

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. В. Г. Козлов, Н. Н. Сигаева, Ю. Б. Монаков,
 В. П. Володина, И. Г. Савельева, Н. А. Корогодова,
 Э. С. Филатова

**ДЛИНОЦЕПНАЯ РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ «ЛАНТАНОИДНОГО»
 1,4-*цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА И УСЛОВИЯ
 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Проведено исследование разветвленности 1,4-*цис*-полибутадиенов, полученных на лантаноидсодержащей каталитической системе. Определены $[\eta]$, ММ, ММР образцов, синтезированных при различных условиях и обладающих широкой полидисперсностью, и фракций данных образцов с узким ММР. Установлено, что в зависимости от условий синтеза на лантаноидсодержащих каталитических системах могут быть получены образцы полибутадиена как линейного, так и разветвленного строения. Изменение соотношения Al и Nd практически не сказывается на разветвленности, в то время как повышение температуры полимеризации приводит к появлению длиноцепной разветвленности.

Катализитические системы на основе комплексных соединений галогенидов лантаноидов имеют ряд важных преимуществ перед традиционными катализаторами на основе *d*-элементов [1, 2]. Лантаноидные катализаторы позволяют получать полибутадиен с содержанием 1,4-*цис*-звеньев до 98%, при этом полимеры не содержат олигомерных продуктов и гель-фракция практически отсутствует. Катализатор сохраняет высокую активность при изменении в широких пределах соотношения компонентов; возможно использование как индивидуальных лантаноидов, так и их смесей. В качестве сокатализатора могут быть применены алюминийорганические соединения различного строения. Варьирование условий полимеризации и природы компонентов каталитической системы позволяет регулировать средние ММ и вид ММР [3, 4]. Проведенные исследования полимеризации диенов на лантаноидных системах и свойств образующихся полидиенов позволили установить основные закономерности изменения кинетических параметров и молекулярных характеристик полимеров и обосновать механизм процесса. Тем не менее одна из важнейших молекулярных характеристик — параметр разветвленности макромолекул для полидиенов, полученных на лантаноидных катализаторах, в литературе рассмотрена не была.

Знание параметров ветвленности и способов их регулирования позволяет влиять на свойства получаемых каучуков и уточнить модельную схему механизма процесса.

Цель настоящей работы — исследование влияния условий полимеризации бутадиена в присутствии двухкомпонентных лантаноидных катализитических систем на параметры длиноцепной разветвленности макромолекул 1,4-*цис*-полибутадиена (ПБ).

Полибутадиены получены на лантаноидсодержащей каталитической системе [5] при варьировании температуры полимеризации, концентрации и природы алюминийорганического соединения (АОС).

Для оценки ветвленности использовали как традиционный метод определения гидродинамических параметров и ММ фракций с узким ММР [6], так и метод совмещения графического фракционирования распределений по константам седimentации S_0 и элюционным объемам V_e [7].

Фракционирование проводили методом дробного осаждения при $25 \pm 0,1^\circ$ из растворов толуола в этиловый спирт.

Таблица 1

Условия получения и характеристики образцов ПБ

Образец, №	Условия синтеза			$[\eta]$ (хлороформ), дл/г	$\frac{1}{M_p}$	ГПХ			Содержание звеньев, %		
	$T_{\text{пп}}^0$	Al : Nd	AOC			$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	1,4-цик	1,4-транс	1,2-
1	25	30	ТИБА	6,10	540	720	60	12,0	94,4	5,0	0,6
2	25	60	"	3,25	180	540	30	18,0	94,4	5,0	0,6
3	25	100	"	2,85	140	290	16	18,0	92,8	6,4	0,8
4	60	30	"	3,10	160	590	36	16,3	89,7	9,6	0,7
5	80	30	"	3,00	150	420	17	25,0	88,2	10,6	1,2
6	25	30	ДИБАГ	-	-	250	5,5	47,0	91,3	7,2	1,5

Константы седиментации определяли на ультрацентрифуге МОМ-3180 при $25 \pm 1,0^\circ$ в смеси гексан : гептан (1 : 1).

Характеристические вязкости ($[\eta]$, дл/г) измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при $25 \pm 0,1^\circ$ в хлороформе и толуоле.

Хроматографию осуществляли на жидкостном хроматографе, оснащенном стирагелевыми колонками фирмы «Waters» с размерами пор $3 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^6 \text{ \AA}$, растворитель – хлороформ, температура $25 \pm 1^\circ$.

Расчет числа узлов ветвлений m и эффективной молекулярной массы $M_{\text{эф}}$ проводили согласно методике, описанной в работе [8].

Исследования молекулярной неоднородности ПБ, полученного на лантаноидсодержащих каталитических системах, позволили установить, что основным агентом передачи цепи является алюминийорганический компонент системы. При этом содержание АОС существенно влияет не только на общий уровень ММ, но и на вид кривых ММР. Кроме того, ММР полигутадиена в значительной степени определяется и природой АОС. Так, если в случае триизобутилалюминия (ТИБА) вид ММР носит мономодальный характер, \bar{M}_w составляет $\sim 10^6$, а полидисперсность \bar{M}_w / \bar{M}_n колеблется от 4 до 10, то при использовании дизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ) распределение имеет ярко выраженный бимодальный характер [9]. Кроме того, при конверсии мономера $>50\%$ в последнем случае наблюдается появление гель-фракции. Содержание и степень набухания гель-фракции определяются температурой полимеризации [10].

Описанные изменения молекулярной неоднородности ПБ, возможно, связаны с образованием ветвленных макромолекул. В связи с этим были проведены исследования образцов, полученных при различном содержании АОС в лантаноидной каталитической системе, при варьировании температуры и природы АОС.

В табл. 1 представлены условия получения, основные молекулярные характеристики, $[\eta]$, а также микроструктура исходных образцов полигутадиена.

Как и следовало ожидать, увеличение содержания АОС (соотношения Al : Nd) и повышение температуры полимеризации приводят к заметному снижению молекулярных масс, что отмечается и вискозиметрическими измерениями и хроматографическим анализом, а также к заметному расширению ММР. Но наибольшее уширение ММР вызывает замена триизобутилалюминия на дизобутилалюминийгидрид.

Для всех представленных в табл. 1 образцов ПБ были получены распределения по константам седиментации и элюционным объемам и проведено их фракционирование.

Гидродинамические и молекулярные характеристики фракций образцов 1 и 3 представлены в табл. 2. Видно, что имеется хорошее совпадение значений ММ, оцененных с помощью методов ГПХ и седиментации. Фракции одного и того же образца ПБ практически идентичны по микроструктуре. Аналогичные результаты были получены и для фракций образцов 2 и 4–6.

На рис. 1 приведены зависимости между $\lg S_0$ и V_e для фракций исследуемых образцов. Для образцов 1–3, полученных при различном содержании ТИБА в системе, зависимость носит линейный характер. Это

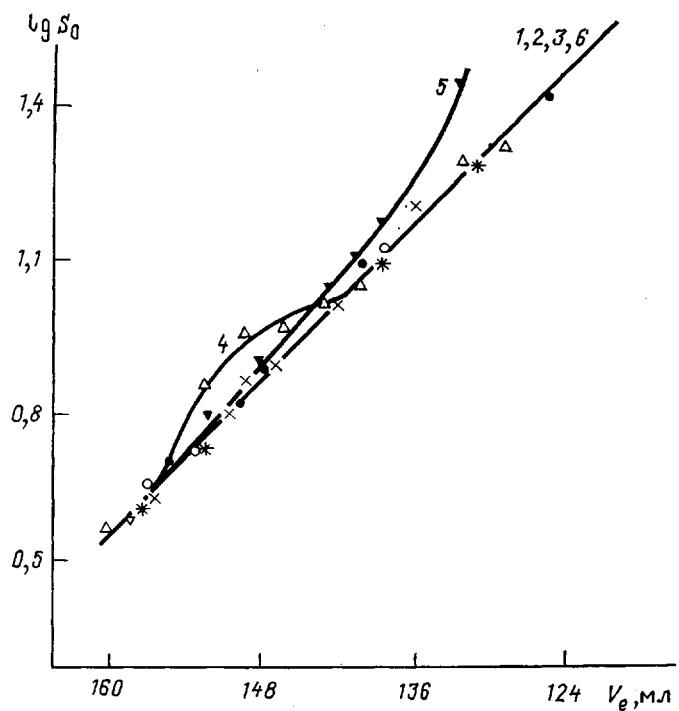


Рис. 1. Зависимость $\lg S_0$ от элюционного объема V_e фракций образцов ПБ. Здесь и на рис. 2, 3 номера кривых соответствуют номерам образцов ПБ в табл. 1

свидетельствует о том, что изменение концентрации АОС при постоянном содержании лантаноидной компоненты в системе даже в столь широких пределах не приводит к появлению длинноцепной разветвленности ПБ. Замена ТИБА на ДИБАГ также не вызывает отклонений от линейного характера зависимости $\lg S_0$ от V_e . Следовательно, несмотря на то что

Таблица 2
Свойства фракций образцов 1 и 3

Фрак- ция, №	[η], дл/г		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	ГПХ				$\bar{M}_s \cdot 10^{-3}$	Содержание звеньев, %		
	толуол	хлоро- форм		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_{\text{пик}}^* \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n		1,4- цик	1,4- транс	1,2-
Образец 1											
1	8,8	9,5	1170	1130	225	900	5,0	970	94,4	5,0	0,6
2	—	—	—	700	180	—	3,9	—	—	—	—
3	4,1	5,4	430	465	210	340	2,2	550	93,6	5,6	0,8
4	3,7	4,1	270	400	120	—	3,3	—	—	—	—
5	2,5	3,1	160	280	100	120	2,8	280	93,4	5,9	0,7
6	1,8	2,6	120	165	105	140	1,6	200	—	—	—
7	1,2	1,4	40	50	30	40	1,5	75	93,4	5,7	0,9
8	—	—	—	45	30	35	1,5	60	—	—	—
9	—	0,8	16,5	20	15	15	1,3	30	—	—	—
Образец 3											
1	7,5	8,8	1020	810	230	390	3,5	—	94,4	4,5	1,1
2	—	—	—	280	155	210	1,8	355	—	—	—
3	1,17	1,49	45	75	30	35	2,5	70	92,3	6,7	1,0
4	0,46	0,58	8,6	60	24	25	3,5	—	—	—	—
5	—	0,92	19	23	19,5	22	1,2	40	88,8	10,2	1,0
6	0,49	0,53	7	14	13,6	13	1,0	20	88,4	10,7	0,9
7	0,35	0,42	5	10	9	10	1,0	12	85,6	13,2	1,2

* $\bar{M}_{\text{пик}}$ — ММ, соответствующие максимуму ММР.

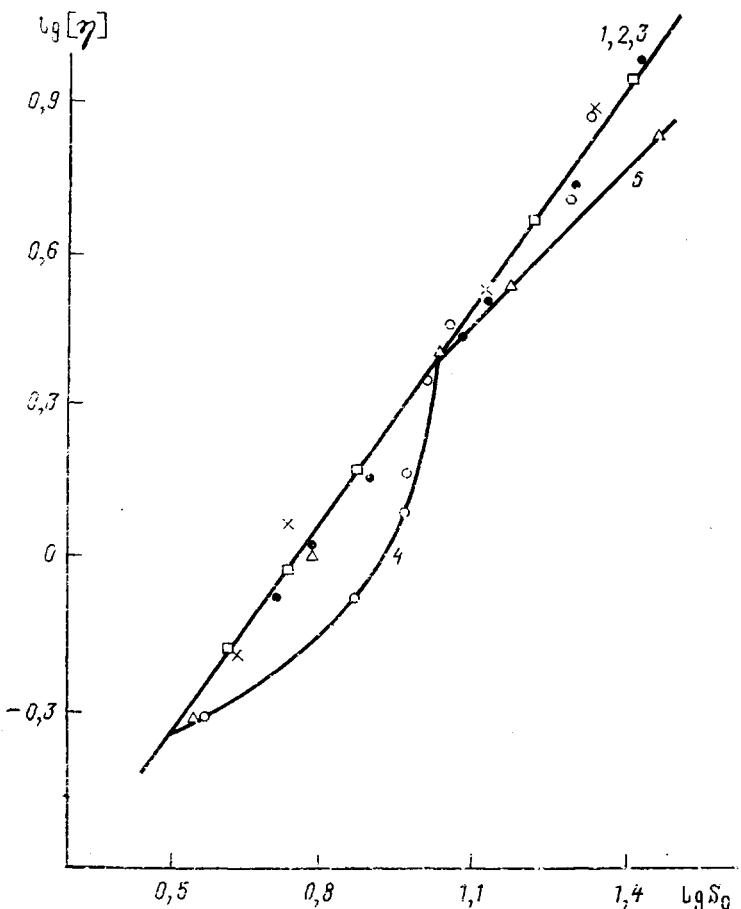


Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta]$ в толуоле от $\lg S_0$ для фракций образцов ПБ

ДИБАГ является более активным агентом передачи цепи, чем ТИБА, и ММР образцов ПБ, полученных с использованием в лантаноидной катализитической системе ДИБАГ, имеет бимодальный характер, макромолекулы ПБ не имеют длинноцепной разветвленности.

Отклонение от линейной зависимости $\lg S_0$ от V_e наблюдается для образца 4, полученного в условиях повышенной температуры. Это отклонение связано с появлением длинноцепных разветвлений макромолекул. Отметим, что появление ветвленности в данном случае имеет место не в области высоких ММ, где наиболее вероятно его ожидание, а при умеренных значениях молекулярных характеристик, в то время как для конечных фракций зависимость имеет линейный вид и разветвленность при $M > 4 \cdot 10^5$ уже отсутствует. Еще большее повышение температуры полимеризации (образец 5) приводит к изменению характера зависимости $\lg S_0$ от V_e . При $T_n = 80^\circ$ полибутадиен характеризуется наличием длинноцепной ветвленности уже в области высоких ММ, причем отклонение от линейной зависимости тем больше, чем выше ММ фракции, что свидетельствует об увеличении степени ветвленности макромолекул.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными рис. 2. Видно, что зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg S_0$ для образцов 1–3 и 6 также линейна, а для образцов 4 и 5 имеет место отклонение от линейной зависимости приблизительно в тех же областях изменения ММ, что и по данным рис. 1.

На рис. 3 представлены результаты графического фракционирования кривых распределения по константам седиментации и элюционным объемам. Так же как и для фракций, наблюдается линейная зависимость между $\lg S_0$ и V_e для образцов 1–3 и 6 и отклонение от линейности для образцов 4 и 5, свидетельствующее о наличии в последних длинноцепной

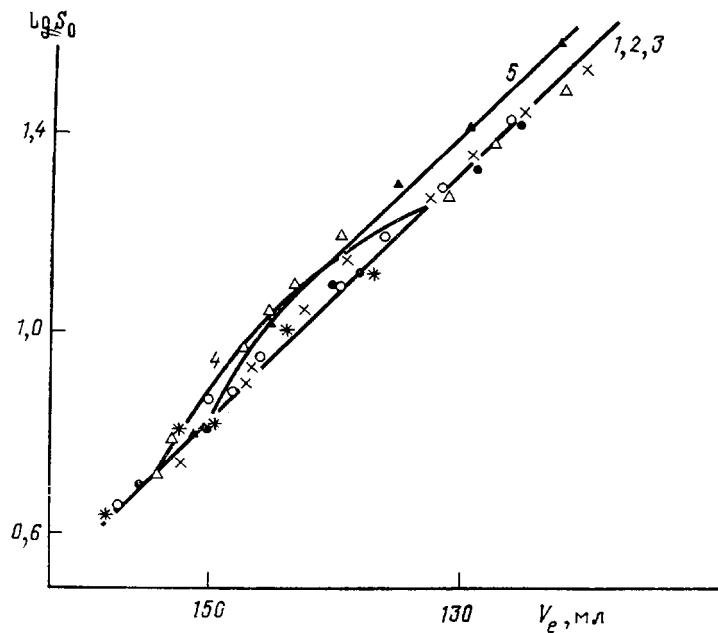


Рис. 3. Зависимость $\lg S_0$ от V_e для нефракционированных образцов ПБ

разветвленности. Это совпадение результатов, полученных независимыми способами, говорит о высокой достоверности экспериментальных данных.

Существенной характеристикой разветвленных полидисперсных полимеров является зависимость числа узлов длиноцепных ветвлений от ММ. Для образцов 4 и 5, у которых имелись отклонения от линейного характера зависимости $\lg S_0$ от V_e и $\lg [\eta]$ от $\lg S_0$, рассчитаны значения фактора разветвленности $G = [\eta]_p / [\eta]_l$ ($[\eta]_p$ и $[\eta]_l$ — вязкости разветвленного и линейного полимеров одной и той же ММ), числа узлов ветвлений m и значения ММ разветвленных макроцепей. Полученные результаты представлены в табл. 3. Видно, что значения G изменяются от 0,89 до 0,56, при этом диапазон изменения ММ от $5 \cdot 10^4$ до $10 \cdot 10^4$ для образца 4 и от $7,5 \cdot 10^4$ до $70 \cdot 10^4$ для образца 5. Величина m также зависит от ММ, причем если для образца 5 число цепей растет с увеличением ММ, то для образца 4 число разветвлений максимально при $M_w = 8 \cdot 10^4$ и понижается как с уменьшением, так и с увеличением ММ полибутадиена.

Как было показано, для ПБ, полученных с использованием катализитических систем на основе d -элементов, возникновение разветвленности связано со вторичными реакциями, обусловленными переносом активного

Таблица 3

Параметр разветвленности G , число узлов ветвлений m и ММ фракций образцов 4 и 5 с учетом поправки на разветвленность

Фракция, №	$[\eta]_l$, дл/г	$[\eta]_p$, дл/г	$G = [\eta]_p / [\eta]_l$	m	$M_w \cdot 10^{-3}$
Образец 4					
5	2,24	2,20	0,98	—	—
6	2,09	1,47	0,70	3	97
7	2,00	1,25	0,62	7	80
8	1,41	0,83	0,59	5	52
9	0,30	0,30	0	—	—
Образец 5					
2	10,00	6,8	0,68	15	700
3	3,98	3,5	0,87	5	270
4	2,57	2,50	0,97	3	150
7	1,15	1,02	0,89	3	76,5

центра на полимерную цепь [11]. Эти реакции носят статистический характер и приводят к появлению в макромолекулах три- и тетрафункциональных узлов ветвления. С повышением температуры полимеризации наблюдались возникновение и рост ветвленности вследствие того, что энергия активации и температурный коэффициент константы скорости роста вторичных реакций больше, чем для реакций роста полимерной цепи. Роль вторичных реакций также возрастает с повышением конверсии мономера; это связано с увеличением вероятности образования активного центра на полимерной цепи [12].

Вероятно, в случае полимеризации бутадиена на лантаноидных катализитических системах причины появления ветвленности в макромолекулах аналогичны. Однако при умеренных температурах (25°) даже при глубоких конверсиях, видимо, вероятность передачи цепи на полимер для этих катализаторов очень мала, и вследствие этого длинноцепные ветвления отсутствуют.

Повышение температуры полимеризации скорее всего увеличивает вероятность передачи цепи на полимерную цепь, что и приводит в свою очередь к появлению разветвленных макромолекул. Особенность катализитических систем на основе $4f$ -элементов заключается в том, что в процессе полимеризации участвует одновременно несколько активных центров различной реакционной способности, т. е. имеется распределение по реакционной способности активных центров или распределение по вероятности обрыва цепи. Исходя из этого, можно предположить, что каждый тип центров имеет свои температурные коэффициенты и свои энергии активации как для реакции роста полимерной цепи, так и для вторичных реакций, и в частности реакций передачи цепи на полимер. Это, вероятно, приводит к изменению вида ММР с температурой и является причиной столь широкого ММР. Кроме того, участие в процессе полимеризации активных центров различной реакционной способности может объяснить возникновение ветвленности у образца 4 в области средних значений ММ. Видимо, для центров, ответственных за образование ПБ с данной ММ, вероятность передачи цепи на полимер наиболее высока. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению доли реакции передачи цепи на полимер уже на других активных центрах.

Таким образом, установлено, что изменение соотношения Al : Nd и замена ТИБА на ДИБАГ в катализитической системе не вызывают отклонения от линейного строения макромолекул ПБ, в то же время повышение температуры полимеризации приводит к появлению длинноцепной разветвленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jang Sihua, Hu Singyu, Feng Shufen, Pan Engly, Xie Demin, Zhong Choggi, Ougang Jun // Sci. Sinica. 1980. V. 23. № 6. P. 734.
2. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Савельева И. Г., Жибер Л. Е., Козлов В. Г., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 6. С. 1431.
3. Козлов В. Г., Будтов В. П., Нефедьев К. В., Монаков Ю. Б., Толстиков Г. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 411.
4. Козлов В. Г., Нефедьев К. Б., Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Кучин А. В., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 652.
5. Муринов Ю. И., Монаков Ю. Б., Шамаева З. Г., Марина Н. Г., Колосницаин В. С., Никитин Ю. Е., Рафиков С. Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 12. С. 2790.
6. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. // Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.
7. Tung L. H. // J. Polymer Sci. A-2. 1974. V. 9. P. 759.
8. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Беляев В. М., Сульженко Л. Л. // Пласт. массы. 1975. № 2. С. 36.
9. Kozlov V. G., Marina N. G., Savelieva I. G., Monakov Yu. B., Murinov Yu. I., Tolstikov G. A. // Inorgan. chim. acta. 1988. V. 154. № 2. P. 239.
10. Шамаева З. Г., Козлов В. Г., Жибер Л. Е., Савельева И. Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров». Звенигород, 1988. С. 68
11. Недойнова Л. А., Гречановский В. А., Поддубный И. Я., Авдеева Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 183.
12. Поддубный И. Я. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1974. Т. 19. № 16. С. 91.

V. G. Kozlov, N. N. Sigaeva, Yu. B. Monakov, V. P. Volodina,
I. G. Savel'eva, N. A. Korogodova, E. S. Filatova

**LONG-CHAIN BRANCHING OF «LANTHANIDE»
1,4-*cis*-POLYBUTADIENE AND CONDITIONS
OF POLYMERIZATION**

S u m m a r y

Branching of 1,4-*cis*-polybutadienes obtained on the lanthanide-containing catalytic system has been studied. $[\eta]$, MM and MMD of samples synthesized in various conditions and having wide MMD and of their fractions of the narrow MMD have been determined. In various conditions the lanthanide-containing catalysts permit to obtain both linear and branched polybutadiene samples. The change of the Al:Nd ratio practically does not affect the branching, while an increase of the polymerization temperature results in appearance of the long-chain branchings.