

УДК 541(64+24):547.256.1

**ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПОЛИБУТАДИЕНА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
НАТРИЕВЫХ ИНИЦИATORОВ**

*Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В.,  
Золотарев В. Л., Илюмников А. Л., Кристалльный Э. В.,  
Махортов А. Н., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д.,  
Сиднева В. В., Соколова А. Д.*

Исследованы ММ и ММР полимеров бутадиена, полученных под действием комплексов натрийорганических соединений с триизобутилалюминием и дизобутилалюминийгидридом в среде толуола и его смесях с ТГФ и 4,4-диметилдиксаном-1,3. Введение алюминия в состав активного центра резко снижает интенсивность реакции передачи цепи на толуол. В присутствии инициаторов, содержащих дизобутилалюминийгидрид, интенсивность передачи цепи заметно повышается при малых соотношениях Al:Na.

В предыдущей статье [1] на основе исследования молекулярно-массовых характеристик полимеров бутадиена, образующихся под действием натриевых инициаторов, было показано, что при полимеризации в смесях ТГФ — толуол наблюдается заметная передача цепи на толуол, особенно резко выраженная при низкой полярности среды (т. е. при наименьшем содержании ТГФ). Недавно было показано, что введение в состав натриевых инициаторов соединений алюминия, например триизобутилалюминия (ТИБА) [2, 3] или дизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ) [4], резко изменяет их поведение. Результаты исследования полимеров, полученных под действием биметаллических натрий-алюминиевых инициаторов, приводятся в настоящем сообщении.

Методики очистки реагентов, проведения полимеризации, измерения ММР методом ГПХ описаны ранее [1, 3]. Динатрий-*α*-метилстирольный инициатор (ДНМС) получали в среде электронодоноров обычным методом [1]. Синтез углеводородорастворимого инициатора-1,1,3-трифенилпропилнатрия (ТФПН) проводился следующим образом. Из дифенилртутьи (фирма «Мерк», перекристаллизована из спирта, т. пл. 124° (по литературным данным [5], 125°)) и зеркала металлического натрия в среде толуола в вакуумированной стеклянной ампуле получали бензилинатрий [5] в виде желтого порошка, который переводили в соседнюю ампулу и многократно отмывали от непрореагировавшей дифенилртути чистым растворителем. К осадку добавляли 1,1-дифенилэтилен, который постепенно присоединялся к натрийорганическому соединению, переводя его в раствор. Концентрацию инициатора определяли спектрофотометрически при  $\lambda_{\max}=470$  нм.

Результаты, полученные при гомогенной полимеризации в среде толуола и в присутствии ТГФ, приведены в табл. 1. Величину отношения констант роста и передачи цепи  $k_p/k_t$  рассчитывали по формуле Нанда [6]

$$\bar{M}_n = 54P_t / (1 - \alpha P_t \ln \alpha), \quad (1)$$

где  $\alpha = (k_p/k_t) ([T] : [M]_0)$  и  $P_t = [M]_0 : [C]_0$  или  $2[M]_0 : [C]_0$  для моно- и бифункциональных инициаторов соответственно ( $[M]_0$ ,  $[C]_0$  и  $[T]$  — начальные концентрации мономера, натрийорганического соединения и толуола).

Синтез растворимого в углеводородах соединения натрия позволил впервые исследовать полимеризацию бутадиена в гомогенных условиях при полном отсутствии электронодоноров. Оказалось (табл. 1, опыт 1), что в

Таблица I

Влияние ТИБА на молекулярно-массовые характеристики полимеров бутадиена, полученных под действием натрийорганических инициаторов в толуоле и его смесях с ТГФ при 25°

Опыт, №	Содержание ТГФ, об. %	Мольное отношение Al : Na	$M_T \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	$\frac{k_p}{k_p} \cdot 10^3$
Инициатор - ТФПН							
1	0	0	48	0,28	1,8	2,7	25
2	0	1	49,5	6,55	5,3	1,9	0,32
Инициатор - ДНМС							
3	0,25 *	0	100	0,44	1,5	-	12,4
4	0,25 *	0,6	100	8,90	3,3	-	0,6
5	6,3	0	68	2,80	8,0	2,2	1,9
6	5,0	1	79	19,60	3,2	1,8	0,2

\* Мольное отношение ТГФ : Na = 15 : 1.

этих условиях интенсивность передачи цепи еще выше, чем при минимальных добавках ТГФ (ср. табл. 1, опыт 3 и работу [1]), поэтому образуются лишь низшие олигомеры. Основной реакцией ограничения роста цепи в отсутствие электронодоноров, как и в их присутствии, является передача цепи на толуол. Это подтверждается 100%-ной конверсией мономера, наличием очень сильного поглощения ароматических групп ( $700 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах полимеров, а также тем, что в среде бензола в тех же условиях образуются полимеры с  $\bar{M}_n = (1-2) \cdot 10^4$  (при 100% конверсии мономера).

Как видно из табл. 1, введение ТИБА в состав инициатора в соответствии с ранее сделанными качественными наблюдениями [2, 3] резко повышает интенсивность передачи цепи, причем стабилизирующее действие ТИБА проявляется как в присутствии ТГФ, так и в чисто углеводородной среде. Величины относительной константы передачи цепи на толуол при этом снижаются на один-два порядка. Следует заметить, что приведенные значения  $k_p/k_p$ , в случае натрий-алюминиевых инициаторов имеют несколько условный характер, поскольку использованные в расчетах величины теоретически ожидаемой молекулярной массы ( $M_r = 54P_r$ ) отнесены к исходной (до смешения с ТИБА) концентрации натриевого компонента. Однако вносимая при этом погрешность, по-видимому, невелика (согласно имеющимся данным, определенная спектрофотометрически концентрация карбанионов  $\alpha$ -метилстирола при отношении Al : Na = 1 : 1 отличается от исходной концентрации ДНМС не более чем вдвое). Интересно отметить, что если для натриевых инициаторов характерна резкая зависимость интенсивности передачи цепи от содержания ТГФ (табл. 1, работа [1]), то для натрий-алюминиевых комплексов такая зависимость отсутствует.

С технико-экономической точки зрения большой интерес в качестве электронодонорного растворителя представляет 4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД) [7]. Как показали предыдущие исследования [3, 7], полимеризация бутадиена под действием натриевых инициаторов в смесях ДМД с углеводородами обрывается при малых степенях превращения, в то время как в присутствии соединений алюминия процесс доходит до 100%-ной конверсии. Результаты исследования полимеров, полученных в присутствии ДМД, приведены в табл. 2 и 3.

Как видно из этих данных, при отношении Al : Na = 0,5–1 процесс про текает в области умеренной интенсивности реакций передачи цепей. Основным агентом передачи, очевидно, как и в предыдущем случае, является толуол, поскольку в присутствии гептана (табл. 2, опыт 3) передача цепи практически отсутствует. Незначительное понижение ММ при полимеризации в среде ДМД (табл. 2, опыт 2), возможно, связано с вовлечением в реакцию некоторой части алкильных групп алюминиевого компонента или с передачей цепи на полимер [1]. Во всяком случае сам ДМД на би-

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики полибутадиена, полученного под действием инициатора ДНМС – ТИБА в смеси толуол–ДМД (1–3%)

Опыт, №	T°	Мольное отноше- ние Al : Na	$M_T \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	$\frac{k_p}{k_p} \cdot 10^4$
1 *	30	0	48	13,4	1,6	1,3	— **
2 *	30	1,0	50	41,5	3,1	2,1	— ***
3 ****	30	1,0	62	64,2	2,1	1,6	—
4	30	1,0	62	31	2,9	1,7	0,5
5	30	0,73	23	11,7	3,2	2,1	1,4
6	30	0,73	62,5	25,8	5,2	2,8	0,5
7	30	0,73	150	56,4	2,7	2,2	0,24
8	30	0,73	330	100	3,6	—	0,5
9	50	1,0	67	11	5,8	—	2,4
10	50	0,5	60	12	4,2	—	2,3
11	50	0,25	54	19	2,9	—	1,1
12	70	0,1	30	8,3	6,5	—	2,3

\* Полимеризация в среде ДМД. \*\*  $a = 4 \cdot 10^{-4}$ ; \*\*\*  $a = 2 \cdot 10^{-5}$  \*\*\*\* Полимеризация в смеси толуана с ДМД.

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики полибутадиена, полученного на инициаторе ДНМС – ДИБАГ в смеси толуол – ДМД при 30°

Мольное отношение Al : Na	$M_T \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{k_p}{k_p} \cdot 10^4$
0,05	45	—	22 *	4
0,125	49	10	42	1,7
0,25	72	20	75	1,2
0,5	61	33	115	0,4
1,0	70	26	107	0,9

\*  $\bar{M}_v$ .

металлическом инициаторе не участвует в передаче цепи, поскольку в ИК-спектре полимера, полученного в опыте 2 (табл. 2), отсутствует поглощение диоксановых концевых групп (в отличие от полимеризации на ДНМС в отсутствие алюминийалкила, где образуется полимер с заметно заниженной ММ (табл. 2, опыт 1) и с характерным поглощением в области 1000–1200  $\text{cm}^{-1}$  [1]).

Наличие слабо выраженной передачи цепи через растворитель ( $k_p/k_p = (0,5–1) \cdot 10^{-4}$ ) обусловливает своеобразный характер полимеризации. С одной стороны, как видно из табл. 2 (опыты 5–8), величины  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ , как и в случае живущих полимеров, можно в достаточно широких пределах регулировать изменением концентрации инициатора. В то же время зависимость  $\bar{M}_n$  от степени превращения мономера заметно отклоняется от характерной для живущих полимеров прямой пропорциональности, особенно в области высоких конверсий (рис. 1). При этом экспериментальные точки достаточно хорошо согласуются с теоретической кривой для случая слабой передачи цепи через растворитель (рассчитанной по выведенному в работе [6] уравнению

$$\bar{M}_n = 54 Y P_t / \left[ 1 - \alpha P_t \ln \left( Y - \frac{1}{1 + \alpha} \right) \right], \quad (2)$$

где  $Y$  – степень превращения мономера, остальные обозначения соответствуют уравнению (1), особенно если учесть неизбежные погрешности, связанные с отбором проб в ходе процесса.

Полимеры, образующиеся на системе ДНМС – ТИБА, имеют достаточно широкое ММР, что в общем благоприятно с точки зрения их технологических свойств. Интенсивность передачи цепи в реакции с участием

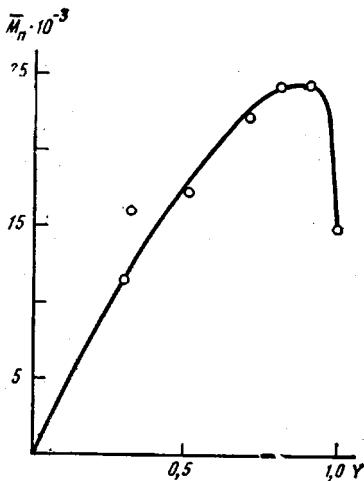


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\bar{M}_n$  от степени превращения мономера  $Y$  при полимеризации бутадиена под действием инициатора ДНМС – ДИБАГ ( $Al : Na = 0,7$ ) в смеси ДМД (3%) – толуол при  $30^\circ$ . Точки – эксперимент, кривая – расчет по уравнению (2) для  $\alpha = 3 \cdot 10^{-4}$

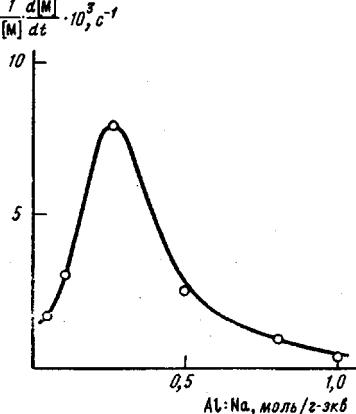


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость каталитической активности инициатора ДНМС – ДИБАГ от его состава при полимеризации бутадиена в смеси ДМД (3%) – толуол при  $30^\circ$

биметаллического инициатора практически не зависит от его состава (табл. 2, опыты 9–12), однако работа при отношении  $Al : Na < 0,5$  требует повышенной температуры ввиду малой активности указанной системы в этой области концентраций [3].

Как видно из табл. 3, система ДНМС – ДИБАГ при отношениях  $Al : Na \geq 0,5$  также приводит к образованию полимеров с достаточно высокой ММ. Однако для инициаторов, содержащих ДИБАГ (в отличие от ТИБА), характерно резкое повышение интенсивности передачи цепи (и соответственно понижение ММ) при малых значениях отношения  $Al : Na$ . При этом существенно, что в отличие от предыдущей системы ДНМС – ДИБАГ в области малых отношений  $Al : Na$  обладает достаточно высокой каталитической активностью (рис. 2). Интересно отметить, что даже при  $Al : Na = 0,05$  процесс протекает с почти количественным выходом. Таким образом, этот инициатор может быть использован для получения низкомолекулярного 1,2-полибутадиена, применяемого в ряде отраслей [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмников А. Л., Кристальный Э. В., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 636.
2. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальный Э. В., Арест-Якубович А. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 4, с. 884.
3. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Кристальный Э. В., Махортов А. Н., Нахманович Б. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1530.
4. Аносов В. И., Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Гантмахер А. Р., Гольберг И. П., Долгоплоск Б. А., Забористов В. Н., Золотарев В. Л., Кристальный Э. В., Кроль В. А., Махортов А. Н., Нахманович Б. И., Подольский Ю. Б., Поляков Д. К., Рабовская Р. В., Работнов В. В., Рыжих В. В., Скорняков А. С., Соколова А. Д. А. с. 1047915 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1983, № 38, с. 88.
5. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М.: Наука, 1965.
6. Nanda V. S., Jain S. C. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 12, p. 1605.
7. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальный Э. В., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 354.
8. Могилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщикова Б. Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.

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

Поступила в редакцию  
20.IV.1984