

УДК 541.64:547(315.2+256.2)

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОГО
НАТРИЙ-АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИАТОРА
В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ**

*Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В.,
Золотарев В. Л., Кристальный Э. В., Махортов А. П.,
Нахманович В. И.*

Исследована полимеризация бутадиена в среде толуола с небольшими добавками полярных соединений (тетрагидрофуран, диметилдиоксан) под действием бинарного инициатора натрий- α -метилстирол – триизобутилалюминий. Выявлены основные закономерности, определяющие микроструктуру полимеров, молекулярную массу и скорость полимеризации в зависимости от состава инициатора, концентрации реагентов и температуры. Показано, что присутствие триалкилалюминия резко повышает стабильность растущих цепей, подавляя реакции ограничения роста, что свидетельствует о непосредственном вхождении алюминия в состав активного центра.

Ранее было показано [1], что в процессах анионной полимеризации, инициированных щелочноземельными металлами, металлоорганические комплексообразователи (например, цинк- или алюминийалкилы) могут непосредственно входить в состав активных центров, вызывая обращение их стереорегулирующей способности. Вопрос об использовании подобных соединений в качестве модификаторов каталитической активности систем, содержащих щелочные металлы, до последнего времени не ставился, поскольку, согласно принятому в литературе мнению [2–4], в этих системах металлоорганические кислоты Льюиса ингибируют полимеризацию углеводородных мономеров, связывая растущие цепи в неактивные комплексы вида $MeAlR_4$. Однако недавно было обнаружено [5–7], что добавка алюминийалкилов к таким типичным натриевым инициаторам, как натрий-нафталин или натрий- α -метилстирол (НМС), оказывает существенное влияние на их свойства и, в частности, позволяет получать высокомолекулярные полимеры бутадиена при полимеризации в среде толуола даже в присутствии сольватирующих агентов, чего не удается достичь с другими натриевыми инициаторами [8, 9]. В данной статье изложены результаты исследования основных закономерностей полимеризации под действием бинарного инициатора НМС – триизобутилалюминий (ТИБА).

Методики очистки реагентов и проведения опытов описаны в работе [9]. Инициатор синтезировали согласно методике работы [5] в среде 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) при комнатной температуре. Доля электронодонора в полимеризационной системе в стандартных опытах составляла 2–4 об. %.

Характеристики полимеров, полученных с этим инициатором, приведены в табл. 1. Как указывалось в статье [9], полимеризация бутадиена под влиянием натриевых инициаторов в смесях углеводород – ДМД прекращается при малых степенях превращения вследствие обрыва на ДМД. В то же время в присутствии алюминийалкилов реакция протекает количественно. В контрольном опыте, где применялся ДМД, предварительно обработанный ТИБА, полимеризация обрывалась так же, как и при применении ДМД, очищенного обычными методами. Таким образом, стабилизирующий эффект ТИБА не может быть объяснен связыванием присутствующих в растворителе примесей.

Как видно из табл. 1, микроструктура полибутадиена близка к струк-

туре полимеров, образующихся с другими натриевыми инициаторами [9]. Содержание 1,2-звеньев практически не зависит от присутствия алюминия, несколько падает при уменьшении содержания ДМД ниже определенного предела (ДМД:Na=25), а также при повышении температуры (хотя и значительно менее резко, чем на литиевых инициаторах, модифицированных полярными добавками [8]). Значения ММ полимеров, определенные вискозиметрически, в целом по порядку величины близки к теоретическим M_n , рассчитанным по исходной концентрации НМС (табл. 1); они мало зависят от отношения Al:Na, прямо пропорциональны концентрации мономера, обратно пропорциональны концентрации инициатора (рис. 1) и

Таблица 1

Полимеризация бутадиена в присутствии инициатора НМС – ДМД – ТИБА в толуоле ($[M]_0=2,5-3$ моль/л)

Мольный состав инициатора		T°	Содержание звеньев, %			M·10 ⁻³	
ДМД:Na	Al:Na		1,2	цис-1,4	транс-1,4	\bar{M}_T	\bar{M}_w
190	1,5	50	78	9	13	—	—
50	0,1	70	—	—	—	30	52
50	0,25	70	69	15	16	56	41
50	0,5	50	73	11	16	170	171
50	0,5	70	69	15	16	97	81
50	1	30	76	10	14	300	330
50	1	50	70	14	16	150	140
32	1	70	68	15	17	300	170
25	1	30	76	11	13	—	—
8	1	30	66	16	18	—	—
8	1	70	57	20	23	—	—
2	1	30	63	18	19	—	—

Таблица 2

Кинетика полимеризации бутадиена под действием инициатора НМС – ТИБА – ДМД в толуоле ($[M]_0=2-4$ моль/л)

Al:Na, моль/г-экв	T°	$c_{Na} \cdot 10^3$, г-экв/л	$k' \cdot 10^4$, с ⁻¹	Al:Na, моль/г-экв	T°	$c_{Na} \cdot 10^3$, г-экв/л	$k' \cdot 10^4$, с ⁻¹
0,10	70	8,4	0,4	0,75	50	4,6	30,0
0,25	50	5,8	0,7	1,00	30	3,2	3,7
0,25	50	17,0	2,1	1,00	30	4,6	7,3
0,25	70	5,3	5,5	1,00	30	5,5	9,0
0,50	30	6,1	10,0	1,00	30	19,5	31,5
0,50	30	13,4	37,0	1,00	50	4,5	20,0
0,75	30	4,0	15,0	1,50	50	5,0	14,0
0,75	30	8,5	32,0				

несколько падают с ростом температуры (рис. 1; табл. 1). Согласно данным ГПХ (результаты получены А. Л. Изюмниковым), полимеры имеют весьма широкое ММР. Полибутадиен, образующийся при 30° и отношении Al:Na=1 в среде гептана, имеет $\bar{M}_w : \bar{M}_n \sim 2$, в среде толуола ~ 3 . Таким образом, в системе протекают реакции передачи цепи (очевидно, с участием толуола и ДМД), интенсивность которых возрастает с повышением температуры.

Стадия иницирования при полимеризации бутадиена на бинарном инициаторе протекает быстро: изменение красного цвета НМС на светло-зеленый цвет бутадиенильных карбанионов происходит практически сразу после введения мономера даже при температурах значительно ниже 0°. Реакция имеет первый порядок по мономеру как по ходу процесса, так и по начальным концентрациям, однако при отношении Al:Na ≤ 0,25 появляется индукционный период, продолжительность которого сокращается при повышении температуры. Найденные значения константы первого порядка ($k' = -d \ln M/dt$) приведены в табл. 2. Скорость полимеризации

сильно зависит от состава инициатора; максимум скорости (в толуоле) наблюдали вблизи мольного отношения $Al:Na=0,75$ (рис. 2, *a*).

Порядок реакции по инициатору близок к 1 (рис. 2, *b*) (хотя при отношении $Al:Na=0,5$ наблюдали тенденцию к более быстрому росту скорости (см. табл. 2)). Величина суммарной энергии активации (в толуоле) составляет 30–40 кДж/моль. Хотя большинство опытов было проведено в среде толуола, вполне возможно осуществление процесса в алифатическом растворителе — гептане. При этом на ранних стадиях наблюдали выпадение инициатора в виде хлопьевидного осадка, который в присутствии

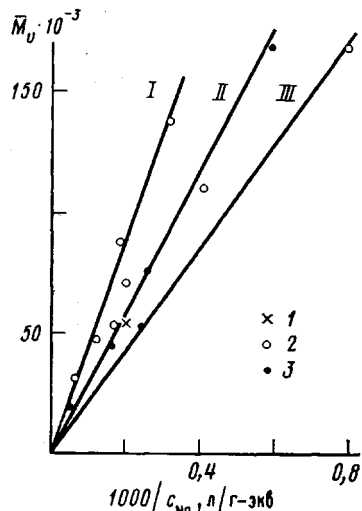


Рис. 1

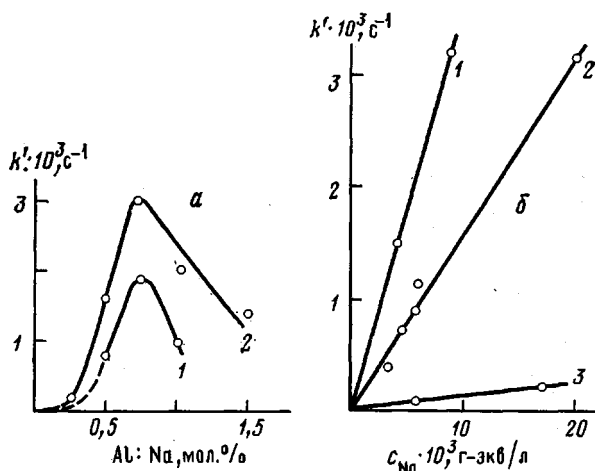


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ММ полибутадиена, образующегося при иницировании системой НМС — ДМД — ТИБА в толуоле, от концентрации инициатора. $[M]_0=3$ моль/л. Отношение $Al:Na=1,5$ (1); 1 (2); 0,5 (3); температура 30 (I), 50 (II), 70° (III)

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации бутадиена в толуоле при иницировании системой НМС — ДМД — ТИБА от состава (а) и от концентрации инициатора (б). а: $c_{Na}=6 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л; 1 — 30°; 2 — 50°; б: $Al:Na=0,75$ (1); 1 (2); 0,25 (3); 1, 2 — 30°; 3 — 50°

мономера быстро растворялся. Скорость полимеризации в гептане несколько ниже, чем в толуоле; образующийся полимер имеет ту же микроструктуру, несколько более высокую ММ и более узкое ММР, чем при полимеризации в толуоле.

С помощью биметаллических натрий-алюминиевых инициаторов были получены опытные образцы 1,2-полибутадиенового каучука (полимеризация в среде толуола с добавлением дивинилбензола в количестве 0,2–0,3 вес. % к мономеру). Их испытания (в виде саженаполненных вулканизатов) показали, что, как по своим физико-механическим показателям (разрывная прочность 12–13 МПа (120–130 кг/см²), относительное удлинение 420–460%, остаточное удлинение 18–20%), так и по технологическим свойствам эти полимеры близки к выпускаемому промышленностью натрий-бутадиеновому каучуку СКБ [10].

Таким образом, бинарные натриевые инициаторы могут быть использованы для получения каучуков типа СКБ (потребность в которых существует в ряде отраслей народного хозяйства) методом растворной полимеризации взамен подлежащего ликвидации устаревшего технологического процесса гетерофазной полимеризации в присутствии металлического натрия [11].

Вышеописанная система НМС — ДМД — ТИБА привлекала наибольшее внимание как по технико-экономическим соображениям (доступность всех реагентов), так и ввиду относительно простой возможности выявления роли алюминиевого компонента (без которого, как уже указывалось [9], ДМД вызывает обрыв процесса). Однако стабилизирующее влияние алюминийалкилов, по-видимому, имеет общий характер для всех процес-

сов, инициированных соединениями натрия. Например, как известно из литературы [12], полимеризация бутадиена под действием натриевых инициаторов в среде толуола в присутствии сильного электронодонора — ТГФ в условиях медленной подачи мономера приводит к образованию только низших олигомеров (вследствие интенсивной передачи цепи через толуол); это подтверждается и нашими результатами (табл. 3). Введение ТИБА и в этом случае позволяет резко повысить ММ полимера и, следовательно, резко снижает скорость передачи цепи.

Таблица 3

Полимеризация бутадиена под действием натриевых инициаторов в толуоле (в присутствии 3–5 об. % ТГФ) при 30° при медленной подаче мономера

Инициатор	M · 10 ⁻³		
	\bar{M}_T	\bar{M}_n	\bar{M}_v
Натрий-стильбен [12]	25	0,4–4	—
НМС*	85	0,58**	<2***
НМС+ТИБА*	38	—	22

* Мономер небольшими порциями дозировали из газовой фазы, общее время подачи мономера 3 ч.

** Измерение методом ИТЭК проведено Е. Д. Рогожиной.

*** $[\eta] = 0,04$ дл/г (толуол, 30°).

Таблица 4

Анализ изобутильных групп в ходе полимеризации бутадиена на инициаторе НМС — ДМД — ТИБА в толуоле (50°, Al:Na=0,5)

Время после введения мономера	Выход полимера, %	Содержание изобутильных групп в полимеризате, ммоль/л
0 (исходный инициатор)	—	21
0 (после смешения с мономером)	—	23
1,5 ч	59	25
3,5 ч	89	26
5 ч*	96	26

* Дополнительная выдержка в течение 18 ч при 20°.

Обнаруженные нами эффекты, вызываемые введением алюминийалкилов в состав натриевых инициаторов (подавление обрыва на ДМД, подавление передачи цепи на толуол, а также описанное ранее [7] значительное повышение стабильности растворов НМС в ДМД), дают достаточно оснований для вывода о непосредственном участии алюминия в активных центрах, ведущих процесс полимеризации (аналогично ранее изученным барий-алюминийорганическим системам [1]).

Биметаллические соединения, содержащие щелочные металлы и алюминий (с лигандами алкильного типа), описаны в литературе [13]. Согласно существующим взглядам [13], они представляют собой солеобразные соединения типа $\text{Na}^+[\text{AlR}_4]^-$ («ат-комплексы»), в которых все алкильные группы равноценны и связаны с центральным четырехкоординационным атомом алюминия. Такие соединения не окрашены и не вызывают полимеризации бутадиена [7]. Исследованные нами продукты взаимодействия алюминийалкилов с НМС, а также с натрий-нафталином и натрий-антраценом (при отношении Al:Na=1) окрашены и по своим электронным спектрам подобны исходным натриевым соединениям.

Заслуживает внимания неравноценность входящих в состав бинарного инициатора углеводородных групп как в отношении их строения и предистории (с натрием вводится делокализованный карбанион α -метил-

стирола, с алюминием — насыщенные алкильные группы), так и в отношении их роли в процессе: α -метилстирольная группа, как указывалось выше, быстро присоединяет мономер, в то время как изобутильные группы вообще не вовлекаются в процесс и могут быть обнаружены даже после завершения полимеризации (табл. 4). Бполне возможно, что подобная «несимметричность» необходима для образования активного биметаллического комплекса. Можно предположить, что ведущие полимеризацию биметаллические активные центры не являются обычными «ат-комплексами», а имеют «несимметричную» структуру типа $R' - Na \cdot R_3Al$, где одна из групп (исходный карбанион или растущая цепь) сохраняет связь с натрием, обуславливающую ее способность к присоединению мономера, а алюминиевая компонента входит в состав комплексного противоиона. Детальный же характер связи между двумя металлами нуждается в дополнительном исследовании.

Таким образом, полученные результаты, демонстрируя возможность применения алюминийалкилов в качестве компонентов инициаторов в процессах анионной полимеризации, значительно расширяют возможности направленного регулирования этих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байдакова З. М., Москаленко Л. Н., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2268.
2. Welch F. J. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 23, p. 6000.
3. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 502.
4. Петров Г. Н., Калаус А. Е., Белов И. Б. В кн.: Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 411.
5. Аносов В. И., Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Васышак М. О., Гантмахер А. Р., Данилова Л. Е., Динер Е. З., Долгопоск Б. А., Дроздов Б. Т., Ермакова И. И., Золотарев В. Л., Кальницкая М. П., Карелина Р. Н., Коноваленко Н. А., Кристалный Э. В., Кроль В. А., Махортов А. Н., Нахманович Б. И. А. с. 726108 (СССР), 1978.— Опубл. в Б. И., 1980, № 13, с. 131.
6. Аносов В. И., Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Васышак М. О., Гантмахер А. Р., Данилова Л. Е., Долгопоск Б. А., Дроздов Б. Т., Ермакова И. И., Золотарев В. Л., Кальницкая М. П., Карелина Р. Н., Коноваленко Н. А., Кристалный Э. В., Кроль В. А., Махортов А. Н., Нахманович Б. И. А. с. 730705 (СССР), 1978.— Опубл. в Б. И., 1980, № 16, с. 88.
7. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристалный Э. В., Арест-Якубович А. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 253, № 4, с. 884.
8. Шалганова В. Г., Радугина В. Н., Израйлит Л. Я., Семенова Н. М., Несгерова С. И., Постовалова Л. Б. Полибутадиены с различным содержанием винильных звеньев. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978.
9. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристалный Э. В., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 354.
10. Куперман Ф. Е. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 321.
11. Троицкий А. П. Промышленность синтетического каучука в СССР. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1980.
12. Proni A., Corno C., Roggero A., Santi D., Gandini A. Polymer, 1979, v. 20, № 1, p. 116.
13. Алпатова Н. М., Гавриленко В. В., Кесслер Ю. М., Осипов О. Р., Маслин Д. Н. Комплексы металлоорганических, гидридных и галондных соединений алюминия. М.: Наука, 1970.

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

Поступила в редакцию
27.III.1981

MAIN REGULARITIES OF POLYMERIZATION OF BUTADIENE UNDER THE ACTION OF COMPLEX SODIUM-ALUMINIUM ORGANIC INITIATOR IN HYDROCARBON MEDIUM

*Arrest-Yakubovich A. A., Anosov V. I., Basova R. V.,
Zolotarev V. L., Kristal'nyi E. V., Makhortov A. N.,
Nakhmanovich B. I.*

Summary

The polymerization of butadiene in toluene with small amounts of additives of polar compounds (THF, dimethyl dioxane) under the action of binary initiator sodium- α -methylstyrene — triisobutyl aluminium has been studied. The main regularities determining the microstructure of polymers, molecular mass and rate of polymerization were found depending on the composition of the initiator, concentration of reagents and temperature. The sharp increase of the stability of propagating chains in the presence of trialkyl aluminium depressing the reactions of chain limitation was shown. This fact proves the direct incorporation of aluminium into active centre.