

УДК 541 (64+24):547.315.2

**РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЕВЫХ ИНИЦИATOROV
В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОНODОНOROV**

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

Изучены ММР полимеров бутадиена, образующихся под действием моно- и динатриевых инициаторов в различных условиях. Количественно исследована реакция передачи цепи на растворитель при полимеризации в смесях толуола с ТГФ и диметилдиоксаном-1,3. С уменьшением содержания ТГФ происходит возрастание как относительной константы передачи цепи на толуол k_p/k_p' , так и величины k_p . Получены данные, указывающие на протекание реакции передачи цепи на полимер. Установлена роль диметилдиоксана-1,3 как передатчика цепи при полимеризации бутадиена.

Как уже отмечалось [1], анионная полимеризация бутадиена под действием натриевых инициаторов недостаточно исследована, в частности практически нет сведений о ММР образующихся при этом полимеров. Мало изучены и реакции передачи цепи в этих процессах, хотя передача цепи на ароматические соединения, например толуол, была обнаружена давно [2, 3] и в настоящее время широко используется для синтеза низкомолекулярного 1,2-полибутиденина [4]. Передача цепи на толуол в присутствии натриевых инициаторов в замкнутой системе количественно изучалась только в работах [5, 6]. Расчеты в этих работах основаны на предположении о том, что величина относительной константы передачи цепи k_p/k_p' не зависит от состава смесей толуол — ТГФ, применявшимся в качестве растворителя. Как показали наши данные, это предположение не соответствует действительности.

В связи с проблемой синтеза 1,2-полибутидениновых каучуков методом полимеризации в растворе возникла необходимость исследования ММР полимеров бутадиена, образующихся под действием натриевых инициаторов в различных условиях, и получения количественных данных о протекающих в этих системах реакциях ограничения роста цепи, что и составляет предмет настоящей статьи.

Методика очистки реагентов и проведения опытов описана ранее [1]. Бифункциональные инициаторы — динатриевый олигомер α -метилстиrola (ДНМС), натрийнафталин — получены известными методами [7]. Модельный монофункциональный α -метилстирольный инициатор (МНМС) синтезировали следующим образом. Известным способом [8] проводили реакцию металлического натрия с дифенилгидратом в толуоле (выдержка в течение 1 сут при комнатной температуре). Образовавшийся желтый осадок (бензилнатрий) многократно промывали толуолом, затем растворяли в ТГФ и добавляли для стабилизации небольшое количество α -метилстиrola. Концентрацию инициатора определяли спектральным методом ($\lambda_{\max}=340$ нм). Полимеры выделяли путем удаления растворителя в высоком вакууме при комнатной температуре.

ММР образцов оценивали методом ГПХ (растворитель ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин) на хроматографе «Уотерс-200». Применявшийся набор колонок обеспечивал для исследованной области близкую к линейной калибровочную зависимость логарифма контурной длины цепи L от элюентного объема (калибровка по ПС-стандартам). Коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_z/\bar{M}_w полагали равными соответствующим отношениям средних значений L (при расчете которых по-

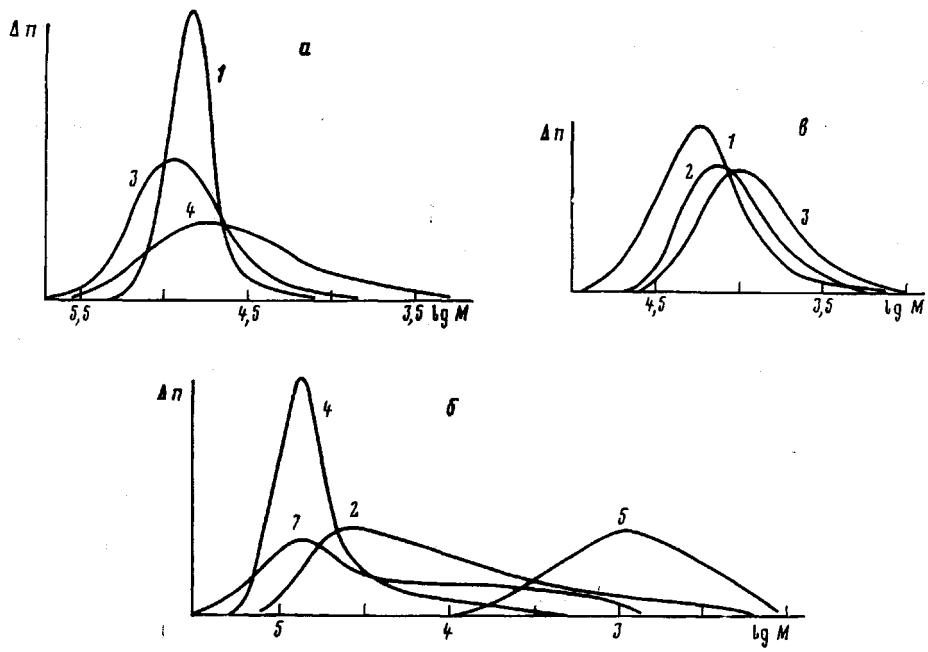


Рис. 1. Гель-хроматограммы полимеров бутадиена, полученных в среде инертных растворителей (а), толуола (б) и ДМД (в). Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1 (а), табл. 2 (б) и табл. 4 (в)

правки на приборное уширение вводили обычным способом [9]), что не должно вносить заметных погрешностей, поскольку ТГФ является термодинамически хорошим растворителем как для полибутадиена, так и для ПС [9]. Величины \bar{M}_n получали умножением \bar{L}_n на Q -фактор [10], для которого было принято значение $Q=21,2$, рассчитанное с учетом различия в ММ мономерных звеньев и гибкости цепей ПС и исследуемого полимера. Полученные описанным способом значения \bar{M}_n хорошо согласовывались с величинами, найденными для отдельных образцов методом измерения тепловых эффектов конденсации.

Во всех изученных случаях (кроме полимеризации в присутствии 4,4-диметилдиоксана-1,3), вопреки неоднократно высказывавшемуся в литературе мнению о нестабильности натриевых активных центров в малополярных средах [6, 11], реакция протекала с количественным выходом. Для оценки относительной роли различных факторов, влияющих на характер ММР при принятой методике опытов, вначале исследовали полимеры, полученные в присутствии растворителей, не участвующих в передаче цепи (рис. 1, а; табл. 1). Видно, что полимеризация при однократной загрузке реагентов в относительно простой аппаратуре (сосуд с магнитной мешалкой, 150–250 об/мин) даже в среде ТГФ не приводит к образованию строго монодисперсных полимеров, причем бифункциональные инициаторы дают более широкое ММР, чем монофункциональные (при сохранении

Таблица 1

Характеристики ММР полимеров бутадиена, полученных в присутствии инертных растворителей при 0°

Опыт. №	Инициатор	Среда	$M_T \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
1	МНМС	ТГФ	58	62	1,20	1,1
2	ДНМС	ТГФ	38	34	1,33	1,3
3	Натрий-нафталин	ТГФ	71	57	1,64	1,3
4 *	ДНМС	Циклогексан + ТГФ (4%)	55	20	2,90	1,7

* Полимеризация при 30°.

Таблица 2

ММР полимеров бутадиена, полученных в смесях толуол - ТГФ при 25°

Опыт, №	Содержание ТГФ, об. %	$M_T \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	$\frac{k_n}{k_p} \cdot 10^3$	Расчетные значения	
							$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$	$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_w}$
Монофункциональный инициатор (МНМС)								
1	0,1 *	57	0,49	2,6	2,5	15	3,1	1,90
2	3,4	48	3,1	6,3	1,8	1,3	4,5	1,55
3	7,7	46	3,1	6,8	1,7	1,1	4,4	1,54
4	41	47	32	2,1	1,2	0,06	1,4	-
Бифункциональный инициатор (ДНМС)								
5	- **	64	0,46	2,8	2,1	14	3,6	1,95
6	6,3	68	2,8	8,0	2,2	1,9	4,9	1,67
7	10	73	4,5	11,5	2,0	0,9	4,8	1,55
8	17	73	10	4,9	1,7	0,25	3,7	1,28
9	50	75	25	3,0	1,5	0,1	2,6	-

* Мольное отношение ТГФ : Na = 6 : 1.

** ТГФ откачивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Остаточное содержание ТГФ : Na ≈ (1-2) : 1 [16].

нимодальности распределения). В этой связи можно отметить, что все описанные в литературе образцы монодисперсного полибутадиена получены только с лигниевыми инициаторами в углеводородной среде при относительно невысокой скорости полимеризации [7, 12]. По-видимому, основной причиной расширения ММР в наших условиях, где скорость полимеризации высока, является недостаточно однородное распределение температуры в реакционном сосуде. Понятно, что этот фактор оказывает большее влияние на бифункциональные цепи, поскольку оба центра одновременно попадают в зоны повышенной или пониженной температуры.

Переход к смесям ТГФ с углеводородами, несмотря на значительное снижение общей скорости (и соответственно более равномерное распределение температуры) и сохранение гомогенности системы, вызывает заметное расширение ММР. Возможная причина этого будет рассмотрена далее.

Характеристики полимеров, полученных в смесях ТГФ - толуол, приведены на рис. 1, б и в табл. 2. Величины относительной константы передачи цепи на толуол k_n/k_p рассчитывали по уравнению Нанда [13]; оно сохраняет силу и при 100%-ной конверсии, когда использовавшееся в работах [5, 6] соотношение неприменимо. Для этого случая уравнение [13] принимает вид

$$\bar{P}_n = \frac{P_t}{1 - \alpha \bar{P}_t \ln \alpha} \quad (1)$$

где \bar{P}_n и P_t - среднечисленная и теоретически рассчитанная степень полимеризации; $\alpha = \frac{k_n}{k_p} \frac{[\text{толуол}]_0}{M_0}$ M_0 и $[\text{толуол}]_0$ - соответственно начальные концентрации мономера и толуола.

Легко показать, что уравнение (1) справедливо как для моно- так и для бифункциональных инициаторов (при учете соотношений $P_t = [M]_0/[I]_0$ (для первого) и $P_t = 2[M]_0/[I]_0$ (для второго случая), где $[I]_0$ - концентрация активных центров).

При рассмотрении табл. 2 в первую очередь бросается в глаза резкая зависимость ММ полимера (и соответственно отношения k_n/k_p) от состава смеси ТГФ - толуол, не отмечавшаяся ранее. При высоком содержании ТГФ (40-50% по объему) относительная роль передачи цепи невелика, однако по мере его уменьшения величина k_n/k_p резко возрастает, и при катализитических количествах ТГФ образуются только низкомолекулярные продукты. Ранее образование олигомеров такой низкой ММ отмечалось

Таблица 3

**Расчет констант передачи цепи на толуол при полимеризации
бутадиена под действием МНМС при 25°**

Содержание ТГФ, %	$\frac{k_n}{k_p}$	k_p	$k_n \cdot 10^4$
		л/моль·с	
0,4	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,09	$\geq 13,5$
40	$6 \cdot 10^{-5}$	10^*	<6

* Расчет по данным работы [15] для полимеризации в среде ТГФ.

лишь при медленной подаче мономера в реактор [14]. Из-за отсутствия методов синтеза растворимых натрийорганических инициаторов в чисто углеводородной среде вопрос о ММ полимеров, образующихся при полном отсутствии электронодоноров, пока неясен.

Проведена оценка абсолютных значений константы k_n при минимальном и максимальном содержании ТГФ (табл. 3). Необходимые для этого величины k_p в первом случае были измерены непосредственно, во втором — получены экстраполяцией литературных данных [15]. Если учесть, что истинное значение k_p при 40% ТГФ заведомо ниже приведенного в таблице (которое рассчитано из опытов, где содержание ТГФ составляло ~90%), а при малых добавках ТГФ, вероятно, выше табличного вследствие возможной в этих условиях ассоциации активных центров (известно, например, что менее склонные к ассоциации натрий-полистирольные активные центры ассоциированы при отношении ТГФ : Na = 1 : 1 [16]), то становится еще более очевидным, что с ростом содержания ТГФ уменьшается не только отношение k_n/k_p , но и абсолютное значение k_n .

Обнаруженный характер зависимости интенсивности передачи цепи на растворитель от полярности среды противоположен тому, который можно было ожидать из общих соображений [3, 17]. Действительно, для ранее изученных систем было показано, что относительная скорость передачи цепи на ароматические растворители возрастает (а ММ полимеров соответственно падает) по мере увеличения полярности связи в активном центре, т. е. при переходе от лития к калию или при введении электронодоноров к литиевым инициаторам [3, 5, 6]. Аналогичная тенденция (понижение k_n/k_p при повышении содержания ТГФ) наблюдалась ранее для передачи цепи на α -олефины в натриевой полимеризации бутадиена [18]. Ввиду крайней ограниченности литературных сведений о влиянии среды на металлирование с участием натрийорганических соединений пока трудно судить, является ли такое поведение общим для всех подобных реакций или оно специфично для исследованных систем.

Из табл. 2 видно, что полимеры, полученные в присутствии толуола, имеют весьма широкое ММР. Степень полидисперсности (отношение M_w/M_n) особенно высока при «средней» интенсивности передачи цепи (опыты 2, 3, 6, 7), а полимеры, образующиеся с бифункциональным инициатором, имеют более широкое ММР, чем с монофункциональным. Расчеты [13] показывают, что передача цепи на растворитель действительно может давать весьма высокие значения M_w/M_n (до $M_w/M_n=4-5$) по сравнению, например, с передачей на мономер ($M_w/M_n=2$) [7]. В табл. 2 включены значения \bar{P}_w/\bar{P}_n , теоретически ожидаемые при найденных в данных опытах величинах \bar{P}_n и α . Ожидаемую величину \bar{P}_w рассчитывали по уравнению, взятыму из работы [13], которое для наших условий (100%-ная конверсия, $P_t \gg 1$, $\alpha \ll 1$) принимает вид

$$\bar{P}_w = P_t / (1 + \alpha P_t) \quad (2)$$

При наибольших и наименьших значениях k_n/k_p экспериментально найденные величины M_w/M_n более или менее согласуются с расчетными,

в то время как в промежуточной области они значительно выше ожидаемых. Иначе говоря, образующиеся в этих условиях полимеры содержат больше высокомолекулярных фракций, чем можно было ожидать при данной интенсивности передачи цепи на растворитель.

ММР полимеров, получающихся в условиях заметной передачи цепи, характеризуются также весьма высокими значениями \bar{M}_z/\bar{M}_w (табл. 2). В литературе имеется единственное аналитическое уравнение для функции ММР в безобрывной полимеризации при передаче цепи на растворитель [19], из которого для случая $\alpha P_t \geq 1$ можно получить

$$\bar{P}_z/\bar{P}_w = 2(\alpha P_t + 1)/(\alpha P_t + 2) \quad (3)$$

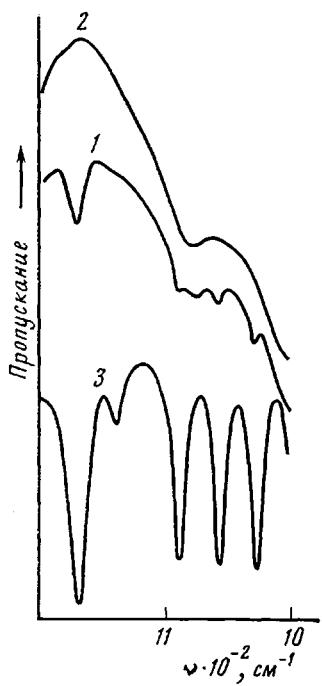


Рис. 2. ИК-спектры полибутидена, полученного в среде ДМД (1), в смеси ТГФ — толуол (2) и в ДМД (3)

еще и передача цепи на полимер. Тогда, по-видимому, находит объяснение и тот факт, что отклонение ММР от теоретического более заметно выражено при бифункциональном инициаторе, чем при монофункциональном. Поскольку вероятность участия макромолекулы в передаче цепи пропорциональна ее размеру, наличие в первом случае первичных макромолекул удвоенной длины (число которых в середине процесса еще достаточно велико) стимулирует более заметное расширение ММР в высокомолекулярную область. Естественно ожидать, что относительная роль передачи цепи на полимер, как и на толуол, будет возрастать по мере снижения концентрации ТГФ. Теперь становится понятным появление признаков передачи цепи на полимер (расширение ММР, повышенная величина \bar{M}_z/\bar{M}_w) в смеси ТГФ — циклогексан при отсутствии таковых в среде ТГФ (табл. 1).

На возможную разветвленность натриевого полибутидена вследствие металлирования внутренних звеньев указывалось еще почти 40 лет назад [20]. Вероятность такой реакции подтверждается и достаточно высокими значениями констант передачи на α -олефины, моделирующие внутренние звенья полимерной цепи, при полимеризации бутадиена под действием натриевых инициаторов в присутствии ТГФ [5, 18, 21] (например, для гексена-4 при 20° найдено $k_p/k_t = 2,5 \cdot 10^{-4}$ [5]). Однако непосредственно полимеры, образующиеся в гомогенных системах, ранее с этой точки зрения не изучались.

Помимо описанных выше нами исследовались также полимеры, полученные с применением доступного промышленного электронодонора — 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД). Как сообщалось ранее, присутствие ДМД вызывает обрыв растущих натрий-полибутиденовых цепей (вероятно, вследствие отрыва водородов ацетальной группы с последующим распадом

Таблица 4

**ММР полимеров бутадиена, полученных под действием ДНМС
в присутствии ДМД при 25°**

Опыт, №	Содержа- ние толуо- ла, об. %	Выход полимера, %	$M_T \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_{10}}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	$(k_{\pi}/k_p) \cdot 10^4$	
							на ДМД	на толуоле
1	—	100	48	13,1	1,57	1,29	2	—
2	8	85	45,5	11,7	1,54	1,28	(2)	2
3	16	52	28,6	8,5	1,62	1,36	(2)	4,5

образующегося соединения), особенно заметный при малых количествах электронодонора [1]. При исследовании полимеров, образующихся в ДМД, получены определенные указания на присутствие в них фрагментов растворителя. ИК-спектр переосажденного образца содержит четкие линии при 1025, 1057, 1090 и 1170 см⁻¹, характерные для 1,3-диоксанового цикла [22]; эти же линии присутствуют в самом ДМД, но их нет в полимере, синтезированном в присутствии ТГФ (рис. 2). Таким образом, ДМД является не только агентом обрыва, но и передатчиком цепи; очевидно, часть металлизированных молекул ДМД успевает инициировать рост новых полимерных цепей.

На рис. 1, в и в табл. 4 приведены гель-хроматограммы и характеристики полимеров, полученных в среде ДМД и в присутствии небольших количеств толуола, т. е. в условиях, когда выход полимеров еще достаточно высок. При расчете относительной константы передачи цепи на толуол исходили из аддитивности реакций передачи, т. е. принимали $\alpha = \alpha_t + \alpha_{DM}$, где α — суммарная вероятность передачи цепи (в опытах, где конверсия не достигала 100%, для расчета α использовали полное уравнение работы [13]), а для учета вклада ДМД использовали значение k_{π}/k_p , найденное нами в опыте 1. Полученные величины носят, конечно, приближенный характер из-за одновременно протекающей реакции обрыва, не учитываемой расчетными уравнениями. Можно отметить, однако, что спектрально найденное содержание концевых диоксановых групп в полимере, полученном в среде ДМД (для расчета использовали полосу 1170 см⁻¹), согласуется с вычисленным с помощью приведенного в таблице значения k_{π}/k_p .

Как видно из табл. 4, в исследованных условиях относительная активность ДМД и толуола в передаче цепи примерно одинакова. Сопоставление с величинами, приведенными в табл. 2, качественно подтверждает отмеченную выше тенденцию к подавлению передачи цепи на толуол при повышении полярности среды: величина k_{π}/k_p в присутствии больших количеств ТГФ существенно ниже, чем в значительно менее полярном ДМД.

Выявленное своеобразие в поведении натрийорганических соединений еще раз подтверждает, что для успешного применения этих соединений в синтезе полимеров необходимо всестороннее изучение инициируемых ими процессов.

ЛИТЕРАТУРА

- Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальныи Э. В., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 357.
- Robertson R. E., Marion L. Canad. J. Res. B, 1948, v. 26, № 3, p. 657.
- Гантмахер А. Р. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1969, с. 173.
- Могилевич М. М., Туров В. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков Б. Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.
- Gehrke K., Roth Ch., Hunerbein G. Plaste und Kautschuk, 1973, B. 20, № 9, S. 667.
- Gehrke K., Schone R. Plaste und Kautschuk, 1976, B. 23, № 10, S. 726.
- Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
- Ebel H. F., Luttinghaus A. In: Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1970, B. 13, № 1, S. 385.
- Изюмников А. Л., Величко Т. Т., Кренцель Д. Б., Литманович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 326.

10. Hendrikson I. G., Moore I. C. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 1, p. 167.
11. Cheng T. C., Halasa A. F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 3, p. 573.
12. Bauer B. J., Fetter L. J. Rubber Chem. and Technol., 1978, v. 51, № 3, p. 406.
13. Nanda V. S., Jain S. C. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 12, p. 1605.
14. Kume S., Takahashi A., Nishikawa G., Hatano M., Kambara S. Makromolek. Chem., 1965, B. 84, S. 137.
15. Арест-Якубович А. А., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1964, т. 159, № 5, с. 1066.
16. Roovers J. E. L., Bywater S. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, № 3, p. 701.
17. Охлобыстин О. Ю. Успехи химии, 1967, т. 36, № 1, с. 34.
18. Лившиц И. А., Подольский Ю. Б. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 2, с. 140.
19. Шаманин В. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 24 с.
20. Morton A. A., Brown M. L. J. Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 1, p. 160.
21. Лившиц И. А., Подольский Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 12, с. 2655.
22. Беллами Л. Б. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 170.

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

Поступила в редакцию
4.VIII.1983

**CHAIN TRANSFER REACTIONS AND MOLECULAR MASS
CHARACTERISTICS OF BUTADIENE POLYMERS FORMED UNDER
THE ACTION OF SODIUM INITIATORS IN THE PRESENCE
OF ELECTRON DONORS**

*Arest-Yakubovich A. A., Anosov V. I., Basova R. V.,
Zolotarev V. L., Izumnikov A. L., Kristal'nyi E. V.,
Nakhmanovich B. I., Rogozhkina Ye. D., Stdneva V. V.*

S u m m a r y

MMD of butadiene polymers formed under the action of mono- and di-sodium initiators in various conditions have been studied. The reaction of chain transfer to the solvent during polymerization in mixtures of toluene with THF and dimethyldioxane-1,3 was quantitatively studied. A decrease of THF content was shown to be accompanied by increase both of the relative constant of chain transfer to toluene k_t/k_p and of the k_t value. The data pointing out the process of chain transfer to polymer were obtained. The role of dimethyldioxane-1,3 as of a chain transfer agent during polymerization of butadiene was shown.