т. 47, № 4, с. 639.
4. Казарян Л. А., Гребенщикова Г. К., Кроль В. А., Либерман И. Г., Подольский Ю. Б., Свирик Ю. Я. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 9, с. 1947.

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

Поступила в редакцию  
24.XI.1985