

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1981

УДК 541.64:547 (315.2+253.4)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ БУТИЛЛИТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО БУТИЛАТОМ НАТРИЯ

Самоцветов А. Р., Кирчевская И. Ю., Шалганова В. Г.,
Семенова Н. М., Хитрова Р. А., Прокурин Н. П.,
Корбанова З. Н.

Дилатометрическим методом исследована кинетика полимеризации бутадиена, инициированной *n*-бутиллитием в сочетании с трет-бутилатом натрия в растворе толуола, циклогексана и гептана. Изучены молекулярные характеристики, а также пластоэластические и физико-механические свойства синтезированных полимеров. Показано влияние типа углеводородного растворителя на скорость полимеризации и микроструктуру полимеров. Оценена константа передачи цепи на толуол $0,4 \cdot 10^{-4}$ для $[Na] : [Li] = 0,5$ при 60° . Выявленные особенности кинетики полимеризации и свойств полимеров объясняются изменениями реакционности активных центров в зависимости от содержания в них натрийуглеродных связей.

Алкооксиды щелочных металлов наряду с эфирами, аминами и другими полярными соединениями являются, как известно, эффективными модификаторами литийорганических инициаторов, сильно влияющими на микроструктуру синтезируемых в их присутствии полидиенов. Было показано, что максимальное содержание 1,2-звеньев в полибутадиене достигается в присутствии алкооксиата натрия [1]. С целью изучения возможности получения полибутадиенов с повышенным содержанием 1,2-звеньевами подробно исследованы кинетика полимеризации бутадиена, инициированной *n*-бутиллитием в сочетании с трет-бутилатом натрия в растворе толуола, циклогексана и гептана, и молекулярные характеристики, а также пластоэластические и физико-механические свойства синтезированных полимеров.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Все операции по очистке и дозировке компонентов полимеризационной системы, а также кинетические опыты проводили в цельнокаянной стеклянной аппаратуре в условиях высокого вакуума. Бутадиен и растворители после предварительной осушки многократно обрабатывали на высоковакуумной установке раствором полистириллития и дегазировали, замораживая жидким азотом и вакуумируя до $1 \cdot 10^{-4}$ тор. Бутиллитий нормального строения подвергали дистилляции в высоком вакууме, разбавляли соответствующим растворителем и дозировали по тонкостенным стеклянным шарикам. Третичный бутилат натрия синтезировали из металлического натрия и третичного бутилового спирта, сушили, возгоняли в высоком вакууме, растворяли в толуоле и дозировали по тонкостенным стеклянным шарикам. Полимеры выделяли этиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса. ММ рассчитывали из значений характеристической вязкости в толуоле при 25° по формуле работы [2]: $[\eta] = 9,01 \cdot 10^{-5} M^{0.81}$.

Микроструктуру полимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии, а ММР полимеров — методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге.

Образцы полимеров, необходимые для изучения пластоэластических и физико-механических свойств, синтезировали в шестилитровых автоклавах с перемешиванием и регулированием температуры, применяя в качестве растворителя гексановую фракцию бензина, а в качестве катализатора — бутиллитий с добавкой бутилата натрия при мольном соотношении $[Na] : [Li] = 0,7$.

Таблица 1
Полимеризация бутадиена в различных растворителях

Опыт, №	Растворитель	$T, ^\circ$	$[LiBu] \cdot 10^3, M_{\text{обн./л}}$	$[Na]:[Li]$	$\frac{1}{[M]} \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$M \cdot 10^{-3}$		Микроструктура, %		
						Вычислено	\bar{M}_v	$\eta_{sp}^{1,4}$	$\eta_{sp}^{1,4}$	$\eta_{sp}^{1,4}$
1	Гептан	20	0,630	—	0,097	116,0	148,0	8,0	44,0	48,0
2	"	20	0,668	0,238	0,130	99,0	148,0	41,3	26,2	32,5
3	"	20	0,728	0,426	0,307	97,0	136,0	76,2	6,7	17,1
4	Циклогексан	20	0,890	—	0,160	89,7	101,0	7,7	46,7	45,5
5	"	20	0,672	0,363	0,383	123,0	176,0	73,8	4,6	21,6
6	"	20	0,650	0,490	0,498	102,0	149,0	75,2	9,3	15,5
7	"	20	0,671	0,725	0,689	107,0	148,0	82,9	5,2	11,9
8	Толуол	20	0,900	—	0,270	95,0	101,0	12,3	44,4	43,3
9	"	20	0,657	0,100	0,613	94,0	125,0	63,2	12,9	23,9
10	"	20	0,650	0,250	1,330	104,0	104,7	74,7	6,5	18,8
11	"	20	0,669	0,505	2,560	105,0	104,7	73,5	11,7	14,8
12	"	20	0,660	0,758	3,980	95,0	98,7	76,5	9,5	14,0
13	Гептан	60	0,660	—	6,530	122,0	188,0	9,3	47,2	43,0
14	"	60	0,621	0,258	6,440	106,0	218,0	28,5	24,5	47,0
15	"	60	0,622	0,496	6,860	105,0	148,0	45,1	24,7	30,2
16	"	60	0,266	1,160	3,260	246,0	496,0	59,0	12,0	29,0
17	Циклогексан	60	0,920	—	10,150	86,7	120,0	8,9	46,6	44,5
18	"	60	0,658	0,370	10,720	126,0	218,0	33,6	33,3	33,1
19	"	60	0,655	0,490	11,340	105,0	156,0	46,5	17,3	36,2
20	"	60	0,706	0,727	13,480	108,0	149,0	57,7	14,2	28,1
21	Толуол	60	0,900	—	16,600	97,0	110,0	12,3	43,3	44,4
22	"	60	0,665	0,102	19,150	94,5	125,0	38,6	24,1	37,3
23	"	60	0,680	0,250	38,380	80,5	95,7	36,6	15,3	28,1
24	"	60	0,664	0,504	74,680	108,0	87,8	65,5	17,2	17,3
25	"	60	0,658	0,768	82,950	104,0	61,8	61,7	20,8	17,5
26	"	60	0,251	0,712	33,580	212,0	83,8	56,6	30,0	13,4
27	"	60	0,123	0,527	19,910	464,0	111,0	61,3	19,1	19,6

Дилатометрические опыты проводили в толуоле, гептане и циклогексане при температурах 20, 30, 40, 50 и 60°, изменяя количество *n*-бутиллития от $0,2 \cdot 10^{-3}$ до $0,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а мольное соотношение бутилат натрия : бутиллитий от 0,1 до 0,9. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Как следует из табл. 1, добавки бутилата натрия резко изменяют скорость полимеризации, микроструктуру и ММ образующегося полибутадиена. Но изменение этих параметров в значительной степени определяется типом применяемого углеводородного растворителя. Так, скорость полимеризации при переходе от гептана к толуолу увеличивается на порядок, что намного превышает изменения скорости, наблюдаемые при таком переходе в случае полимеризации бутадиена, инициированной бутиллитием без добавок модификатора (ср. опыты 1 и 8, а также 3 и 11, табл. 1). Резкое возрастание скорости полимеризации в толуоле отмечается не только при 20°, но и при повышенной температуре, в то время как в гептане и циклогексане при 60° добавки бутилата натрия мало изменяют значения скорости. Приведенные на рис. 1 контурные кривые «равных уровней» скорости как функции температуры и мольного соотношения $[Na]:[Li]$ наглядно демонстрируют, что в циклогексане с повышением температуры наблюдаются значительно меньшие изменения скорости при росте концентрации бутилата натрия, чем в толуоле.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что проведение полимеризации, инициируемой бутиллитием с добавками бутилата натрия, в среде толуола сопровождается резким возрастанием реакционности активных центров полимеризации. Это может быть связано с относительным увеличением в них количества натрийуглеродных связей.

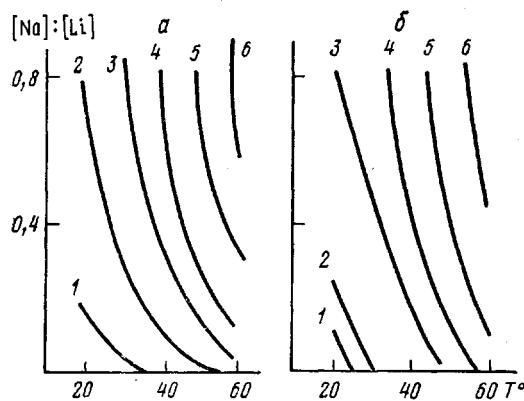


Рис. 1. Кривые равных уровней приведенной скорости полимеризации

$$\frac{1}{[M]} \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$$

a — в толуоле: 1 — 1, 2 — 4, 3 — 10, 4 — 20; 5 — 45, 6 — 80; *b* — в циклогексане:
1 — 0,13; 2 — 0,20; 3 — 1; 4 — 3; 5 — 6; 6 — 12

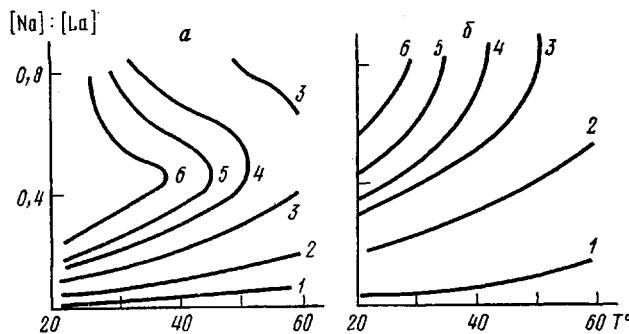
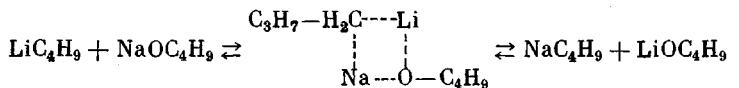


Рис. 2. Кривые равных уровней содержания 1,2-звеньев в полибутадиене:

a — в толуоле: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 63, 4 — 68, 5 — 70, 6 — 72; *b* — в циклогексане:
1 — 20, 2 — 50, 3 — 65, 4 — 70, 5 — 75, 6 — 80

Действительно, учитывая равновесный характер реакции обмена между алкооксидами щелочных металлов и литийбутилом [1, 3], определяющий кинетику полимеризации в присутствии подобных систем [4], можно предположить, что на равновесие



оказывают влияние сольватирующие свойства применяемого углеводородного растворителя. Вероятно, толуол способствует лучшему комплексообразованию бутилата натрия с литийбутилом, сдвигая равновесие в сторону образования комплекса даже при повышенной температуре. Следует учитывать также и возможность дополнительной стабилизации толуолом активных центров с натрийуглеродными связями.

Эти предположения подтверждаются и данными по микроструктуре полибутадиена. На рис. 2 приведены контурные кривые «равных уровней» содержания 1,2-звеньев при полимеризации в толуоле и циклогексане в зависимости от мольного соотношения [Na]:[Li] и температуры. Повышение мольного соотношения [Na]:[Li] сопровождается резким увеличени-

ем количества 1,2-звеньев при полимеризации в обоих растворителях, причем температурная зависимость микроструктуры полибутадиена, отмеченная ранее при исследовании гомополимеризации бутадиена в присутствии полярных модификаторов [5], характерна и для исследуемой системы, хотя и в меньшей степени. Однако в растворе толуола при достаточно больших концентрациях бутилата натрия ($[Na]:[Li]=0,3-0,75$) количество 1,2-звеньев мало изменяется с температурой в диапазоне 20–60°, в то время как при проведении полимеризации в циклогексане микроструктура более чувствительна к температуре (рис. 2).

Подробное изучение ММ полученных полибутадиенов (табл. 1) показывает, что при полимеризации в толуоле экспериментально найденные по характеристической вязкости ММ несколько ниже ММ, рассчитанных из отношения веса заполимеризованного мономера к количеству литийбутила в молях. Если при полимеризации в гептане или циклогексане экспериментально найденные значения ММ всегда несколько выше расчетных, то в случае применения

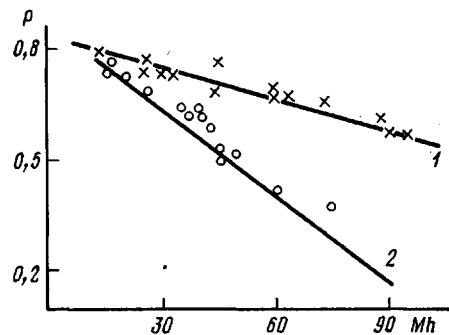


Рис. 3. Взаимосвязь пластичности и вязкости по Муни для полибутадиенов с содержанием 1,2-звеньев 30–60%, полученных в присутствии $n\text{-BuLi}+\text{TGF}$ (1) и $n\text{-BuLi}+\text{tert-BuONa}$ (2)

толуола даже при расчетной $M=400\,000$ вязкости ММ полибутадиена составляет 110 000. Это свидетельствует о возможности передачи цепи на толуол при полимеризации бутадиена в присутствии модифицированного бутилатом натрия литийбутила.

Анализ результатов по ММР полибутадиена, полученных методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге (табл. 2), показывает, что во всех случаях ММР образцов полибутадиена, полученных в растворе толуола, значительно шире, чем у образцов, полученных в циклогексане.

Таблица 2

ММ образцов полибутадиена, синтезированных в циклогексане и толуоле

T°	$[n\text{-BuLi}] \cdot 10^3$, моль/л	$\frac{[BuONa]}{[BuLi]}$	с толуола в растворе, моль/л	Конверсия мономера в полимере	$M \cdot 10^{-3}$				$k_s \cdot 10^5$		
					$M_{\text{расч}}$	\bar{M}_v	\bar{M}_n	\bar{M}_w			
							(седимента- ция)	\bar{M}_w \bar{M}_n	$\bar{M}_{\text{расч}}$ \bar{M}_n		
20	0,650	0,490	—	0,98	102	149,0	166,4	260,9	1,57	0,620	—
60	0,655	0,485	—	0,98	105	156,0	106,3	139,0	1,31	0,985	—
20	0,665	0,505	8,25	0,96	105	104,7	74,5	129,0	1,73	1,410	1,0
40	0,658	0,485	8,25	0,95	105	98,7	48,0	124,0	2,59	2,190	3,2
60	0,664	0,504	8,25	0,95	108	87,8	40,3	111,0	2,76	2,680	4,5
60	0,123	0,527	8,3	0,94	464	111,0	51,0	137,0	2,71	9,050	4,25

Увеличение температуры полимеризации от 20 до 60° приводит к значительному увеличению доли низкомолекулярного полимера в образцах, синтезированных в толуоле, о чем свидетельствует резкое уменьшение значений среднечисленных ММ по сравнению со средневесовыми при повышении температуры.

На основании полученных данных оказалось возможным оценить константы передачи цепи на толуол при мольном соотношении компонентов исследуемой катализитической системы $[Na]:[Li]=0,5$. Для этой цели было

использовано уравнение, связывающее константу передачи цепи с молекулярной массой [6]

$$\frac{\bar{M}_{\text{расч}}}{\bar{M}_n} = 1 - k_s \frac{[S]}{[I]} \ln(1-x),$$

где k_s — константа передачи цепи; $[S]$ — концентрация толуола в моль/л, принятая за постоянную величину, так как ее изменением в результате передачи цепи можно пренебречь; $[I]$ — концентрация бутиллития в моль/л; x — степень превращения мономера; $\bar{M}_{\text{расч}}$ — расчетная молекулярная масса, вычисленная по весу заполимеризованного мономера и количеству бутиллития в молях.

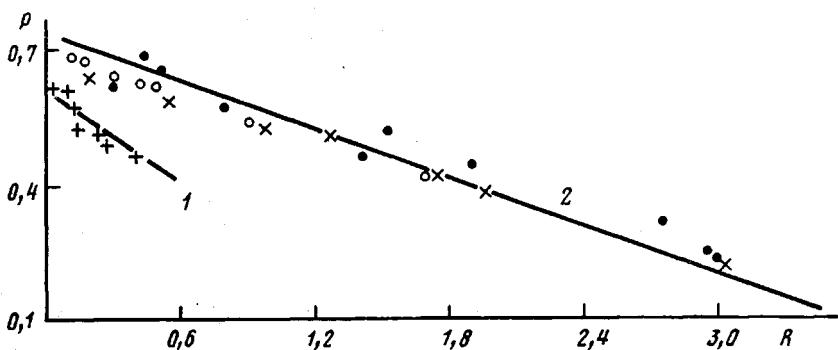


Рис. 4. Взаимосвязь пластичности и эластического восстановления для полибутадиенов, синтезированных в присутствии $n\text{-BuLi+ТГФ}$ (1) и $n\text{-BuLi+трет-BuONa}$ (2)

В табл. 2 приведены значения k_s , вычисленные для трех различных температур. При повышении температуры полимеризации от 20 до 60° константа передачи цепи увеличивается от $0,1 \cdot 10^{-4}$ до $0,4 \cdot 10^{-4}$. Напомним для сравнения, что в литературе опубликованы значения констант передачи цепи на толуол при полимеризации стирола, инициированной бутиллитием в толуоле ($k_s=2,9 \cdot 10^{-6}$ [7]), и при полимеризации бутадиена, инициированной дифенилнатрием в ТГФ ($k_s=5,9 \cdot 10^{-4}$ [8]).

Для образцов, синтезированных на пилотной установке, были подробно исследованы пластоэластические и физико-механические свойства. Вязкость по Муни M_h определяли по ГОСТ 10722-76, пластичность P и эластическое восстановление R по ГОСТ 415-75, текучесть σ при 20 и 90° по ГОСТ 19920.18-74 в мм/час.

Таблица 3

Физико-механические свойства вулканизатов полибутадиена

Микроструктура, %	Оптимальное время вулканизации, мин	Напряжение при 300%-ном удлинении, кг/см ²	Прочность на разрыв, кг/см ²	Удлинение, %		Эластичность по отсюку при 20°, %	Твердость по ТМ-2
				относительное	остаточное		
1,2-	1,4-транс						
33,8	27,8	40	87	172	476	8	49
39,3	26,7	40	91	190	482	12	47
47,4	21,3	40	88	193	530	16	45
48,0	18,8	40	60	188	708	26	—
50,6	25,3	40	85	176	570	12	48
53,1	21,2	40	96	191	505	12	45
57,2	33,5	30	80	154	474	12	—
61,6	16,5	40	78	168	530	14	—
66,5	10,9	40	69	174	594	24	46
74,2	13,9	40	76	165	317	16	58

Анализ данных, полученных при исследовании пластических свойств, показывает, что характерной особенностью синтезированных полибутадиенов является понижение уровня пластичности по сравнению с полимерами, полученными в присутствии бутиллития, модифицированного добавками ТГФ (рис. 3). Это является следствием металлизации полимерной цепи в процессе полимеризации с последующим ростом боковых ответвлений. Подобное явление наблюдалось при синтезе полибутадиена с применением дилитийорганических соединений и высоких температур [9]. Вероятно, бутоксид натрия в сочетании с литийбутилом металлизирует полимерную цепь даже при умеренных температурах, что связано с более высокой реакционной способностью связи $\text{Na}-\text{C}$ по сравнению со связью $\text{Li}-\text{C}$.

Эластическое восстановление R , также являющееся функцией разветвленности [7], значительно выше у полимеров, полученных с применением трет-бутилата натрия, и хорошо согласуется с пластичностью (рис. 4).

Наличие разветвлений в полибутадиенах, синтезированных с добавками бутоксида натрия, является причиной того, что полибутадиены, содержащие свыше 25% 1,2-звеньев, начиная $MR=50$, практически не текут на холода (рис. 5) в отличие от линейного полибутадиена СКДЛ [10]. Однако при температуре 90° текучесть полимеров резко возрастает, достигая у полимеров с $Mh=50$ величины 140–160 мм/час.

Резиновую смесь на основе синтезированных полибутадиенов готовили по следующему рецепту (вес. %): каучук – 100, стеариновая

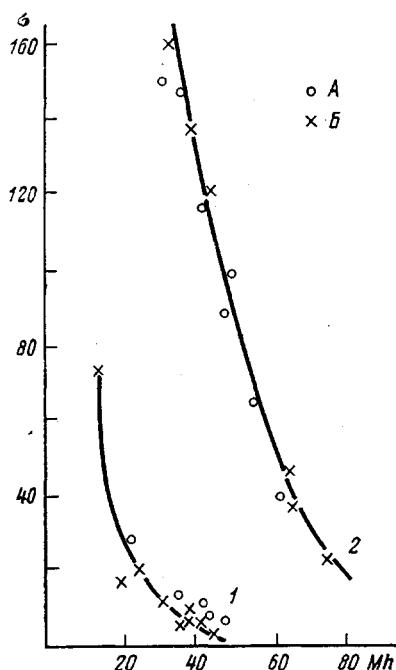


Рис. 5. Зависимость текучести полибутадиенов от вязкости по Муни при 20° (1) и 90° (2) при содержании 1,2-звеньев 25–45% (A) и 50–65% (B)

кислота – 2, сантокюр – 0,7, масло ПН-6 – 5, сажа типа ХАФ – 45, сера – 1,7.

Ингредиенты с полимером смешивали на лабораторных вальцах при температуре 80 – 85° в течение 35 мин, смесь вулканизовали при 143° . Как следует из табл. 3, вулканизаты на основе синтезированных полибутадиенов обладают достаточно высокими прочностными и эластическими характеристиками.

Таким образом, полученные результаты показывают, что выявленные особенности кинетики полимеризации, молекулярных характеристик и пластоэластических свойств полимеров связаны с изменением реакционности активных центров, определяющимися взаимодействием бутиллития и бутилата натрия.

Авторы выражают благодарность Н. И. Травниковой и Н. И. Уразову за определения микроструктуры и ММР полибутадиена.

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
5 X 1979

Литература

1. H. L. Hsich, C. F. Worsfold, J. Polymer Sci., 7, A-1, 449, 1969.
2. J. N. Anderson, M. L. Barsan, M. E. Adams, Rubber. Chem. and Technol., 45, 1270, 1972.
3. Р. В. Басова, З. Ф. Диценко, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А14, 272, 1972.

4. И. Ю. Кирчевская, А. Р. Самоцветова, Н. П. Середина, Н. И. Уразов, В. П. Шагалов, Высокомолек. соед., A18, 1844, 1976.
 5. Т. А. Antkowiak, A. E. Oberster, A. F. Halasa, D. P. Tate, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1349, 1972.
 6. А. L. Gatzke, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2281, 1969.
 7. А. L. Gatzke, Ed. Vanzo, Chem. Commun., 1967, № 22, 1180.
 8. K. Gehrk, Ch. Koht, G. Munerbein, Plaste und Kautschuc, 20, 667, 1973.
 9. В. Г. Шалганова, В. П. Шагалов, Л. Н. Фоменко, Н. М. Семенова, Промышленность СК, № 7, ЦНИИТЭНефтехим, 1974, стр. 7.
 10. В. П. Шагалов, В. Г. Шалганова, Н. Ф. Соколова, Г. В. Отрошко, Промышленность СК, № 9, ЦНИИТЭНефтехим, 1971, стр. 10.
-

POLYMERIZATION OF BUTADIENE IN THE PRESENCE OF BUTYL LITHIUM MODIFIED BY SODIUM BUTYLATE

*Samotsvetov A. R., Kirchevskaya I. Yu., Shalganova
V. G., Semenova N. M., Khitrova R. A., Proskurina N. P.,
Korbanova Z. N.*

Summary

The kinetics of the polymerization of butadiene initiated by *n*-butyl lithium with sodium *tert*-butylate has been studied by dilatometry method in toluene, cyclohexane and heptane solutions. The molecular characteristics of polymers synthesized as well as their elasto-plastic and phisico-mechanical properties were studied. The influence of the type of hydrocarbon solvent on the rate of the polymerization and on the microstructure of polymers was shown. The rate constant of the chain transfer reaction to toluene was evaluated and found being equal to $0.4 \cdot 10^{-4}$ for $[Na] : [Li] = 0.5$ at 60° . The revealed features of the kinetics of the polymerization and of polymer properties are explained by the change of the reactivity of active centres depending on the content of sodium-carbon bonds.
