

УДК 541(24+64):547.315.3

О ПРИЧИНАХ БИМОДАЛЬНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИЛИТИЕВЫХ ИНИЦИATOROV

© 1996 г. Я. И. Эстрин

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 11.05.95 г.

Показано, что основной причиной бимодальности ММР полимеров, получаемых в углеводородной среде под действием дилитиевых инициаторов, является нерастворимость бифункциональных "живых" полимеров, приводящая к гетерогенности реакционной смеси. В ходе процесса образуются две реакционные зоны: раствор с низкой концентрацией "живых" цепей (преимущественно монофункциональных) и осадок, представляющий собой сшитую за счет межмолекулярной ассоциации бифункциональных макромолекул пространственную структуру, в малом объеме которой содержится основная доля "живых" цепей. В результате такого разделения темпы роста ММ в растворе и в осадке резко отличаются, что и приводит к бимодальности ММР. По термодинамическим соображениям не может быть признано корректным общепринятое объяснение бимодальности как следствия образования внутримолекулярных циклических ассоциатов бифункциональных "живых" макромолекул, имеющих пониженную реакционную способность по сравнению с межмолекулярными ассоциатами монофункциональных цепей.

История исследований по полимеризации углеводородных мономеров (сопряженные диены, стирол) под действием дилитиевых инициаторов насчитывает не менее 35 лет (см., например, синтез α,ω -дилитийалканов в патенте Эберли [1]), но лишь в сравнительно недавних публикациях отмечено, что образующиеся при этом полимеры в случае проведения полимеризации в чисто углеводородных растворителях имеют явно выраженную бимодальность ММР. Так, Квирк и Ма [2] обнаружили бимодальность при полимеризации бутадиена и стирола под действием дилитиевого инициатора, получаемого присоединением двух молей втор-бутиллития к 1,3-бис-(фенилэтенил)бензолу (инициаторы такого типа на основе так называемых дифенилэтиленовых соединений (ДФЭС) были предложены Тангом и Ло еще в 1978 г. [3, 4]). Джекович и др. [5] описали бимодальность ММР при полимеризации бутадиена под действием другого дилитиевого инициатора, полученного присоединением литийалкана к 1,2-бис-(4-изопропенилфенил)этану (из серии инициаторов на основе α,ω -бис-(изопропенилфенил)алканов и α,ω -бис-(фенилэтилidenил)алканов, предложенных Сигвалтом и др. в 1977–1978 гг. [6, 7]). Наконец в 1994 г. в журнале "Macromolecules" опубликована серия статей, в которых изложены результаты подробного изучения полимеризации изопрена под действием инициаторов на основе ДФЭС [8–10], и в которых также большое внимание уделено бимодальности ММР полизопрена и поискам методов ее подавления.

Во всех упомянутых работах бимодальность ММР объясняли внутримолекулярной ассоциацией активных центров бифункциональных "живых" макромолекул. Предполагается, что небольшая часть "живого" полимера монофункциональна (по разным причинам) и растет с "нормальной" скоростью, образуя высокомолекулярную фракцию с узким ММР. В то же время реакционная способность бифункциональных "живых" цепей намного ниже за счет внутримолекулярной ассоциации, поэтому они растут значительно медленнее, образуя низкомолекулярную фракцию. С ростом длины цепи степень внутримолекулярной ассоциации уменьшается, реакционная способность всех активных центров выравнивается и ММ обеих фракций сближаются вплоть до того, что в некоторых случаях их пики на гель-хроматограммах сливаются в один.

Ниже будет показано, что такое объяснение нельзя признать корректным, а действительной причиной бимодальности ММР является, по нашему мнению, характерная для обсуждаемых систем гетерогенность, связанная с нерастворимостью в углеводородах "живых" бифункциональных олигомеров.

Действительно, значительное понижение реакционной способности циклических внутримолекулярных ассоциатов по сравнению с межмолекулярными далеко не очевидно. Общепринято, что реакционная способность "живых" цепей с литиевым противоионом в углеводородной среде

зависит в первую очередь от степени диссоциации тетрамерных [11, 12] или димерных [13] ассоциатов активных центров, поскольку рост цепи происходит преимущественно на мономерной форме (чем и определяется порядок реакции по концентрации активных центров, близкий к 0.25 или 0.5). Доля мономерной формы растущих концов цепи для межмолекулярной ассоциации возрастает с уменьшением концентрации "живых" цепей, в то время как для внутримолекулярной ассоциации эта доля определяется только значением мономолекулярной константы равновесия цикл \rightleftharpoons открытая цепь.

Константу можно довольно легко оценить способом, который был использован нами для оценки степени внутримолекулярной ассоциации макромолекулярных цвиттер-ионов [14]. Для этого в выражении для функции распределения расстояний между концами полимерной цепи r вместо кулоновского потенциала e^2/r можно использовать потенциал диполь-дипольного взаимодействия μ^2/r^3 . В таком случае, если принять дипольный момент литийаллильных групп равным 5.5 Д, сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов $a = 0.5$ нм, то для цепей со степенью полимеризации 10 в среде с диэлектрической постоянной, равной двум, доля диссоциированных цепей составляет более 97%. Результат качественно не меняется, если потенциал увеличить в 10 раз, сохранив обратную кубическую зависимость от расстояния (степень диссоциации при этом составляет $\sim 60\%$). В расчете предполагали, что диссоциированному состоянию соответствует $r > (a + d)$, где d – диаметр молекулы мономера (~ 0.38 нм для бутадиена). Важно отметить, что кулоновский потенциал при тех же условиях дает величину константы диссоциации $\sim 10^{-9}$. Это означает, что основную роль играет крутизна зависимости потенциала от расстояния. Разумеется, с ростом длины цепи вероятность образования внутримолекулярного ассоциата уменьшается. Таким образом, приходится констатировать, что если бифункциональные "живые" цепи находятся в растворе в состоянии равновесия ассоциат \rightleftharpoons открытая цепь, то доля диссоциированной формы должна быть существенно выше, чем даже при очень низких концентрациях межмолекулярных ассоциатов монофункциональных цепей. Следовательно, пониженная реакционная способность бифункциональных "живых" макромолекул по сравнению с монофункциональными не может быть обусловлена их внутримолекулярной ассоциацией, поскольку нет никаких причин для того, чтобы активные центры на концах одной цепи в диссоциированной форме могли бы влиять друг на друга.

Альтернативой внутримолекулярной ассоциации является межмолекулярная. Если степень ассоциации больше двух, то межмолекулярная ас-

социация бифункциональных цепей должна привести к образованию трехмерной сшитой структуры, причем густота образующейся сетки определяется фактически длиной цепи. Для низкомолекулярных олигомеров со степенью полимеризации в пределах < 10 густота сетки должна быть близка к густоте сетки таких нерастворимых и весьма слабо набухающих сшитых полимеров, как эпоксидные смолы или фенопласти. Поэтому неудивительно, если бифункциональные "живые" полидиены вообще нерастворимы в чисто углеводородной среде (независимо от строения инициатора) до весьма высоких значений ММ. В этом случае бимодальность ММР можно объяснить следующим образом.

Нерастворимый полимер либо образует сплошную отдельную фазу, налипающую частично или полностью на стенки реакционного сосуда и мешалку, либо суспензию (микрогель). Если наряду с бифункциональной присутствует монофункциональная фракция, то она переходит по преимуществу в раствор аналогично золь-фракции, имеющейся практически в любой сшитой системе; при этом в раствор может переходить и часть бифункциональной фракции в виде ассоциатов с монофункциональной. В результате в реакторе образуется две реакционные зоны с различными концентрациями реагентов. Нерастворимая часть "живого" полимера занимает малый объем, имеет высокую вязкость, чрезвычайно высокую концентрацию способных к росту активных центров и либо близкую к средней, либо меньшую концентрацию мономера, проникновение которого к растущим активным центрам может к тому же лимитироваться скоростью диффузии в высоковязкой среде. Большую часть объема реакционной смеси занимает растворимая часть "живого" полимера, концентрация активных центров в растворе на порядки ниже, чем в осадке, а концентрация мономера такая же, как в осадке, или выше. Легко можно показать, что если принять концентрацию мономера в обеих фазах одинаковой (т.е. пренебречь диффузионными ограничениями), то темпы нарастания ММ полимера в растворе и в осадке различны в том случае, когда порядок скорости роста цепей по активным центрам отличается от единицы. Если порядок ниже единицы, как это и имеет место в обсуждаемых системах, темп нарастания ММ в осадке должен быть намного ниже, чем в растворе. Такое различие должно еще более возрасти, если диффузионные ограничения достаточно существенны.

ММ полимера, образующегося в растворе, намного превышает ММ полимера, образующегося в осадке. По мере роста цепей в фазе осадка густота "сшивки" (число узлов в единице объема) уменьшается, увеличивается степень набухания сшитой структуры, возрастает суммарный объем

нерасторимой фазы, что понижает концентрацию растущих цепей и облегчает диффузию мономера. В конце концов объем нерасторимой фазы достигает полного объема реакционной смеси (что выглядит как "расторжение" осадка), образуется характерный для дилитиевых полимеров чрезвычайно высоковязкий раствор. Различия в темпах роста цепей с разной предысторией сглаживаются, а поскольку рост бифункциональных макромолекул происходит с двух концов, можно ожидать большего или меньшего сближения ММ фракций, рост которых первоначально проходил в разных фазах. Чем меньше глубина превращения мономера к моменту гомогенизации реакционной смеси, тем меньше окажутся различия ММ этих фракций. Более ранней гомогенизации может способствовать наличие в реакционной смеси электронодоноров или повышенной концентрации монофункциональных фракций полимера, приводящих к уменьшению густоты сетки ассоциатов "живых" цепей и соответственно увеличению степени ее набухания. Если доля монофункциональной фракции достаточно велика, либо присутствуют комплексообразователи, способные существенно уменьшать степень ассоциации активных центров, система может оказаться гомогенной в течение всего процесса, особенно если оба фактора действуют одновременно.

В пользу изложенной концепции можно привести ряд соображений и наблюдений. Во-первых, нужно иметь в виду, что даже монофункциональные литийорганические соединения, имеющие аллильную (или бензильную) структуру, либо нерасторимы, либо ограниченно растворимы в углеводородах. Найлор и др. [15], а также Згонник с соавт. [16] отмечают нерасторимость продукта присоединения одного моля бутадиена к *втор*-бутиллитию; при изучении продуктов присоединения бутадиена к *втор*-гексиллитилю [17, 18] нами также было замечено "временное" помутнение раствора при соотношении реагентов ~3 : 1, т.е. в условиях, когда вследствие быстрого присоединения мономера литийалкан практически полностью израсходован, а рост цепи еще не произошел. Скорее всего, моноаддукт, имеющий строение $RCH_2-CH=CH-CH_2Li$, по крайней мере ограниченно растворим. Если учесть, что литийалканы неограниченно растворимы в углеводородах, в то время как α,ω -дилитийалканы совершенно нерасторимы [1], нетрудно сделать вывод о том, что дилитиевые соединения с аллильной, так же как и с бензильной структурой заведомо должны быть нерасторимы.

Фосс и Якобсон [19, 20], а также Лутц и др. [21] наблюдали образование нерасторимого (и малоактивного) диаддукта в процессе присоединения *втор*-бутиллития к *m*-диизопропенилбензолу в отсутствие электронодоноров после достижения

глубины реакции более 85%, т.е. когда доля монофункциональных соединений становится меньше 30%. И это несмотря на то, что литий в этом соединении находится у третичных атомов углерода, окруженных весьма объемистыми заместителями. Возражение Феттерса и др. [22], полагающих, что отмеченное Фоссом и Якобсоном образование нерасторимого продукта в данном случае связано с повышенной температурой реакции ($60^\circ C$), способствующей процессам металлизации до полифункциональных соединений, по-видимому, не совсем справедливо, поскольку в более поздней работе Лутц и др. реакцию проводили при более низких температурах ($20-40^\circ C$) с тем же результатом. (В то же время полностью исключить аргумент возможность металлизации и перераспределения функциональности в этой системе вряд ли было бы правильным.)

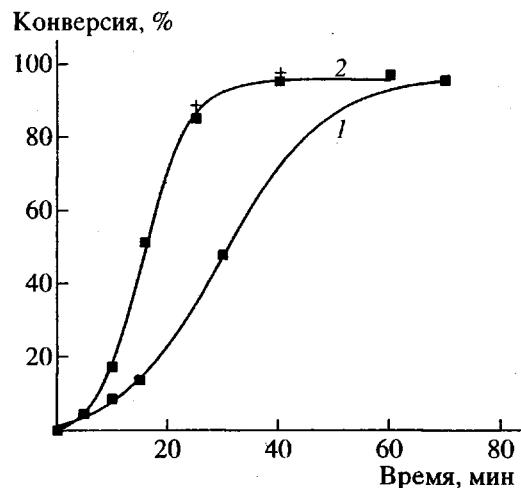
Низкая растворимость в углеводородах дилитиевых соединений, имеющих весьма громоздкий углеводородный скелет, отмечена также в упомянутых работах по изучению инициаторов на основе ДФЭС, хотя стерические препятствия для ассоциации литиевых центров в этих соединениях также должны быть весьма велики. Подобное положение отмечается и в весьма интересной системе, предложенной еще в 1976 г. Мортоном и др. [23]: не способный к гомополимеризации 2,4-гексадиен реагирует с литием с образованием преимущественно дилитийдимера. В отсутствие донора (триэтиламина) этот инициатор весьма ограниченно растворяется в бензole (<0.1 г-экв/л) и не растворим в алифатических растворителях, несмотря на значительные стерические затруднения для ассоциации. Мы изучали РТФ гидроксиолигобутадиенов, получаемых с использованием данного инициатора [24], и при проведении синтеза заметили, что даже в присутствии большого избытка триэтиламина или *трет*-бутилоксида лития после добавления мономера к раствору инициатора по мере обесцвечивания раствора образуется белый хлопьевидный осадок, превращающийся затем в желтоватую полупрозрачную вязкую массу, налипающую на стенки сосуда. В присутствии доноров осадок довольно быстро растворяется, и реакционная смесь становится гомогенной, однако в чисто углеводородном растворе осадок выглядит более плотным и остается нерасторимым значительно дольше.

Следует учесть к тому же, что по результатам анализа РТФ полученных олигомеров в системе присутствуют как моно-, так и трифункциональная фракции, а доля бифункциональной во всех случаях не превышает 60%. Как и следовало ожидать, меньше всего монофункциональной фракции содержит олигомер, полученный без добавления доноров. Выше уже отмечено, что наличие монофункциональной фракции "живого" полимера должно способствовать растворению би-

функциональной фракции (а также и трифункциональной, если она присутствует в системе). ММР олигомеров полимодально, монофункциональная фракция в отсутствие доноров имеет более высокую эквивалентную ММ, чем би- и трифункциональная фракции.

Аналогичное поведение реакционных смесей мы наблюдали при полимеризации бутадиена и изопрена под действием растворимых в углеводородах дивторичных дилитийалканов общей формулы $\text{CH}_3\text{CHLi}(\text{CH}_2)_n\text{CHLiCH}_3$ [25]. Изучение РТФ гидроксилированных олигомеров, выделенных из раствора и осадка на начальной стадии процесса после обработки их окисью этилена показало, что раствор обогащен монофункциональной фракцией, а осадок – бифункциональной; ММ олигомеров, выделенных из раствора, существенно выше, чем из осадка. Может возникнуть вопрос: почему же по данным ГПХ индекс полидисперсности образующихся в итоге олигомеров, как и в работе [24], при определенных условиях не превышает 1.1? Дело в том, что ММ разных фракций к концу реакции могут отличаться в этих системах не более, чем в 1.5–2 раза. При анализе методом ГПХ в области ММ выше 2000–3000 такие различия обычно не видны, и образец дает на хроматограмме один пик. В то же время легко показать, что смесь равных количеств двух монодисперсных фракций, отличающихся по ММ в 2 раза, имеет индекс полидисперсности всего ~1.13. В ряде случаев явно выраженная бимодальность наблюдается в ходе всего процесса, при этом индекс полидисперсности может быть существенно выше, чем 1.1.

Выводу о том, что бимодальность ММР связана с нерастворимостью бифункционального “живого” полимера, не противоречат данные, приведенные в серии статей [8–10]. Наряду с анализом проб полимеризата, авторы проследили за интенсивностью разогревания реакционной смеси в ходе полимеризации. Они отмечают, что к моменту появления в пробе заметного количества бифункциональной фракции наблюдается резкий подъем температуры. Авторы считают это следствием ускорения процесса полимеризации и соответственно увеличения скорости тепловыделения. Кинетические кривые накопления полимера в пробах, построенные по данным этих работ (рисунок) показывают, что скорость накопления полимера носит S-образный характер как в отсутствие, так и в присутствии добавки донора. При этом в отсутствие донора доля низкомолекулярной бифункциональной фракции в пробе очень низка и существенно уменьшается практически без изменения ее ММ (~700) в течение первых 15 мин, а еще через 15 мин резко возрастает, при этом ММ этой фракции достигает 94×10^3 . В присутствии донора уже через 4 мин после начала реакции доля бифункциональной фракции заметно



Кривая накопления полимера в растворе при полимеризации изопрена. 1 – под действием инициатора на основе 1,3-бис-(1-фенилэтенил)бензола (без добавок, значения конверсии и времени взяты из подписи к рис. 1 в статье [8]); 2 – в присутствии N,N,N',N'',N'''-пентаметилэтилентриамина (рис. 4 в статье [9], точки, помеченные знаком “+”, вспомогательные).

выше, чем монофункциональной, а ее ММ довольно велика, хотя и существенно ниже, чем ММ монофункциональной фракции.

Исходя из наших представлений, приведенные данные можно объяснить следующим образом. Пока бифункциональный полимер нерастворим, он практически не попадает в анализируемую пробу, поскольку “размазан” по стенкам сосуда (очень небольшой пик в низкомолекулярной области принадлежит скорее всего той малой доле бифункционального нерастворимого полимера, которая присутствует в виде микрогеля). По мере растворения осадка (и появления в пробе заметного пика бифункциональной фракции) вязкость реакционной смеси резко возрастает, вследствие чего существенно ухудшаются условия теплоотвода, и реакция переходит в высокотемпературный режим завершения полимеризации, возможность которого в подобных системах показана в работе Жиркова и Эстрина [26], и который мы наблюдали в экспериментах при полимеризации диенов под действием дивторичных дилитийалканов [25]. Кривые расхода мономера имеют скорее всего нормальный вид кривых первого порядка (или близкий к ним), как и в работе Мадани и др. [27] при изучении полимеризации изопрена на дилитиевом инициаторе дилатометрическим методом в том же интервале концентраций инициатора, т.е. ~0.001 моль/л. Если же S-образность кривых расхода мономера и имеет место, то она скорее всего значительно менее явно выражена, чем это следует из данных по концентрации полимера в пробе раствора.

Надо полагать, что если бы удалось полностью избежать образования монофункциональной фракции при инициировании полимеризации дилитиевыми инициаторами, то получаемые полимеры и олигомеры имели бы унимодальное ММР в предположении, что бифункциональные "живые" полимеры до определенных значений ММ совершенно нерастворимы. Бимодальность ММР свидетельствует о том, что либо частичная растворимость имеет место (что очень мало вероятно), либо ни в одном из описанных вариантов инициирования не образуется чисто бифункциональный "живой" полимер, поэтому весьма трудно установить пределы ММ, до которых такой полимер остается нерастворимым в чистом виде.

На первый взгляд, изложенным соображениям противоречат работы Сигвалта и др. [27–29], в которых утверждается, что нерастворимый в *n*-гексане бифункциональный продукт присоединения двух молей *втор-* или *трет-*бутиллития к так называемым "прекурсорам" типа α,ω -бис-(фенилэтилденил)алканов или α,ω -бис-(изопропенилфенил)алканов переходит в раствор ("сolloбилизируется") обработкой 20 молями изопрена. Однако в одной из этих работ [30] отмечено, что при добавлении мономера только часть инициатора переходит в раствор, а оставшаяся образует плотно налипший на стенки осадок, в основном на уровне мениска. Это не может быть, очевидно, непрореагировавший инициатор, как полагают авторы, поскольку кинетика полимеризации [27] и узкое, симметричное ММР полимера, выделенного из раствора, соответствуют быстрому инициированию. Можно совершенно определенно утверждать, что плотный осадок на стенках – это и есть нерастворимый бифункциональный "живой" полимер, а растворимая часть "живого" полимера является скорее всего преимущественно монофункциональной.

Данные сравнительного ЯМР ^7Li -анализа полизопренов разной ММ, свидетельствующие о том, что бифункциональные полимеры содержат дополнительные типы ассоциатов, отсутствующие в случае монофункциональных [31, 32], также не противоречат представлениям о двухфазности реакционной смеси. Более того, приведенные Мадани и др. [32] оценки концентраций разного типа ассоциатов показывают, что преобладающим типом ассоциатов бифункциональных макромолекул при концентрации активных центров выше 10^{-4} моль/л являются тетрамерные межмолекулярные, неизбежно приводящие к образованию сшитой нерастворимой структуры (хотя доля циклических ассоциатов в этой работе представляется крайне завышенной).

Почему же ни в одной из упомянутых работ не сделано попытки увязать бимодальность ММР образующихся полимеров с гетерогенностью ре-

акционной смеси? Одно из предположений заключается в том, что при синтезе олигомеров с ММ до 1×10^4 в большинстве исследований так или иначе используют добавки комплексообразователей (алюминийалкилы, триэтиламин и т.п.), в присутствии которых гетерогенность либо отсутствует, либо не проявляется в явном виде в характеристиках конечных продуктов. Не исключено также, что во многих случаях функциональность "живого" олигомера либо существенно ниже двух, либо близка к двум лишь в среднем (как это оказалось, в частности, для инициатора на основе 2,4-гексадиена); при этом осадок может не образоваться вообще, если доля монофункциональной фракции достаточно велика. В тех же случаях, когда изучается процесс образования высокомолекулярных полимеров, используют столь низкие концентрации инициатора, что образовавшийся осадок бифункционального полимера имеет очень малый объем и может быть либо не замечен визуально, либо ему просто не придают значения, как в работе [30].

Действительно, при синтезе относительно низкомолекулярных олигодиенов концентрация инициатора составляет до 0.1 моль/л, при этом объемная доля олигомера со степенью полимеризации около 10 составит более 5%, что нельзя не заметить. При синтезе же высокомолекулярных полимеров концентрация инициатора равна ~0.001 моль/л, при этом даже при степени полимеризации 100 (для полибутадиена $M \sim 5500$) объем полимера, если не учитывать набухание, составит около 0.5% от объема реакционной смеси, что вполне можно не заметить, особенно если большая часть осадка не образует суспензии (реакционная смесь потеряла бы прозрачность), а налипает на стенки сосуда в виде тонкой пленки. Можно предположить, исходя из зависимости эффективной константы скорости полимеризации изопрена на дилитиевом инициаторе от степени полимеризации "живого" полимера [27], что "растворение" бифункционального "живого" полизопрена, т.е. набухание до объема всей реакционной смеси, происходит лишь при значениях степени полимеризации около 500 ($M > 3 \times 10^4$).

В рамках одной статьи невозможно объяснить все наблюдавшиеся особенности полимеризации диенов под действием дилитиевых инициаторов. В частности, не вполне ясны причины появления существенно большего количества монофункциональных макромолекул, чем их содержится в инициаторе, а также причины сближения ММ двух фракций при "посеве", когда предварительно полимеризуют часть мономера при более высокой концентрации реагентов [8–10]. Независимо от причин появления бимодальности (гетерогенность или, как утверждается в упомянутых выше работах, низкая реакционная способность внутримолекулярных ассоциатов), должна на-

блюдаться S-образность кинетических кривых расхода мономера при полимеризации на дилитиевых инициаторах. Однако при дилатометрических измерениях [27] S-образность наблюдается лишь при ультразвуковых концентрациях бифункционального инициатора ($<10^{-4}$ моль/л), при более высоких концентрациях ($\sim 10^{-3}$ моль/л) кинетические кривые имеют первый порядок по мономеру (как уже отмечено, S-образность кривых на рисунке можно объяснить скорее всего методом отбора проб).

По данным калориметрических измерений S-образность отсутствует и при полимеризации бутадиена под действием вторичных дилитиевого алканов при еще больших концентрациях инициатора (до ~ 0.1 моль/л) [25], хотя и гетерогенность реакционной смеси, и бимодальность ММР в ходе полимеризации в этом случае явно выражены. Возможно, что реакционная способность "живых" цепей в осадке определяется не только их объемной концентрацией, как это имеет место в гомогенной системе с монофункциональными инициаторами, но и зависимостью положения равновесия ассоциат — мономер для "живых" концов цепей в набухшем геле от величины давления набухания, приводящего к растяжению связей, а значит, от густоты сетки и от состава раствора. Некоторые вопросы можно было бы выяснить, если изучить не только ММР, но и РТФ полимеров как в ходе полимеризации, так и конечных продуктов, а также отдельно растворимой и нерастворимой части полимера на стадии, когда возможно их разделение.

Таким образом, на основании ряда наблюдений и изложенных выше соображений можно утверждать, что главной причиной бимодальности ММР при полимеризации сопряженных диенов на дилитиевых инициаторах в углеводородных средах является, очевидно, гетерогенность реакционной смеси вследствие нерастворимости бифункциональных "живых" полимеров, приводящая к разделению реакционной массы на две реакционные зоны с существенно разными концентрациями реагентов. Это явление необходимо, по-видимому, изучить подробнее, обратив внимание на кинетические особенности поведения такого рода гетерогенных систем в зависимости от типа растворителя, мономера, концентрации реагентов, природы инициатора. Совершенно очевидно, что обсуждаемый вопрос имеет самое прямое отношение к разработке и совершенствованию технологических процессов с участием дилитиевых инициаторов, особенно если учесть, что степень молекулярной однородности полимеров и олигомеров является одной из важнейших характеристик этих продуктов.

Автор выражает глубокую признательность Е.Г. Атовмян и Л.Т. Касумовой за обсуждение

данной статьи и ценные замечания как по содержанию, так и по стилю изложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eberly K.C. // Pat. 2947793 USA. 1960.
2. Quirk R.P., Ma J.-J. // Polym. Int. 1991. V. 24. P. 197.
3. Tung L.H., Lo G.Y.-S., Beyer D.E. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 616.
4. Tung L.H., Lo G.Y.-S. // Pat. 4182818 USA.
5. Jacovic M.S., Favier J.S., Janah H. // Makromol Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. P. 217.
6. Obriot J., Favier J.C., Sigwalt P. // Polymer. 1987. V. 2. № 12. P. 2093.
7. Sigwalt P., Fontanille M., Favier J.C., Guyot P., Uytterhoeven H. // Тез докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978. Вып. 2. С. 204.
8. Bredeweg C.J., Gatzke A.L., Lo G.Y.-S., Tung L.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2225.
9. Lo G.Y.-S., Otterbacher E.W., Gatzke A.L., Tung L.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2233.
10. Lo G.Y.-S., Otterbacher E.W., Pews R.G., Tung L.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2241.
11. Worsfold D.J., Bywater S. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 393.
12. Vinogradova L.V., Nicolaev N.I., Zgonnik V.N., Erusalimsky B.L. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 7. P. 617.
13. Hernandez A., Semel J., Broeker H.-C., Zachmann H.G., Sinn H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 75.
14. Эстрин Я.И., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1612.
15. Naylor F.E., Hsieh H.L., Randall J.C. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1970. V. 11. № 1. P. 90.
16. Zgonnik V., Schadrina E., Kalninsch K., Erusalimsky B. // Makromol. Chem. 1973. В. 174. № 1. С. 81.
17. Барзыкина Р.А., Радугин В.С., Кузава А.И., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1440.
18. Радугин В.С., Барзыкина Р.А., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 350.
19. Foss R.P., Jacobson H. // Pat. 3903168 USA.
20. Foss R.P., Jacobson H., Sharkey A.H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 2. P. 287.
21. Lutz P., Franta E., Rempp P. // Polymer. 1982. V. 23. № 13. P. 195.
22. Fetters L.J., Kamiensky C.W., Morrison R.C., Young R.N. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 344.
23. Morton M., Fetters L.J., Inomata J., Rubio D.S., Jung R.N. // Rubber Chem. and Technol. 1976. V. 49. № 2. P. 303.
24. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Колтовар В.К. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2425.
25. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Батурин С.М., Радугин В.С. // Высокомолек. соед. (в печати).
26. Zhirkov P.V., Estrin Ya.I. // Polym. Proc. Eng. 1984. V. 2. № 2/3. P. 219.

27. *Madani A.E., Favier J.C., Hemery P., Sigwalt P.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 11. P. 329.
28. *Gujot P., Favier J.C., Uytterhoeven H., Fontanille M., Sigwalt P.* // Polymer. 1981. V. 22. № 12. P. 1724.
29. *Gujot P., Favier J.C., Fontanille M., Sigwalt P.* // Polymer. 1982. V. 23. № 1. P. 73.
30. *Obpiot I., Favier J.C., Sigwalt P.* // Polymer. 1987. V. 28. № 11. P. 2093.
31. *Gatzke A.L., Green D.P.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2249.
32. *Madani A.E., Belleney J., Favier J.-C., Hemery P., Sigwalt P.* // Polym. Int. 1993. V. 31. № 2. P. 169.

On the Reasons for Bimodal Molecular Mass Distribution in Diene Polymerization with Dilithium Initiators

Ya. I. Estrin

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract—It was shown that insolubility of bifunctional living polymers leading to heterogeneity of the reaction mixture is mainly responsible for the bimodal molecular mass distribution of polymers prepared with dilithium initiators in hydrocarbon medium. Two reaction zones are formed during the process: a solution with low concentration of living chains (predominantly monofunctional) and a precipitate, which is a three-dimensional structure, cross-linked by intermolecular association of bifunctional macromolecules, whose small volume contains the main portion of living chains. As a result, the rates of growth of molecular mass in the solution and in the precipitate sharply differ, thus leading to bimodal molecular mass distribution. From thermodynamic considerations it is incorrect to believe that bimodality results from the formation of intramolecular cyclic associates of bifunctional living macromolecules that show decreased reactivity as compared to intermolecular associates of monofunctional chains.