

переносом зарядов внутри полимера, обуславливает протекание тока во внешней цепи. ТСД образцов, поляризованных в режиме III и не содержащих солей карбоновых кислот, сопровождается окислением металла, что также может вызывать появление неравновесного распределения носителей электрического заряда.

В приэлектродных слоях полимера, контактирующих с анодом (Al), не обнаружено следов металлоорганических соединений. По-видимому, ионы алюминия переходят в полимер по фарадеевскому механизму, локализуясь на структурных ловушках и обеспечивая тем самым наличие σ_{eff} в металлокомплексных электретах. Кроме того, электретный заряд может быть обусловлен поляризацией Максвелла — Вагнера на поверхностях раздела частиц металлоорганических соединений и полимера.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что механизм возникновения электретного заряда, обусловленный образованием и разрушением металлоорганических соединений, может играть важную роль в процессе электрической поляризации полимеров в системах M1 — П — M2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 1. С. 132.
2. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1985. № 3. С. 48.
3. Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Минск, 1987. 231 с.
4. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 575.
5. Belyi V. A., Goldade V. A., Neverov A. S., Pinchuk L. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 10. P. 3193.
6. Ieda M., Sawa G., Nakamura Sh., Nishio Y. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 6. P. 2796.
7. Vrij A. K. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 5. P. 3764.
8. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984. 184 с.
9. Белый В. А., Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 11. С. 65.
10. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 534.
11. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Белый В. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 2. С. 397.
12. Кузьминский А. С., Зайцева В. Д., Лежнев Н. Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 11. С. 1682.
13. Евдокимов Ю. А., Потеха В. Л. // Трение и износ. 1982. Т. 3. № 3. С. 478.

Институт механики
металлокомплексных
систем АН БССР

Поступила в редакцию:
20.VI 1987

УДК 541.64 : 547.315

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАНТАНИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Аксенов В. И., Мурачев В. Б., Зиборова В. П.,
Аносов В. И.

Ранее нами показано, что при полимеризации диенов в присутствии никелевых [1] и хромовых [2] катализаторов Циглера — Натта введение дополнительного количества мономера после завершения первой стадии полимеризации приводит к возобновлению полимеризационного процесса. Часто для обеспечения на второй стадии тех же кинетических характе-

ристик, что и на первой стадии, а также для поддержания заданных свойств полимера вместе со второй порцией мономера необходимо вводить дополнительное количество алюминийорганического соединения (АОС) [1, 2], что связывается с расходом АОС, например, при передаче цепи, хотя эта реакция и не является доминирующей в определении ММ полимера [3]. В этих условиях возобновление полимеризации наблюдалось при введении дополнительного количества мономера даже через несколько суток после завершения полимеризации первой порции. Такая реактивация может быть проведена неоднократно, что представляет особый интерес при получении низкомолекулярных полидиенов. Сделано заключение об отсутствии необратимой гибели активных центров при полимеризации диенов на этих катализитических системах.

Представляло интерес рассмотреть вопрос о применимости данного заключения к катализитическим системам на основе лантанидов. Отличие электронного строения атомов *f*-элементов от структуры электронных оболочек *d*-элементов определяет ряд специфических особенностей соединений на их основе [4]. Цель работы заключалась, таким образом, в том, чтобы определить, сохранится ли активность лантанидной системы при введении второй порции мономера, и будет ли получающийся при этом полимер иметь те же свойства, что и продукт первой стадии. В настоящем сообщении представлены результаты сополимеризации бутадиена с изопреном или пипериленом под действием известных лантанидных систем $\text{LnX}_3 - \text{AlR}_3$, где X – галоген (ЛСІ) или карбоксилат (ЛСІІ), R – изобутил. Усиленное внимание к сополимерам бутадиена с небольшим содержанием второго сомономера обусловлено тем, что гомополимеры бутадиена из-за очень высокого содержания *цис*-звеньев [5], как правило, обладают низкой эластичностью при пониженных температурах, а «разбавление» бутадиеновых звеньев в макромолекуле звеньями других диенов позволяет существенно повысить морозостойкость полимера [6].

Методика очистки и осушки реагентов и растворителя (толуола), проведения полимеризации в автоклаве из нержавеющей стали под аргоновой подушкой и выделения полимеров описаны в работах [1, 2]. Пиперилен представлял собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров с соотношением 35 : 65. Для проведения сополимеризации использовали смеси бутадиена с изопреном с весовым соотношением мономеров 85 : 15 или бутадиена с пипериленом с весовым соотношением 70 : 30. Система ЛСІ представляет собой продукт взаимодействия комплекса $\text{LnCl}_3\text{-ТБФ}$ с ТИБА, где Ln – смесь неодима и празеодима, ТБФ – трибутилфосфат. ЛСІІ – продукт реакции нафтената $\text{Ln}(\text{Ln}(\text{OCOR})_3)$ с добавкой этилалюминийсесквихлорида ($\text{Cl} : \text{Ln} = 3$) и ТИБА. Оба катализатора готовили заранее в присутствии небольшого количества пиперилена ($n\text{-C}_5\text{H}_8 : \text{Ln} = 3 - 10$). Этилалюминийсесквихлорид выполнял роль «поставщика» атомов галоида.

Микроструктуру и состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии на спектрометре Beckman-620MX ММ – на гель-хроматографе Waters-200® со стандартным набором колонок. Калибровку проводили по ПС. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре Уббелоде (толуол, 25°).

Содержание остаточных мономеров определяли методом газожидкостной хроматографии, используя хроматографы ХЛ-4 и ХЛ-4М. Для определения содержания бутадиена в качестве сорбента применяли диатомитовый кирпич, обработанный концентрированной HNO_3 , неподвижная фаза – дибутират триэтиленгликоля и *n*-масляная кислота; при анализе на содержание изопрена и пиперилена диатомитовый кирпич был обработан апиезоном N.

Особенность лантанидных катализаторов Циглера – Натта, используемых для полимеризации диенов, заключается в том, что при низких концентрациях АОС и пониженных температурах осуществляемый в присутствии этих систем процесс во многом напоминает «живущую» полимеризацию: увеличение ММ полимера пропорционально конверсии мономера, возможен синтез блок-сополимеров и т. д. [4, 7]. Такие системы обладают сопоставимой активностью в отношении ряда диенов, обеспечивая преимущественное образование *цис*-звеньев. «Живущий» характер полимеризации, однако, не всегда удобен при получении полидиенов с оптимальной

Таблица 1

Результаты двухстадийной сополимеризации бутадиена с изопреном под действием лантанидной катализитической системы
 $[C_4H_6]_0 : [iso-C_5H_8]_0 = 85 : 15$; $Al : Ln = 20^a$

Опыт, №	$[Ln]$, ммоль/л	T°	первая стадия				вторая стадия					
			$[M_{\text{сум}} 1]_0^b$, ммоль/л	Время, ч	Конверсия, %	$[\eta]$, дл/г	$\left(\frac{M_{\text{сум}} 2}{M_{\text{сум}} 1}\right)^B$, %	Время, ч	Общая конверсия, %	$[\eta]$, дл/г		
1	0,8	60	1,7	2,0	85,3	1,61	97	100	3	77,5	2,20	96
2	0,8	60	1,7	2,5	96,6	1,70	96	100	3	98,6	1,84	96
3	1,0	60	1,7	2,0	93,3	1,44	94	150	3	92,0	2,10	94
4	0,6	60	1,7	3,0	89,7	3,72	97	100	3	82,1	4,37	95
5	0,4	60	1,7	3,0	87,0	6,20	98	100	4	77,6	7,40	96
6	0,4	70	1,5	3,0	94,0	3,00	97	120	2	83,0	2,85	97
7	0,4	70	1,5	2,0	86,0	3,20	97	130	2	95,0	3,04	97
8	0,4	70	1,5	2,0	88,0	2,90	97	130 ^c	2	82,0	2,77	97

^a В опытах 1—5 (JCI) сомономеры на второй стадии вводили в толуольном растворе, в опытах 6—8 (JCSII) — без растворителя.

^b Исходная суммарная концентрация мономеров.

^c Соотношение объемов мономерных смесей, введенных на второй и первой стадиях.

^d Перед вводом дополнительного количества мономеров систему выдерживали под аргоном 2,5 сут.

Таблица 2

Сополимеризация бутадиена с пипериденом под действием лантанидной катализитической системы
 $[C_4H_6]_0 : [n-C_5H_8]_0 = 70 : 30$; $[trans-C_5H_8]_0 : [cis-C_5H_8]_0 = 65 : 35$; $Al/Ln = 20^a$

Опыт	$[Ln]$, ммоль/л	T°	первая стадия				вторая стадия					
			$[M_{\text{сум}} 1]_0^b$, ммоль/л	Время, ч	Конверсия ^c , %	$[\eta]$, дл/г	$\left(\frac{M_{\text{сум}} 2}{M_{\text{сум}} 1}\right)^D$, %	Время, ч	Общая конверсия ^c , %	$[\eta]$, дл/г	$\left(\frac{M_{\text{сум}} 2}{M_{\text{сум}} 1}\right)^E$, %	
1	0,5	60	1,7	5	89,0	2,33	91	25	4	73,0	2,42	91
2	0,6	60	1,7	4	92,6	2,27	90	50	4	72,6	2,30	90
3	0,6	60	1,7	4	89,0	2,20	90	25 ^e	3	87,0	2,21	90
4	0,4	60	1,7	5	96,0	2,84	91	100	4	83,0	3,06	90
5	0,5	70	1,1	3	95,0	2,20	90	50	3	85,0	2,27	90
6	0,5	70	1,1	3	96,0	2,40	90	90	4	93,0	2,42	89
7	0,4	70	1,1	3	84,0	3,10	91	80 [*]	4	84,0	3,30	90
8	0,3	70	1,1	4	87,0	4,00	92	75	5	82,0	4,30	91

^a В опытах 1—4 (JCI) смесь мономеров вводили в толуольном растворе после окончания первой стадии полимеризации, в опытах 5—8 (JCSII) такой ввод осуществляли без растворителя.

^b Исходная суммарная концентрация мономеров.

^c Конверсию рассчитывали с учетом входления в сополимер лишь *транс*-изомера пиперидена.

^d Рассчитано методом ИК-спектроскопии по полосам 740, 910 и 967 cm^{-1} .

^e Соотношение объемов мономерных смесей, введенных на второй и первой стадиях.

^f На второй стадии дополнительно вводили ТИВА в количестве 10% от первоначального.

^{*} Перед дополнительным вводом сомономеров систему выдерживали под аргоном 2,5 сут.

$M = (2-4) \cdot 10^5$, поскольку требует значительного расхода катализатора. Более предпочтительны в этом отношении системы с регулируемой скоростью передачи цепи, что в случае лантанидных систем может быть достигнуто за счет перехода к повышенным температурам и увеличению мольного соотношения $Al : Ln$ (до величины порядка 20 : 1). Возможность возобновления активности этих катализаторов при повторном вводе мо-

номера, а также свойства вновь образующегося полимера ранее не описаны.

Предварительно проведенные опыты показали, что на глубоких ~95–100% конверсиях при сополимеризации бутадиена с изопреном в сополимер входит не менее 90% введенного изопрена, указывая на близкую активность этих мономеров. По данным работ [5, 7], константы сополимеризации действительно сопоставимы и близки к единице. Напротив, в паре

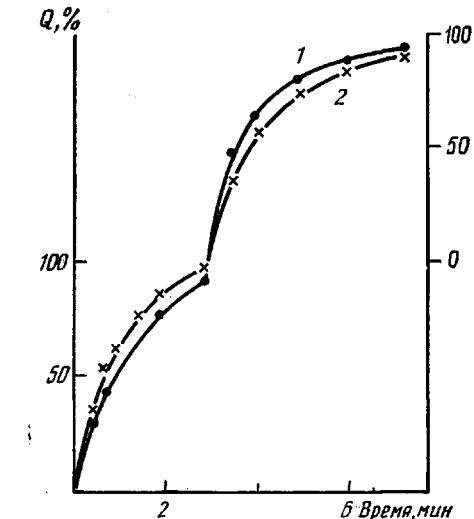


Рис. 1. Кинетика двухстадийной сополимеризации бутадиена с изопреном (1) и пипериленом (2). Условия полимеризации указаны в табл. 1 (опыт 6) и 2 (опыт 6) соответственно. Q – конверсия

бутадиен — пиперилен второй мономер оказался значительно менее активным. Более того, анализ полимеризата методом газожидкостной хроматографии на разных глубинах конверсии показал, что *цис*-изомер пентадиена практически не участвует в сополимеризации, что отмечали и авторы работы [8]. В связи с этим в дальнейшем степень конверсии для этой пары мономеров рассчитывали с учетом содержания только *транс*-пиперилена в исходной смеси.

При соотношениях $Al : Ln = 20$, температурах 60–70° и умеренном расходе лантанидного соединения количественный выход полимерного продукта достигается за несколько часов (табл. 1 и 2). На основе этих данных в дальнейшем проведение процесса с дробным введением смеси мономеров осуществляли следующим образом: вторую порцию смеси сомономеров подавали при конверсии первой порции не ниже 80%. Типичные кинетические кривые двухстадийной сополимеризации продемонстрированы на рис. 1. Конверсию на второй стадии рассчитывали относительно второй порции мономера. Полученные данные показывают, что в обоих случаях сополимеризация возобновляется с достаточно высокой скоростью сразу после ввода дополнительного количества сомономеров. В выбранной системе координат конверсия (%) — время (рис. 1), кинетические кривые первой и второй стадий практически совпадают друг с другом при наложении. Этот факт с учетом первого порядка скорости полимеризации по мономеру [7] свидетельствует о неизменности количества активных центров на обеих стадиях. Практически идентичные результаты получены при длительной (до нескольких суток) выдержке катализитической системы перед вводом второй порции мономеров.

При введении на второй стадии сомономеров в толуольном растворе скорость полимеризации снижается вследствие разбавления системы. Для пары бутадиен — изопрен в этом случае наблюдали повышение ММ (табл. 1, опыты 1–5), хотя в отсутствие заметного разбавления, т. е. при введении мономеров без растворителя, по завершении второй стадии образуется сополимер практически с той же ММ, что и на первой стадии (опы-

ты 6–8). При сополимеризации бутадиена с пипериленом характеристическая вязкость полимерного продукта после второй стадии практически не зависит от того, как вводили вторую порцию сомономеров, с растворителем или без него. Этот факт можно рассматривать как указание на

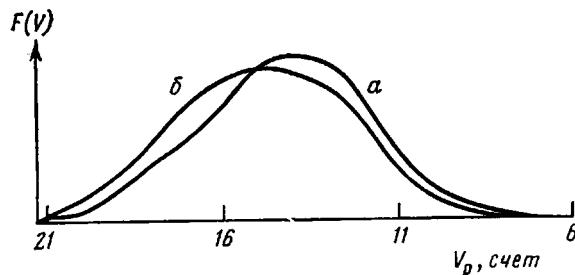


Рис. 2. Гель-хроматограммы сополимеров бутадиена с изопреном, полученных после первой (α) и второй (β) стадий.
Условия процесса соответствуют опыту 4 табл. 1

повышенную активность пиперилена в актах передачи цепи на мономер. Об этом же говорит и пониженное значение $[\eta]$ пипериленового сополимера по сравнению с полученным в схожих условиях изопреновым сополимером (табл. 1, опыт 5 и табл. 2, опыт 4).

Приведенные в табл. 1 и 2 характеристики сополимеров, полученных при двухстадийной сополимеризации, подтверждают также сохранение стереорегулирующих свойств каталитических систем. Очевидно, что в указанных условиях «квазиживущая» [7] полимеризация не происходит.

На рис. 2 приведены гель-хроматограммы образцов сополимера бутадиена с изопреном, полученных после первой и второй стадий полимеризационного процесса, соответствующего опыту 4 табл. 1. После второй стадии ММР полимера несколько уширяется, хотя и остается унимодальным.

Таким образом, полученные результаты в совокупности с литературными данными позволяют сделать следующее заключение о протекании реакций ограничения цепи при полимеризации диенов на лантанидных каталитических системах с использованием триалкильного алюминий-органического катализатора. При пониженных температурах (близких к комнатной) и низких соотношениях Al : Ln системы могут рассматриваться как «квазиживущие» [4, 5, 7], в которых передача и обрыв цепи сведены к минимуму. Увеличение температуры до 60–70° и соотношения Al : Ln до 20 : 1 обеспечивает заметное возрастание вклада реакций передачи цепи, хотя роль процессов обрыва по-прежнему остается несущественной. Концентрация активных центров по окончании полимеризации и даже после дополнительной выдержки в течение нескольких суток сохраняется практически неизменной, обеспечивая возможность возобновления полимеризационного процесса при повторном добавлении мономеров. При этом в отличие от применяемых для синтеза низкомолекулярных полидиенов никелевой и хромовой каталитических систем [1, 2] для обеспечения на второй стадии той же активности, что и на первой, не требуется дополнительного количества АОС, что, видимо, свидетельствует об отсутствии расхода последнего и ставит под сомнение вывод о передаче цепи на алюминийалкил, сделанный в работе [7]. В то же время для всех этих систем на основе различных переходных металлов (Ni, Cr, Ln) характерно отсутствие обратимой гибели активных центров в ходе полимеризационного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- Аксенов В. И., Аносов В. И., Золотарев В. Л., Зaborистов В. Н., Мурачев В. Б., Шашкина Е. Ф., Праведников А. Н. // Пром-сть СК. 1983. № 6. С. 7.
- Аксенов В. И., Аносов В. И., Мурачев В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 883.

3. Мурачев В. Б., Аксенов В. И., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 474.
4. Hsieh H. L., Yeh G. H. C. // Industr. and Engng Chem. Prod. Res. and Developm. 1986. V. 25. № 3. P. 456.
5. Chen T., Ouyan C., Wang F., Hu C., Yu F., Chien P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
6. Васыщак М. О. М., 1983. 10 с.—Деп. в ЦНИИТЭнефтехим 14.03.83, № 27.
7. Hsieh H. L., Yeh G. H. C. // Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 1. P. 117.
8. Монахов Ю. Б., Марина Н. Г., Дувакина Н. Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 3. С. 617.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова
Ефремовский завод синтетического
каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
23.VI.1987

УДК 541.64 : 542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2,4-ГЕКСАДИИН-1,6-ДИОЛА В ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ

Орленко А. П., Синевич Е. А., Козлова Н. В.,
Телешов Э. Н., Герасимов Г. Н.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию твердофазной полимеризации диацетиленов, приводящей к образованию ценных по своим свойствам кристаллических полимеров с сопряженными связями. Реакционная способность мономерных кристаллов сильно зависит от условий их формирования [1], причем для полимеризации существенные не только кристаллическая структура, но также количество и характер дефектов структуры, размер кристаллов.

Следует иметь в виду, что при полимеризации мономерного кристалла возникают специфические напряжения в решетке, влияющие на скорость роста и конфигурацию цепей [2]. Энергия напряжений и время жизни напряженных конфигураций определяются механическими свойствами полимеризующейся твердой системы, что открывает определенные возможности для управления полимеризацией диацетиленов.

С целью выяснения связи между физико-механическими свойствами диацетиленовых кристаллов и процессом их полимеризации были начаты исследования полимеризации таких кристаллов, выращенных в полимерных матрицах разного типа. Такая полимеризация представляет не только теоретический, но и практический интерес как способ получения композиционных материалов, содержащих полидиацетилены.

В данной работе изложены результаты исследований полимеризации кристаллов 2,4-гексадиин-1,6-диола (ГДД) в матрице изотактического ПП. Внедрение мономера в ПП проводили путем одноосного растяжения ПП в растворе ГДД в адсорбционно-активной среде. При вытяжке в таких средах в ПП образуется специфическая микропористая структура. Она включает ориентированные вдоль оси вытяжки микрофибриллы, окруженные взаимосвязанными микропустотами размером ~10 нм [3], заполненными раствором. При последующем испарении растворителя ГДД кристаллизуется непосредственно в микропорах, а это оказывает сильное влияние на ориентацию растущих кристаллов [4].