

**ОЦЕНКА ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕР  
И СТЕПЕНИ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГОМОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЕВЫХ ИНИЦИАТОРОВ**

Басова Р. В., Литвиненко Г. И., Арест-Якубович А. А.

В связи с задачей синтеза натрий-бутадиенового каучука — аналога Лебедевского каучука СКБ — методом полимеризации в растворе возникает необходимость более детального изучения строения образующихся при этом полимеров, в частности степени их разветвленности, на возможность которой указано ранее [1, 2]. Ввиду отсутствия в литературе прямых экспериментальных данных в настоящей работе поставлена задача определить интенсивность передачи цепи на полимер кинетическим методом (по отношению скорости металлизации вещества, моделирующего полимерную цепь, к скорости роста цепи) и на основе проведенного ранее [3] теоретического рассмотрения оценить степень и характер разветвленности полимеров бутадиена, образующихся при гомогенной полимеризации с натриевыми инициаторами в малополярных средах.

В качестве модельного объекта был выбран циклический тример бутадиена — 1,5,9-циклогодекатриен (ЦДТ), производство фирмы «Хюльс», смесь *цис*-*транс*-*транс* и *транс*-*транс*-*транс*-изомеров). ЦДТ очищали последовательной обработкой гидридом кальция, металлическим натрием (в присутствии иксантона) и бутиллитием и хранили в вакууме. Методика очистки остальных веществ, а также синтеза инициаторов, проведения опытов и измерения ММР описаны ранее [2, 4].

Молекулярно-массовые характеристики полимеров бутадиена, полученных в среде ЦДТ с некоторыми типичными натриевыми инициаторами, представляющими наибольший практический интерес, и значения относительной константы передачи цепи на ЦДТ ( $k_t/k_p$ ,  $k_t$  — константа скорости передачи цепи,  $k_p$  — константа скорости роста) приведены в табл. 1. Отношение  $k_t/k_p$  рассчитывали по отклонению экспериментально найденной среднечисленной степени полимеризации  $P_n$  при 100%-ной конверсии мономера от расчетного значения  $\beta$  по уравнению Нанда [5]

$$-\alpha \ln \alpha = \frac{\beta - P_n}{\beta P_n},$$

где  $\alpha = k_t^{1/3} [\text{ЦДТ}] / k_p [M]_0$ ,  $[M]_0$  — концентрация ЦДТ в расчете на 1 мономерное звено,  $[M]_0$  — начальная концентрация мономера,  $\beta = [M]_0 / [N]$  — отношение концентрации мономера к концентрации активных центров. Наличие (одновременно с передачей цепи на ЦДТ) передачи через собственно полибутадиеновую цепь не влияет на величину отношения  $k_t/k_p$ , поскольку последняя реакция не меняет величину  $P_n$  [3].

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что в целом передача цепи на ЦДТ, а, следовательно, и на полибутадиеновую цепь, подчиняется тем

*Таблица I*  
**Полимеризация бутадиена в среде ЦДТ под действием натриевых инициаторов при 30°**

Опыт, №	Инициатор	Добавка донора, (об. %)	$[C] * 10^3$ , г-экв/л	$[M]_0$	$\frac{1}{3}[\text{ЦДТ}]$	$P_n \cdot 10^{-3}$	$P_n/P_n$	$(k_t/k_p) \cdot 10^3$
				моль/л				
1	1,1-ТФПН **	нет	0,61	4,2	9,1	2,5	4,7	1,6
2	То же	ТГФ (40)	0,65	2,0	6,5	29,8	1,5	0,02
3	НОК ***	ДМД **** (10)	1,25	3,8	8,9	7,3	6,9	0,34

\* Концентрация натриевого соединения.

\*\* 1,1,3 — Трифенилпропилнатрий [4].

\*\*\* Натрий-алюминиевый инициатор (динатрий- $\alpha$ -метилстирол-дизобутилалюминийгидрид, 1 : 1 [4]).

\*\*\*\* 4,4-Диметилдиоксан-1,3.

же общим закономерностям, которые были ранее установлены для передачи на толуол [2, 4]. В углеводородной среде интенсивность передачи цепи на полибутадиеновые звенья весьма высока (хотя и уступает передаче на толуол, для которого  $k_t/k_p=2,5 \cdot 10^{-2}$  [4]). Это соответствует известным представлениям о высокой подвижности протонов, находящихся в аллильном положении к двойной связи. Полученные для углеводородной среды значения  $k_t/k_p$  близки к ранее найденным (в присутствии малых количеств ТГФ) для передачи на  $\alpha$ -олефины [6], а также к оценкам, сделанным в работе [3] на основании анализа формы ММР. Введение комплексообразователей — ТГФ или алюминийалкилов, подавляющее передачу цепи на толуол [2, 4], подавляет и ее передачу на полимер.

Используя полученные результаты, можно с помощью выведенных в работе [3] соотношений оценить вероятное строение и некоторые гидродинамические характеристики полимеров, образующихся с описанными в табл. 1 инициирующими системами. Результаты такой оценки приведены в табл. 2. Для каждого из инициаторов рассмотрены два типа процессов — в инертной среде (т. е. в алифатических углеводородах или в их смесях с ТГФ), где протекает только передача на полимер, и в наиболее распространном промышленном растворителе — толуоле, где одновременно протекает и передача на растворитель (для опыта 1 табл. 1 полимеризацию в толуоле не рассматривали, поскольку в нем образуются только низшие олигомеры [2], для которых понятие разветвленности теряет смысл). Интенсивность передачи цепи на полимер и растворитель характеризовали, в соответствии с работой [3], параметрами  $\gamma=\alpha\beta$  и  $\mu=c_n\beta$  ( $c_n=k_n/k_p$ ,  $k_n$  — константа скорости передачи цепи на полимер). Полное среднее число разветвлений (включая короткие ветви вплоть до одного мономерного звена) на 1 макромолекулу при 100%-ной конверсии мономера, как показано в работе [3], определяется выражением

$$\rho_{\text{п}} = -\mu(1 + \ln c_n)/(1 - \gamma \ln \alpha)$$

Остальные величины рассчитаны с помощью функции  $w_0$ , выражающей относительную массовую долю мономерных звеньев, входящих в основную цепь;  $w_0=W_0/W$ , где  $W_0$  и  $W$  соответственно масса полимера в основных цепях и общая масса полимера. Значения  $w_0$  в отсутствие передачи цепи на растворитель рассчитаны в работе [3]. При одновременном протекании передачи цепи на растворитель значения  $w_0$  будут выше, поскольку

**Таблица 2**  
**Теоретическая оценка строения и гидродинамических параметров полимеров бутадиена**

Инициатор по табл. 1	Тип растворителя	Интенсивность передачи цепи		Ожидаемое строение полимера				Степень отклонения гидродинамических параметров от параметров линейного полимера	
		$\mu$	$\gamma$	$w_0$	$\rho_{\text{п}}$	$P_{n0}$	$P_{n6}$	$g$	$G$
1	Инертный	3,20	0	0,52	17,0	1040	57	0,56	0,56
2	Инертный	0,04	0	0,98	0,4	1960	100	0,98	0,97
	Толуол	0,04	0,36	0,98	0,1	480	96	0,98	0,97
3	Инертный	0,68	0	0,77	4,8	1540	96	0,80	0,75
	Толуол	0,68	0,60	0,85	0,8	280	53	0,94	0,92

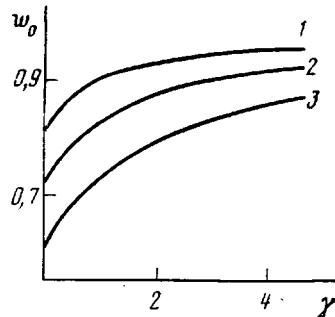
*Примечание.* Полимеры получены под действием приведенных в табл. 1 инициаторов при 100%-ной конверсии мономера. Принято  $\beta=2 \cdot 10^3$ , значения  $\gamma$  для передачи цепи на толуол взяты по данным работ [2, 4].

часть активных центров из боковых ветвей, переходя на растворитель, будет давать начало основным цепям «вторичного» полимера. В этом случае  $w_0$  можно определить при решении системы уравнений

$$\frac{dW_0}{dt} = k_p [M] [N_0]$$

$$\frac{d[N_0]}{dt} = k_t [T][N_0] - k_{\pi} ([M]_0 - [M]) [N_0],$$

где  $[T]$  и  $[N_0]$  — концентрации растворителя и активных центров на основных цепях,  $[N_0] = [N] - [N_0]$ . Решение этой системы приводит к зависимости  $w_0$  от конверсии мономера  $u \equiv 1 - [M]/[M]_0$



$$w_0 = 1 - \frac{1}{u} \int_0^u e^{\mu x} (1-x)^{\mu+\gamma} dx \int_0^x \frac{\mu z e^{-\mu z}}{(1-z)^{\mu+\gamma+1}} dz$$

График зависимости  $w_0$  от  $\gamma$  при  $u=1$  приведен на рисунке.

Характер строения образующихся полимеров может быть определен на основании следующих очевидных соотношений. Средненесущая длина основной цепи  $P_{on} = w_0 \beta$  или  $P_{on} = P_n w_0$  (соответственно в отсутствие или при наличии передачи цепи на растворитель); средняя длина боковых ветвей для тех же случаев  $P_{bn} = \frac{\beta(1-w_0)}{\rho_{\pi}}$  или  $P_{bn} = \frac{P_n(1-w_0)}{\rho_{\pi}}$ .

Доля мономерных звеньев, входящих в основную цепь, при одновременном протекании реакций передачи цепи на растворитель и полимер:  $\mu=0,5$  (1); 1,0 (2) и 2,0 (3)

Поскольку в большинстве экспериментальных методов исследования строения макромолекул используют разбавленные растворы полимеров, представляется интерес оценить возможное влияние разветвленности рассматриваемых полимеров на их гидродинамические свойства. Как следует из теории [7], отношение невозмущенных среднеквадратичных радиусов  $\langle s^2 \rangle$  разветвленного и линейного полимеров для наиболее близкого к рассматриваемому случая (ветви разных размеров статистически распределены между макромолекулами) определяется соотношением

$$g \equiv \frac{\langle s^2 \rangle_{\text{разв}}}{\langle s^2 \rangle_{\text{лин}}} = w_s^2 + \frac{3(1-w_0)^2}{\rho_{\pi}} + \frac{(1-w_0)^3}{\rho_{\pi}^2},$$

а отношение значений их характеристической вязкости — соотношением [8]

$$G \equiv \frac{[\eta]_{\text{разв}}}{[\eta]_{\text{лин}}} = g^{w_0+0,5}$$

Результаты проведенных расчетов, как видно из табл. 2, показывают, что только в случае полимеров, полученных с натриевыми инициаторами в инертных углеводородах (табл. 1, опыт 1), можно ожидать заметного отклонения их гидродинамических характеристик от характеристик линейных макромолекул. При применении других инициаторов или растворителей из числа исследованных размеры клубка макромолекул и их гидродинамические свойства будут не очень сильно отличаться от таковых для линейных полимеров. Это подтверждает сделанный в работе [3] общий вывод о том, что при одновременном протекании процессов передачи цепи на растворитель и полимер относительное влияние второго процесса на

молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера будет невелико. Добавим, что согласно экспериментальным исследованиям модельных гребнеобразных полимеров [7], реально наблюдаемые различия в характеристической вязкости и других гидродинамических характеристиках разветвленных и линейных макромолекул оказываются меньше теоретически рассчитанных.

Слабая зависимость гидродинамических характеристик полимеров от передачи цепи на полимер (при той ее интенсивности, которую можно ожидать в реальных полимеризационных системах), безусловно, один из факторов, объясняющих отсутствие прямых экспериментальных наблюдений о разветвленности полимеров, образующихся при гомогенной анионной полимеризации. Другим фактором является то обстоятельство, что до последнего времени наиболее интенсивно изучали полимеры, полученные с литиевыми инициаторами, для которых процессы передачи цепи представлены в очень малой степени.

В то же время необходимо подчеркнуть, что все сказанное относится только к растворам полимеров. На поведение невулканизированных эластомеров в массе разветвленность даже в таких пределах может оказывать достаточно заметное влияние (подобно тому, как различия в свойствах ПЭВП и ПЭНП в конечном счете связаны с разной степенью их разветвленности), которое необходимо учитывать при освоении производства растворных натрий-бутадиеновых каучуков. К сожалению, современное состояние теории не позволяет количественно оценить степень подобного влияния при найденной степени разветвленности; исследования в этом направлении принесли бы несомненную пользу для дальнейшего развития промышленных процессов анионной полимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Самоцветов А. Р., Кирчевская И. Ю., Шалганова В. Г., Семенова Н. М., Хитрова Р. А., Прокурина Н. П., Корбанова З. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 89.
2. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмиников А. Л., Кристальный Э. В., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 636.
3. Литвиненко Г. И., Арест-Якубович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1218.
4. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмиников А. Л., Кристальный Э. В., Махортов А. Н., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В., Соколова А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2428.
5. Nanda V. S., Jain S. C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 12. P. 1605.
6. Лившиц И. А., Подольный Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 12. С. 2655.
7. Roovers J. // Polymer. 1979. V. 20. № 7. P. 843.
8. Berry G. C., Casassa E. F. // Macromolec. Revs. 1970. V. 4. P. 1.

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
19.X.1987

УДК 541.64:537.246

#### ЗАРЯДОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Григоров Л. Н., Андреев В. М.

Для объяснения аномалий проводимости сверхтонких ( $\sim 0,1$  мкм) пленок ПП [1, 2] авторы цитируемых работ постулировали возникновение в полимере особых областей большого размера ( $\sim 40$  нм), обладающих проводимостью металлического типа. Ниже будет показано, что образование таких областей — следствие зарядовой неустойчивости, которая должна