

2. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro N. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1757.
4. Latour M., Montaner A., Gablier M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 7. P. 1121.
5. Harrick N. I. Internal Reflection Spectroscopy. N. Y., 1967.

Ленинградский научно-исследовательский
институт химических волокон
и композиционных материалов

Поступила в редакцию
19.XI.1986

УДК 541(64+24):547.315.2

О ПРИРОДЕ РЕАКЦИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИБУТАДИЕНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УГЛЕВОДОРДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЛИГОБУТАДИЕНИЛЛИТИЯ

Эренбург Е. Г., Еремина М. А., Згонник В. Н.,
Меленевская Е. Ю., Васильев В. К., Торопов С. А.

При исследовании инициированной щелочными металлами полимеризации углеводородных мономеров в толуоле было обнаружено значительное снижение молекулярных масс образующихся полимеров по сравнению с теоретически рассчитанными [1–5].

Это позволило сделать заключение о том, что толуол является активным передатчиком цепи при анионной полимеризации, инициированной соединениями Na, K и в меньшей степени Li.

Относительные константы передачи цепи (отношение констант скоростей переноса и роста) на толуол при полимеризации бутадиена имеют, по данным работы [4], основанным на вискозиметрическом измерении молекулярных масс, порядок 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} для систем с противоионом K, Na, Li соответственно; при полимеризации стирола на η -BuLi в толуоле, меченном ^{14}C , относительная константа передачи на толуол, по данным радиометрических измерений, оказалась равной $0,5 \cdot 10^{-5}$ [6].

Рассматривая реакцию анионной передачи цепи как частный случай реакции металлирования, авторы работы [7] на основании данных ряда исследований по кислотности водорода в различных углеводородах и их активности в реакции металлирования предложили ряд относительной способности углеводородов к анионной передаче цепи, согласно которому в этой реакции толуол на три порядка активнее, чем бутадиен, на два порядка активнее, чем бензол и в 7 раз активнее олефинов и полибутадиена. Аналогичный качественный ряд приведен для стирола: стирол < бензол < толуол.

Однако ни в одном из проведенных до настоящего времени исследований не было сделано корректного сопоставления степени занижения среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n по сравнению с расчетной M_t , а также ширины ММР (\bar{M}_w/\bar{M}_n) со значением константы передачи на толуол, определенным независимыми методами.

В работе [6], в которой была сделана попытка такого сравнения, значения \bar{M}_n были слишком малы, и точность эксперимента, по мнению самих авторов, была недостаточна для получения надежных результатов (\bar{M}_n рассчитывалась из данных седиментации).

Действительно, теоретически рассчитанное отношение M_t/M_n при константе передачи $\sigma = 0,5 \cdot 10^{-5}$ лишь в одном случае превышало 1,3, а экспериментальные значения были как больше, так и меньше единицы.

В нашем исследовании ММР полистирола [8], полученного полимеризацией в бензole под действием олигостириллития (ОСЛ), было обнаружено закономерное увеличение соотношений M_t/M_n и M_w/M_n с ростом M_t и степенью конверсии и показано, что характер изменения этих величин в

Таблица 1

Условия полимеризации и микроструктура полученных образцов

Образец	Концентрация инициатора $n_0 \cdot 10^3$, моль/л	Концентрация мономера m_0 , моль/л	Конверсия, %	Активность растворителя $\rho_T \cdot 10^{-7}$, Ек/моль	Микроструктура	
					час	1,2
1г-1	5,00	1,00	24	—	62	6
1г-2	5,00	1,00	48	—	—	—
1г-3	5,00	1,00	60	—	—	—
1г-4	5,00	1,00	100	—	63	6
2г-1 *	1,95	1,63	30	—	—	—
2г-2 *	1,95	1,63	90	—	84	4
1т-1	3,50	1,17	45	4,25	58	10
1т-2	3,50	1,17	48	4,25	—	—
1т-3	3,50	1,17	70	4,25	58	10
1т-4	3,50	1,17	100	4,25	58	10
2т-1	2,60	0,82	41	—	—	—
2т-2	2,60	0,82	100	—	—	—
3т-1 **	1,60	0,70	17	—	—	—
3т-2 **	1,60	0,70	30	—	—	—
3т-3 **	1,60	0,70	44	—	—	—
3т-4 **	1,60	0,70	100	—	61	8
4т ***	0,95	0,29	64	2,32	48	20

* Образец получен при 50°.

** Образец синтезирован из бутадиена, полученного перекристаллизацией.

*** В полимеризационную смесь введен диметиловый эфир диэтиленгликоля ДГ в количестве ДГ : Li = 0,2.

широком интервале молекулярных масс ($5 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^6$) хорошо согласуется с предсказаниями теории для реакции переноса на мономер с относительной константой переноса, равной $(1,0 - 1,3) \cdot 10^{-4}$, т. е. значительно большей, чем константа переноса на толуол, установленная в работе [6].

В настоящей работе с целью исследования природы реакций, определяющих ММР полибутадиена, получаемого под влиянием Li-органических соединений, и роли реакции передачи на толуол в формировании ММР были измерены среднечисленные и средневесовые молекулярные массы полибутадиенов, синтезированных под действием олигобутадиениллития (ОБЛ) в гексане и толуоле. В последней системе при использовании толуола, меченного ^{14}C , были радиохимическим методом определены константы передачи на толуол.

Полимеризацию бутадиена под действием ОБЛ в гексане и толуоле проводили в цельнопаянной, предварительно отвакуумированной до 10^{-6} мм рт. ст. системе, используя метод «внутреннего разбавления», как описано ранее [8]. Концентрации мономера и инициатора задавали соответственно от 0,29 до 1,63 моль/л и от $0,95 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

При получении образцов Зт-1–Зт-4 (табл. 1) использовали бутадиен, полученный из соответствующего сульфона, синтезированного и очищенного перекристаллизацией по методике [9], и затем осущененный окисью алюминия, концентрированным *n*-бутиллитием и непосредственно перед полимеризацией концентрированным ОБЛ. Цель дополнительной очистки заключалась в установлении возможного влияния примесей (бутенов) в мономере на константу передачи. Хроматографический анализ показал отсутствие примесей в бутадиене, очищенным через сульфон.

Активность растворов определяли на жидкостном сцинтилляционном спектрометре SL-30 Интертехник. Сцинтиллятором служил толуол, содержащий 4 г 2,5 дифенилоксазола и 0,4 г дифенилоксазолилбензола на 1 л.

Для удаления из полимера остатков не связанных с полимерной цепью толуола, полимер переосаждался спиртом до постоянного значения удельной активности образца. Обычно было достаточно двукратного осаждения. Предварительно было установлено, что переосаждение не меняет молекулярной массы и ММР полимера. Около 0,1 г переосажденного полимера растворялось в 10 мл сцинтиллятора.

Мольная активность меченого по ^{14}C толуола, использованного для полимеризации, составляла 10^7 Ек/моль, что позволяло с достаточной точностью определять в образцах полибутадиена до 10^{-8} моль бензильных групп на 1 г полимера.

Относительную константу передачи σ рассчитывали по уравнению $\sigma = TKG_V / \ln(1-K)$, полученному в работе [6]. Здесь V_T – мольный объем толуола, K –

Таблица 2

Молекулярные параметры полученных образцов

Образец	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$		\bar{M}_w / \bar{M}_n	$M_T \cdot 10^{-3}$	Содержание бензильных групп в 1 г полимера, моли
	ГПХ	Осмометрия	ГПХ	Светорассеяние			
1г-1	210	225	250	240	1,2	260	—
1г-2	345	385	450	520	1,3	520	—
1г-3	424	400	590	675	1,5	650	—
1г-4	555	515	820	880	1,6	1080	—
2г-1	700	690	1120	1300	1,7	1500	—
2г-2	950	930	1900	2000	2,1	4500	—
1т-1	393	375	535	610	1,5	810	$\leq 10^{-8}$
1т-2	434	450	613	680	1,5	865	$\leq 10^{-8}$
1т-3	570	530	856	1000	1,6	1260	$\leq 10^{-8}$
1т-4	630	690	1024	1370	1,8	1800	$2,45 \cdot 10^{-7}$
2т-1	—	430	—	—	—	700	—
2т-2	—	626	—	—	—	1700	—
3т-1	347	325	535	380	1,4	394	—
2т-2	437	535	742	830	1,6	700	—
3т-3	692	710	1178	1080	1,6	1010	—
3т-4	—	1000	—	1850	1,9	2360	—
4т	399	390	771	833	2,0	1050	$0,9 \cdot 10^{-7}$

степень конверсии, G — количество мономера в полимеризационной смеси в граммах, v_t — объем толуола в смеси, $T = \rho_n / \rho_t$ — число молей бензильных групп в 1 г полимера (ρ_t и ρ_n — соответственно мольная активность толуола и активность 1 г полимера).

Молекулярную массу образцов определяли как по данным ГПХ, так и абсолютными методами: по данным светорассеяния и осмотических измерений. Светорассеяние измеряли на фотогениодиффузометре «Fica — 50 000» в вертикально поляризованном свете при $\lambda=546$ мкм. Прибор калибровали по бензолу, принимая $R_{V_a}=22 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

Растворы и растворитель обеспыливали фильтрованием через ультратонкие фильтры. Асимметрия растворителя не превышала 1,03. Осмотические измерения проводили на осмометре «Wescan-230» в толуоле. Гель-хроматограммы были получены на хроматографе «Waters GPC-200» с системой стандартных колонок 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 Å в толуоле при скорости элюирования ≤ 1 мл/мин и концентрации проб 10^{-3} г/мл. Калибровку прибора проводили по полистирольным стандартам фирмы «Waters». Характеристическую вязкость образцов определяли на вискозиметрах типа Уббелоде. Полученные значения хорошо ложились на зависимость $[\eta]=f(M)$, приведенную в работе [10] ($[\eta]=2,17 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$), которая и была использована для обработки хроматографических данных методом универсальной калибровки.

Условия полимеризации и молекулярные параметры полученных образцов приведены в табл. 1 и 2. Образцы, отмеченные буквой г, получены в гексане; буквой т — в толуоле. Все образцы, исключая образец 2 г, были получены при 20° .

Как видно из табл. 2, содержание бензильных групп в полимере, как в отсутствие, так и в присутствии катализитических количеств электронодонора, ничтожно. Рассчитанная по приведенному выше уравнению относительная константа передачи на толуол σ_t имеет порядок $\leq 10^{-7}$. В то же время во всех опытах (толуол, гексан) наблюдается закономерно возрастающее значительное снижение \bar{M}_n по сравнению с M_t по мере увеличения конверсии и значения M_t . Симбатно увеличению \bar{M}_n с конверсией и ростом M_t наблюдается и расширение ММР. При этом представленные на рис. 1 и 2 зависимости $M_t / M_n = f(M_t)$ и $\bar{M}_w / M_n = f(K)$ соответствуют, как и в случае изученной нами ранее системы стирол — ОСЛ — бензол [7], результатам теоретических расчетов для реакции переноса на мономер [11–14]. Сплошные линии на рисунках соответствуют теоретическим кривым при $\sigma_m = (0,3-0,5) \cdot 10^{-4}$ для зависимости $M_t / M_n = f(M_t)$ и $\sigma_m = (0,8-1,2) \cdot 10^{-4}$ для зависимости $M_w / M_n = f(K)$ для полимеров, полученных в отсутствие ДГ. Добавка электронодонора в соотношении ДГ : Li = 0,2 несколько увеличивает константу переноса, составляя $0,85 \cdot 10^{-4}$ по данным M_t / M_n и приводя к значениям $M_w / M_n = 2$ уже при конверсии 64 %.

Таким образом, при практически полном отсутствии передачи на толуол в процессе анионной полимеризации бутадиена с Li-противоионом

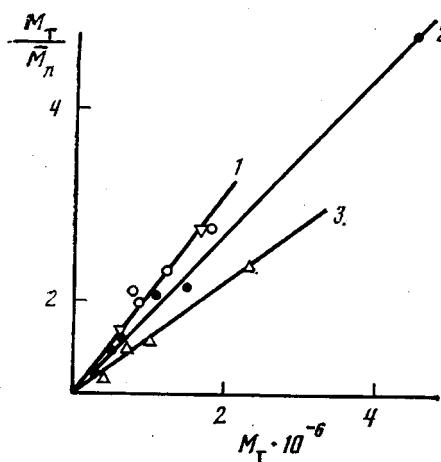


Рис. 1

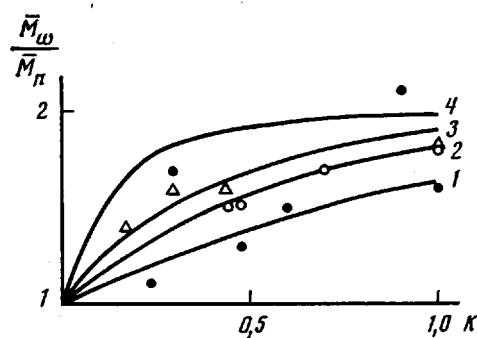


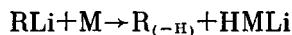
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость M_T/M_n от M_T . Образцы 1т и 2т (1), 1г и 2г (2), 3т (3)

Рис. 2. Зависимость ширины ММР от конверсии. Образцы 1г (1) 1т (2), 3т (3) и 2т (4)

как в толуоле, так и в гексане наблюдается закономерное расширение ММР, указывающее на наличие реакций переноса цепи на мономер. Полученные результаты находятся в противоречии с предполагаемой в работе [7] относительной активностью толуола и бутадиена в реакции металлизации.

В обзоре Б. Л. Ерусалимского [15] в качестве возможной реакции, обеспечивающей такой перенос, альтернативной реакции metallирования, была предложена реакция типа



К сожалению, в связи с очень малым значением константы переноса прямое обнаружение в полимере соответствующих конечных групп чрезвычайно затруднительно.

Интересно отметить, что константы переноса, рассчитанные из данных по M_w/M_n оказались во всех случаях в ~2–3 раза выше, чем рассчитанные из данных, не включающих значения M_w (M_T/M_n). Отсюда можно, сделать вывод о том, что в процессе полимеризации действует дополнительный механизм увеличения M_w , не влияющий на число макромолекул в системе. Естественно предположить, что таким механизмом является реакция передачи на полимер, не изменяющая числа макромолекул, но приводящая к образованию разветвленных цепей и соответственно увеличению M_w и расширению ММР.

Грубая оценка возможной разветвленности молекулярных цепей, проведенная с помощью уравнения Бизли [16], показывает, что наблюдаемое дополнительное расширение ММР может быть связано с очень незначительной разветвленностью — одно разветвленное звено на $2 \cdot 10^5$ мономерных звеньев.

Наличие небольшой разветвленности подтверждается также значениями константы Флори Φ , найденными из данных светорассеяния и вискозиметрии в растворителе (в гексане при 20°), близком к термодинамически «идеальному» (второй вириальный коэффициент $A_2 = 1,5 \cdot 10^{-6}$). Значения Φ , рассчитанные с учетом полидисперсности образцов, оказались равными $(3-4) \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, что несколько превышает величину Φ для полимеров линейного строения.

Таким образом, основной причиной расширения ММР высокомолекулярного полибутадиена, полученного анионной полимеризацией с Li-про-

тивоионом в гексане и толуоле, являются, как и в случае полистирола, реакции переноса на мономер. Некоторое влияние оказывают также реакции переноса на полимер. Перенос на растворитель практически отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басова Р. В., Гантмахер А. Р. // Высокомолек. соед. 1962, Т. 4, № 3, С. 361.
2. Brower F. M., McCormick H. W. // J. Polymer Sci. A. 1963, V. 1, № 5, P. 1749.
3. Brocks B. W. // Chem. Communns. 1967, № 2, P. 68.
4. Gehrke K., Roth C. N., Hunerbein G. Plaste und Kautschuk. 1973, V. 20, № 9, P. 667.
5. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Изюмников А. Л., Кристалльный Э. В., Науманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985, Т. 27, № 3, С. 636.
6. Gatzke A. L., Vanzo Ed. // J. Polymer Sci. A-1. 1969, V. 7, № 8, P. 1181.
7. Арест-Якубович А. А. // Матер. Всесоюз. конф. по анионной полимеризации. М., 1984, С. 14.
8. Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Левенгаген Е. Н., Пальчик Р. И. // Высокомолек. соед. А. 1985, Т. 27, № 6, С. 1308.
9. Grummitt O., Ardis A. E., Fick I. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1950, V. 72, № 11, P. 5267.
10. Zelinski R. P., Wofford C. F. // J. Polymer Sci. A. 1965, V. 3, P. 93.
11. Litt M., Szwarc M. // J. Polymer Sci. 1960, V. 42, № 139, P. 1159.
12. Nanda V. S., Jain S. C. // Europ. Polymer J. 1970, V. 6, № 12, P. 1605.
13. Jain S. C., Nanda V. S. // Europ. Polymer J. 1977, V. 13, № 2, P. 137.
14. Largo-Cabrero J., Guzman J. // Macromolecules. 1979, V. 12, № 3, P. 526.
15. Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985, Т. 27, № 8, С. 1571.
16. Beasley I. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1953, V. 75, P. 6123.

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

Поступила в редакцию
24.XI.1986

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

УДК 541.64:539.2

О ВЛИЯНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Гринберг В. Я., Гринберг Н. В., Варфоломеева Е. П.,
Бикбов Т. М., Толстогузов В. Б.

Одной из наиболее важных концепций в физике полимеров являются представления об их надмолекулярной структуре [1]. Согласно этим представлениям, в реальных полимерах всегда существуют долгоживущие значительные флуктуации плотности, обусловленные кооперативным характером взаимодействия макромолекул. Эти флуктуации принято называть элементами надмолекулярной структуры полимера. Данные представления получили большое распространение. Вместе с тем прямое обнаружение надмолекулярной структуры, особенно в случае аморфных полимеров, часто затруднено вследствие ограниченности известных структурных методов. Однако о наличии надмолекулярной структуры можно судить также на основании косвенных данных, например данных о вязко-упругом поведении полимеров [2]. Можно ожидать, что существенное влияние характера структуры на релаксационное поведение будет наблюдаться в случае гелей полимеров, так как в указанных системах флуктуации плотности (концентрации) полимерного компонента могут быть особенно значительными.

Одной из удобных моделей для исследования этого вопроса могут служить гели овальбумина (OA), образованные в хорошем (8 м. гидрохлорид гуанидина, GuHCl) и плохом (вода) растворителях. Гели OA в 8 м. GuHCl представляют собой редкие ковалентношитые сетки из гибких полипептидных цепей [3, 4]. Их можно определить как гели молекулярной при-