

УДК 541.64:547(315.2+253.3)

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА  
ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ  
НАТРИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ  
В СОЧЕТАНИИ С АЛКОГОЛЯТОМ ЛИТИЯ**

Казарян Л. А., Кроль В. А., Либерман И. Г., Подольный Ю. Б.,  
Каменев Ю. Г., Рыжова В. Н.

Выбраны условия для получения высокомолекулярного 1,2-полибутадиена под влиянием каталитической системы на основе натрийорганического соединения в сочетании с алкоголятами лития. Изучены закономерности полимеризации бутадиена и молекулярные параметры полимера. Установлено наличие реакций ограничения цепи в процессе полимеризации. Высказано предположение о комплексной природе активных центров.

Синтез высокомолекулярного полибутадиена в процессе анионной полимеризации под влиянием натрийорганических инициаторов, как правило, осложняется кинетической активностью полибутаденилнатрия в реакциях ограничения полимерных цепей [1, 2]. Так, полимеризация бутадиена в углеводородных средах [3], а также в их смесях с небольшими количествами такого слабого электронодонора, как 4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД) приводит к неполной конверсии мономера с образованием низкомолекулярного полимера [4].

Показано [5], что модифицированный алюминийорганическими соединениями раствор динатрий- $\alpha$ -метилстирольного олигомера (ДНМС) в ДМД позволяет получать даже в среде толуола высокомолекулярные полибутадиены. Однако эти полимеры имели относительно широкое ММР (для полученного при 30°  $M_w/M_n \sim 3$ ), что, как полагают авторы, связано с реакциями передачи цепи [4].

Высокомолекулярный полибутадиен получают также в среде алифатических или аlicиклических углеводородов под влиянием гетерогенных натрийорганических инициаторов, модифицированных алкоголятами щелочных металлов [3]. Активность этих каталитических систем в процессе полимеризации невысока, что, вероятно, связано с их гетерогенностью.

Недавно было обнаружено [6], что каталитические системы ДНМС — алкоголят лития — ДМД обладают высокой активностью и дают возможность получать высокомолекулярный полимер в среде толуола.

В статье изложены результаты исследования основных закономерностей полимеризации бутадиена в среде толуола под влиянием этих каталитических систем.

Для инициирования полимеризации применяли натрийорганические катализаторы (НОК) на основе ДНМС, полученного при комнатной температуре в среде ДМД по методике [5], в сочетании с раствором соответствующего алкоголята в гексане. Синтезы изопропилата и третичного бутилата лития проводили по известной методике [7] путем взаимодействия соответствующего спирта с металлическим литием в среде гексана. Аналогично получали трет-бутилат натрия. Концентрацию активного натрия оценивали путем аргентометрического определения бромистого натрия, полученного по реакции ДНМС и НОК с избытком бромистого бутила [8]. Полимеризацию бутадиена-1,3 осуществляли в стеклянных ампулах или металлических аппаратах, снабженных мешалкой с экранированным приводом, в условиях, принятых для работы с металлорганическими соединениями. Растворители и мономер очищали по обычным для анионной полимеризации методикам [2]. По окончании процесса катализатор дезактивировали этанолом, содержащим антиоксидант — нафтам-2

Таблица 1

**Влияние ДМД на молекулярные параметры полимера**  
 $[\text{C}_4\text{H}_6]=2,2$  моль/л; LiOR : Na = 0,5; продолжительность 60 мин; выход ~100%; 30°

ДМД : Na	$[\text{НОК}] \cdot 10^3$ , моль/л	Микроструктура, мол. %			$M \cdot 10^{-3}$		$M_{\text{расч}}/\bar{M}_v$
		1,2	1,4-транс	1,4-цис	$M_{\text{расч}}$	$\bar{M}_v$	
75	1,5	76	17	7	79	61	1,3
55	2,3	79	14	7	51	42	1,2
18	1,7	79	16	5	70	57	1,2

Таблица 2

**Влияние изопропилата лития на молекулярные параметры полимера**  
 $[\text{C}_4\text{H}_6]=1,6$  моль/л; ДМД : Na =  $20 \pm 4$ ;  $[\text{НОК}] = 1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  
продолжительность 60 мин; выход ~100%; 30°

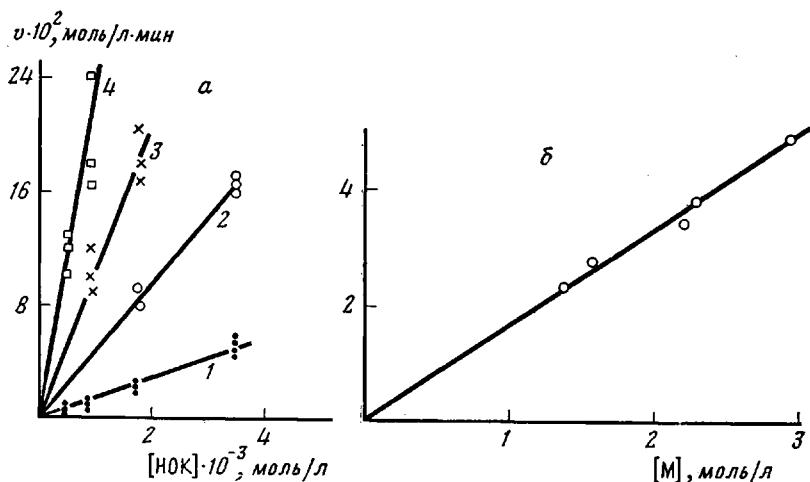
LiO—изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> : Na	Микроструктура, мол. %			$M \cdot 10^{-3}$			$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	1,2	1,4-транс	1,4-цис	$M_{\text{расч}}$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	
0,5	78	11	11	51	59	39	1,5
1,2	80	10	10	51	47	29	1,6
2	79	11	10	51	54	36	1,5

(1 вес. % в расчете на полимер), полимер высушивали в вакууме при 50° до постоянного веса. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «Specord IR-75» фирмы «Carl Zeiss» в области 1100–200 см<sup>-1</sup> в кюветах с окнами из NaCl толщиной 0,025 см. Молекулярные параметры изучали методом ГПХ на приборе «Waters-200» с набором стирогелевых колонок 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup>, 10<sup>6</sup> Å. В качестве растворителя применяли толуол, скорость потока растворителя 1 мл/мин. Расчет средних молекулярных масс проводили на основании уравнения  $[\eta] = -2,7 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.725}$ , установленного в работе [9] для бутадиенового каучука с содержанием 1,2-звеньев 50–70%.

В табл. 1 и 2 приведены характеристики полимеров, полученных при различных мольных отношениях ДМД и изопропилата лития к активному натрию. Высокая активность катализатора и выход полимера, близкий к количественному, связаны, как уже отмечалось [6], со стабилизирующим эффектом алкоголята лития. Отношение ДМД к натрию в исследуемом диапазоне значений заметно не влияет на микроструктуру и средневязкостные молекулярные массы  $\bar{M}_v$  получаемых полимеров (табл. 1). Следует отметить, что, согласно условиям синтеза ДНМС, теоретическое мольное отношение ДМД : Na = 9, практически же эта величина получается в диапазоне 16–20. Поэтому в табл. 1 минимальное отношение ДМД : Na взято равным 18. Значения отношений  $M_{\text{расч}}/\bar{M}_v$  близки между собой (значения расчетных молекулярных масс найдены по известной формуле  $M_{\text{расч}} = \text{мольный вес мономера} / (\text{мольный вес инициатора})$ ). Это, по-видимому, объясняется значительным подавлением актов ограничения полимерных цепей с участием ДМД, которые активно протекают при полимеризации бутадиена под влиянием одного ДНМС [4].

Из табл. 2 следует, что увеличение мольного отношения изопропилата лития к натрию от 0,5 до 2 не приводит к изменению микроструктуры и значений  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  полибутадиена. Расширение диапазона мольных отношений LiOR : Na снижает активность катализитической системы. Так, при уменьшении отношения до 0,3 или увеличении до 5 выход полимера за 24 ч достигает ~60%. Можно предположить, что в области отношений изопропилата лития к натрию от 0,5 до 2 в процессе полимеризации участвуют активные центры близкой природы.

На рисунке *a* приведены зависимости начальных скоростей полимеризации от исходной концентрации НОК. При всех температурах эта зависимость имеет линейный характер. Как следует из рисунка *b*, начальная скорость также линейно связана с исходной концентрацией мономера. Следовательно, реакция полимеризации (по крайней мере в начальный



Зависимость скорости полимеризации от концентрации катализатора (а) и бутадиена (б). а:  $[C_4H_6]=1,6$  моль/л; температура полимеризации  $10\pm 2$  (1),  $30\pm 5$  (2),  $45\pm 5$  (3) и  $60\pm 5^\circ$  (4); б:  $[HOK]=1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л; температура полимеризации  $10\pm 2^\circ$

период) имеет первый порядок по концентрации НОК и мономера. Полученные результаты позволили оценить значения эффективных констант скорости полимеризации в начале процесса  $k_{p}^{\phi}$  при различных температурах в предположении, что концентрации активных полимерных цепей близки исходным концентрациям НОК (табл. 3). Зависимость Аррениуса для реакции полимеризации носит линейный характер, что позволило найти величины суммарной энергии активации  $E_a=43\pm 2$  кДж/моль и предэкспоненциального множителя  $A=1,4 \cdot 10^7$  л/моль·с.

В табл. 3 приведены молекулярные параметры полимеров в зависимости от условий полимеризации. Среднечисленные молекулярные массы

Таблица 3

Влияние условий полимеризации бутадиена на молекулярные параметры полимеров  
(LiOR : Na = 1,2; ДМД : Na = 18–25; выход ~100%)

Образец, №	T, °	$K_p \cdot 10^3$ , л/моль·с	$[HOK] \cdot 10^3$ , моль/л	$[HOK] : [C_4H_6] \cdot 10^3$ (мольное)	$[Толуол] : [C_4H_6]$ (мольное)	$M \cdot 10^3$			$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	Микроструктура, мол. %			
						$M_{расч}$	$\bar{M}_w$			1,2	1,4-транс	1,4-пара	
							$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$					
1	$10\pm 2$	15,3	0,9	0,57	5,1	96	49	20	2,4	76	11	13	
			0,9	0,57	5,1	96	76	30	2,5	83	11	6	
			1,7	0,57	2,3	93	76	40	1,9	84	12	4	
			1,7	0,57	2,3	93	70	40	1,7	84	12	4	
			1,7	1,10	5,1	51	38	26	1,5	78	9	13	
6	$30\pm 5$	50,0	1,7	1,10	5,1	51	39	26	1,5	77	9	14	
			1,7	1,10	5,1	51	39	26	1,5	86	8	6	
			3,4	2,2	5,1	24,4	20	16	1,2	85	7	8	
7	$45\pm 5$	111,0	3,4	2,2	5,1	24,4	23	20	1,1	85	7	8	
			3,4	2,2	5,1	24,4	23	20	1,1	85	7	8	
			1,7	1,1	5,1	51	47	28	1,7	85	10	5	
10	$60\pm 5$	257,0	1,7	1,1	5,1	51	54	30	1,8	86	9	5	
			3,4	2,2	5,1	24,4	24	21	1,1	84	7	9	
			3,4	2,2	5,1	24,4	23	25	1,1	85	7	8	
13	$10\pm 2$	15,3	0,9	0,57	5,1	96	94	42	2,2	68	11	21	
			0,9	0,57	5,1	96	105	45	2,3	68	11	21	
			1,7	1,10	5,1	51	47	31	1,5	66	8	26	
14	$30\pm 5$	50,0	0,9	0,57	5,1	51	58	33	1,8	70	9	21	
			0,9	0,57	5,1	51	58	33	1,8	68	11	21	
			1,7	1,10	5,1	51	58	33	1,8	68	11	21	
15	$45\pm 5$	111,0	1,7	1,1	5,1	51	47	31	1,5	66	8	26	
			1,7	1,1	5,1	51	47	31	1,5	65	12	23	
			1,7	1,1	5,1	51	58	33	1,8	62	12	26	
16	$60\pm 5$	257,0	0,9	0,57	5,1	96	74	29	2,5	65	12	23	
			0,9	0,57	5,1	96	74	29	2,5	64	12	24	
			0,9	0,57	5,1	96	64	27	2,4	62	12	26	
17	$10\pm 2$	15,3	0,5	0,31	5,1	173	120	47	2,6	68	12	20	
			0,5	0,31	5,1	173	138	57	2,4	64	12	24	
			0,9	0,57	5,1	96	74	29	2,5	65	12	23	
18	$30\pm 5$	50,0	0,5	0,31	5,1	173	138	57	2,4	64	12	24	
			0,5	0,31	5,1	173	138	57	2,4	64	12	24	
			0,9	0,57	5,1	96	74	29	2,5	65	12	23	
19	$45\pm 5$	111,0	0,9	0,57	5,1	96	74	29	2,5	65	12	23	
			0,9	0,57	5,1	96	74	29	2,5	65	12	23	
			0,9	0,57	5,1	96	64	27	2,4	62	12	26	
20	$60\pm 5$	257,0	0,9	0,57	5,1	96	64	27	2,4	62	12	26	

Таблица 4

**Влияние природы катализитической системы на полимеризацию бутадиена**  
 ([C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>]=2,7 моль/л; время выдерживания катализатора 1 сут)

Образец, №	Катализитическая система	[ДММС] · 10 <sup>3</sup> моль/л	Мольные отношения			T°	Продолжительность, мин	Выход полимера, %	M · 10 <sup>3</sup>		Микроструктура, мол. %		
			[C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ] : [ДММС] · 10 <sup>-2</sup>	[ДМД] : [ДММС]	[MeOR] : [ДММС]				M <sub>расч</sub>	$\bar{M}_v$	1,2	1,4-транс	1,4-цис
1 2	ДНМС – LiO – <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1,4	1,8	39	2	40	120	88	99	103	69	16	15
		1,4	1,8	39	4	40	120	95	100	95	75	12	13
3 4	ДНМС – Li- <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,7	1,5	35	1	20	60	85	83	85	75	14	11
		1,4	1,8	35	2	20	60	99	99	91	70	15	15
5 6	ДЛМС – NaO – <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1,4	1,8	20	3	30	960	91	100	170	54	19	27
		4,2	0,6	20	3	30	960	98	33	89	54	16	30
7 8	ДНМС – NaO – <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1,4	1,8	35	2	30	960	0	–	–	–	–	–
		4,2	0,6	35	2	30	960	Следы	–	–	–	–	–

Примечание. ДММС – ДНМС или ДЛМС; MeOR – соответствующий алкоголят Na или Li.

$\bar{M}_n$  полимеров, так же как и в табл. 2, во всех случаях ниже расчетных  $M_{расч}$ . Вероятно, отмеченное ранее подавление реакций ограничения полимерных цепей с участием ДМД не исключает возможность протекания других реакций ограничения. Наиболее заметно влияние концентрации катализатора на ширину ММР. При постоянных исходных концентрациях бутадиена и толуола уменьшение концентрации катализатора (или отношения концентраций НОК к бутадиену) приводит к увеличению значений индексов полидисперсности от 1,1 до 2,5, что может быть следствием реакций обрыва активных полимерных цепей. С другой стороны, наблюдается влияние толуола на молекулярные параметры получаемых полимеров. Так, при постоянном отношении концентраций НОК к бутадиену с ростом мольных отношений толуола к мономеру уменьшается  $\bar{M}_n$  и увеличивается  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (табл. 3, образцы 1–4), что, по-видимому, связано с реакциями передачи цепи, которые, как известно, активно протекают в процессе анионной полимеризации при участии толуола [4].

Несмотря на наличие реакций ограничения цепи при достаточно высокой концентрации НОК (табл. 3, образцы 7, 8, 11, 12), были получены полимеры с очень узкими ММР. Вероятно, этот результат достигается за счет большой разницы между скоростями роста и ограничения полимерной цепи; разница возрастает при увеличении отношения концентрации НОК к бутадиену. Поскольку при разных температурах значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  остаются постоянными при одинаковых отношениях НОК к мономеру, можно полагать, что отношения между скоростями реакций роста и ограничения практически не зависят от температуры в рассматриваемых диапазонах температур (табл. 3). Однако микроструктура полимеров несколько изменяется с ростом температуры: уменьшается содержание 1,2-звеньев и увеличивается 1,4-циклических звеньев. Такое изменение микроструктуры может быть вызвано частичной диссоциацией комплексов натрийорганических соединений с молекулами электронодонора, как это описано в работах [10, 11].

Известно [3], что высокомолекулярный полибутадиен можно получить под влиянием катализитических систем, в которых щелочной металл металлоганического соединения и алкоголята имеют разную природу. Неясно, однако, образуется ли новое металлоганическое соединение в результате реакции обмена с алкоголятом или имеет место комплексообразование. В табл. 4 приведены данные по влиянию природы катализитических систем на процесс полимеризации и характеристики получаемых полимеров. Из литературных данных [12] известно, что литийорганические соединения способны вступать в реакцию обмена с алкоголятами щелочных металлов, образуя новые металлоганические соединения и алкоголяты лития. Вероятно, подобного рода реакции обмена в НОК не имеют места, поскольку в противном случае полимеризация бутадиена под влиянием катализитической системы дилитий- $\alpha$ -метилстирольный олигомер (ДЛМС) –  $\text{NaO}-\text{трет-C}_4\text{H}_9$  приводила бы к тем же результатам, что и полимеризация под влиянием ДНМС –  $\text{LiO}-\text{трет-C}_4\text{H}_9$  (табл. 4, образцы 1–3, 7, 8). По-видимому, компоненты катализитической системы образуют комплекс, в котором алкоголят лития выступает в роли электронодонорного стабилизирующего агента, как это предполагается для катализитических систем на основе алкилов натрия [11].

Известно, что склонность к комплексообразованию алкоголятов лития выше, чем алкоголятов натрия [13]. Можно предположить, что реакция комплексообразования в катализитической системе ДНМС –  $\text{LiOR}$  протекает полнее, чем в остальных системах, и полярность связи углерод – металл в комплексах с алкоголятами лития выше, чем в комплексах с алкоголятами натрия. Вероятно, этим объясняются более высокие скорости полимеризации под влиянием катализитических систем ДНМС –  $\text{LiOR}$  и повышенное содержание 1,2-структур в полимерах.

Таким образом, применение катализитических систем на основе ДНМС в сочетании с алкоголятами лития позволяет проводить с высокой скоростью полимеризацию бутадиена и открывает возможности направленно изменять молекулярные параметры полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gehrke K., Schöne R. Plaste und Kautschuk, 1976, B. 23, № 10, S. 726.
2. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 157.
3. Cheng T. C., Halasa A. F., Tate D. P. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 9, p. 2493.
4. 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.
5. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальный Э. В., Арест-Якубович А. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 4, с. 884.
6. Аносов В. И., Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Бойкова И. Н., Гольберг И. П., Динер Е. З., Ермакова И. И., Забористов В. Н., Золотарев В. Л., Кальницкая М. П., Каменев Ю. Г., Кристальный Э. В., Кроль В. А., Либерман И. Г., Махортов А. Н., Нахманович Б. И., Подольский Ю. Б., Рабовская Р. В., Шарыгин П. В., Шмелева Н. В. А.с. 1030373 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1983, № 27.
7. Талаалеева Т. В., Царева Т. В., Симонов А. П., Кочешков К. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 4, с. 638.
8. Аносов В. И., Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Васышак М. О., Гантмахер А. Р., Данилов Л. Е., Динер Е. З., Долгополов Б. А., Дроzdov Б. Т., Ермакова И. И., Золотарев В. Л., Кальницкая М. П., Карелина Р. Н., Коноваленко Н. А., Кристальный Э. В., Кроль В. А., Махортов А. Н., Нахманович Б. И. А.с. 726108 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1980, № 13.
9. Жуков И. И., Поддубный И. Я., Лебедев А. В. Коллоид. журн., 1949, т. 11, с. 151.
10. Halasa A. F., Cheng T. C., Hall J. E. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 6, p. 1771.
11. Cheng T. C., Halasa H. F., Tate D. P. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 1, p. 253.
12. Lechman L., Pospisil J., Lim D. Tetrahedron Letters, 1966, № 2, p. 257.
13. Бредли Д. Успехи химии, 1978, т. 47, № 4, с. 638.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
17.VII.1984

## REGULARITIES OF POLYMERIZATION OF BUTADIENE UNDER THE ACTION OF THE CATALYST ON THE BASIS OF ORGANOSODIUM COMPOUND IN COMBINATION WITH LITHIUM ALCOHOLATE

Kazaryan L. A., Krol' V. A., Liberman I. G., Podol'nyi Yu. B.,  
Kamenev Yu. G., Ryzhova V. N.

### S u m m a r y

The conditions of synthesis of highmolecular 1,2-polybutadiene under the action of the catalytic system on the basis of organosodium compound in the combination with lithium alcoholates have been found. The regularities of polymerization of butadiene and molecular parameters of the polymer were studied. The reactions of chain limitations were determined. The complex nature of active centres was assumed.