

УДК 541(64+127):547.315

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ**

Скорняков А. С., Кроль В. А.

Изучены кинетические закономерности образования гомогенных натрийалюминийорганических соединений, способных инициировать анионную полимеризацию диеновых углеводородов. Установлено, что изменением концентрации триизобутилалюминия можно регулировать длину цепи образующегося олигомера и концентрацию активного натрия в полученном продукте.

В последние годы возрастает интерес к бифункциональным олигомерам, получаемым методом анионной полимеризации. Соединения с концепциями атомами щелочного металла могут использоваться как инициаторы анионной полимеризации и для получения полимеров с функциональными группами [1, 2]. Широкое применение бифункциональных олигомеров диеновых углеводородов тормозится недостаточной эффективностью методов их получения. Как известно [3], скорость полимеризации диеновых углеводородов значительно превышает скорость реакции инициирования, в результате чего образуются только высокомолекулярные соединения даже в присутствии полярных добавок. Олигомерные продукты удается получить только при медленной подаче мономера и отрицательной температуре [3, 4]. Исключение составляют получение олигомеров пиперидена [5, 6].

В случае использования металлического натрия процесс олигомеризации осложняется реакциями передачи и обрыва цепи [7, 8], вследствие чего нарушается функциональность олигомера. Последнее связано с недостаточной стабильностью натрийорганических соединений.

Недавно был предложен метод синтеза стабильных динатрийсодержащих олигомеров в присутствии триизобутилалюминия (ТИБА) и добавок ТГФ [9].

Пипериден — смесь *цис*- и *транс*-изомеров содержал в качестве основных примесей изопрен (0,2%), метилциклобутан (0,4%), пентен (0,2%), а также следы карбонильных и ацетиленовых соединений. Пипериден осушали хлористым кальцием, перегоняли над металлическим натрием, отбирали фракцию, кипящую при температуре 42,5–44,0°. ТГФ сушили хлористым кальцием, кипятили над твердой KOH и перегоняли в присутствии динатрийолигомера, синтезированного в ТГФ. Толуол обрабатывали концентрированной серной кислотой, отмывали раствором щелочи и водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли над литийбутилом. Бутадиен, изопрен, дивинилбензол сушили над окисью алюминия и дважды переиспаряли. Содержание окисиосоединений в ТИБА было <3%, дизобутилалюминийгидрида <1%.

Синтез натрийалюминийорганических (НАОС) соединений проводили в стеклянном или металлическом реакторе с рубашкой в атмосфере сухого аргона при 20°. Использовали большой избыток металлического натрия в виде проволоки диаметром 1 мм, оставшийся натрий использовали для последующих синтезов. Кинетику образования НАОС изучали по скорости вступления непредельного соединения в олигомерную цепь методом ГЖХ на приборе УХ-2 и по увеличению концентрации активного натрия в процессе синтеза. Концентрацию активного натрия определяли методом двойного титрования с бромистым бутилом [10], присутствие алюминийорганических соединений не мешает определению содержания натрия в НАОС.

Таблица 1

Влияние условий синтеза на характеристики НАОС

Мономер	Исходная концентрация, моль/л			Концентрация активного натрия, моль/л	\bar{P}_n	Мольное соотношение Al : Na
	ТГФ	мономер	ТИБА			
Пиперилен	1,0	1,5	0,15	0,30	10,0	0,50
	2,0	1,5	0,15	0,31	—	0,49
	5,0	1,5	0,15	0,31	9,5	0,49
	10,0	1,5	0,15	0,30	9,5	0,50
	2,0	3,0	—	0,40 *	—	—
	2,0	3,0	0,02	0,15	—	0,13
	2,0	3,0	0,05	0,10	—	0,50
	2,0	3,0	0,10	0,20	19,0	0,50
	2,0	3,0	0,20	0,40	10,0	0,50
	2,0	3,0	0,40	0,78	5,0	0,52
	2,0	3,0	0,60	0,96	4,1	0,62
	3,0	1,0	—	0,25	7,5	0,60
	3,0	3,0	0,15	0,30	19,0	0,50
	3,0	6,0	—	0,40	29,0	0,38
Бутадиен	2,0	3,0	—	0,05	120,0	—
	2,0	3,0	0,20	0,23	25,0	0,87
	2,0	3,0	0,25	0,28	23,0	0,89
	2,0	3,0	0,36	0,40	14,0	0,90
Изопрен	3,0	3,0	—	0,03	—	—
	3,0	3,0	0,20	0,23	23,0	0,87
	3,0	3,0	0,32	0,38	15,0	0,85
Дивинилбензол	1,0	5,0	—	0,01 **	—	—
	1,0	5,0	0,10	0,07	—	1,25
	1,0	5,0	0,15	0,12	—	1,25
	1,0	5,0	0,50	0,40	—	1,25

* Нерастворимые соединения.

** Сшитый полимер.

Среднюю степень полимеризации рассчитывали по формуле

$$\bar{P}_n = \frac{2m_0x}{n},$$

где m_0 – исходная концентрация мономера, n – концентрация активного натрия при достижении степени конверсии x .

Определение диэлектрической проницаемости используемых соединений проводили, используя ячейку емкостью 75 пФ, и рассчитывали по формуле [11] $\varepsilon = (C - C_0)/C_0$, где C_0 , C , C_0 – емкость пустого конденсатора, заполненного раствором, и «паразитная» емкость проводов соответственно.

Как известно [12], ТИБА активно взаимодействует с металлическим натрием с образованием симметричных натрийалюминийтетраалкилов.

Однако, как было установлено в настоящей работе, в присутствии непредельного соединения данная реакция не имеет места в течение длительного времени, что позволяет проводить синтез натрийолигодиенов непосредственно в присутствии ТИБА.

Введение ТИБА в исходный раствор при синтезе динатрийпроизводных существенно влияет на «выход активного натрия», а следовательно, и на ММ олигомера, и на кинетику процесса. При этом была обнаружена специфическая особенность данного процесса – прямолинейная зависимость выхода активного натрия от концентрации ТИБА (табл. 1).

В случае использования для синтеза олигомеров пиперилена мольное соотношение Al : Na составляет 0,5 и практически не зависит от условий синтеза. Как следует из результатов, представленных в табл. 1, концентрация активного натрия остается постоянной при данном количестве ТИБА даже при изменении концентрации ТГФ в 10 раз. Еще более удивительной является независимость выхода активного натрия от концен-

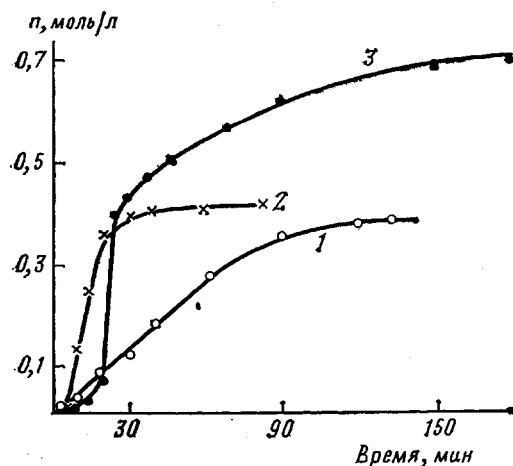


Рис. 1

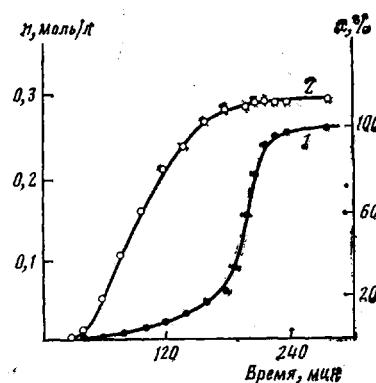


Рис. 2

Рис. 1. Влияние ТИБА на кинетику образования динатрийолигопиперилена при 20°.
[ТГФ]=2,0; [пиперилен]=3,0 моль/л. [ТИБА]=0 (1); 0,2 (2) и 0,4 моль/л (3)

Рис. 2. Кинетические кривые расходования мономера (1) и выхода активного натрия (2) при образовании динатрийолигобутадиена при 20°. [ТГФ]=2,0; [бутадиен]=3,0; [ТИБА]=0,25 моль/л

трации мономера. В диапазоне концентраций пиперилена от 1,5 до 3,0 моль/л соотношение Al:Na практически не изменяется. Увеличение концентрации непредельного соединения до 6,0 моль/л несколько уменьшает рассматриваемую величину, но при этом уже существенно возрастает вязкость раствора олигомера. Изменение концентрации ТИБА приводит к соответствующему изменению выхода активного натрия. Однако при очень низких (менее 0,05 моль/л) и высоких (более 0,6 моль/л) концентрациях ТИБА его роль как регулятора процесса образования натрийорганического соединения снижается.

Еще одной особенностью синтеза натрийолигопиперилена в присутствии ТИБА является отсутствие нерастворимых соединений при любом соотношении исходных компонентов. В отсутствие ТИБА при соотношении пиперилен:ТГФ, равном 0,75 и выше, образуются соединения, не растворяющиеся в условиях синтеза. Повышение растворимости олигомеров связано с образованием комплекса RNa·AlR₃, а также присутствием соединений с высокой диэлектрической проницаемостью (диэлектрическая проницаемость ТГФ составляет 7,58, ТИБА – 2,32, а комплекса ТИБА·ТГФ – 11,3).

Такие же закономерности наблюдаются и в случае использования в качестве мономеров бутадиена, изопрена или дивинилбензола (табл. 1). Соотношение Al:Na в случае бутадиена или изопрена составляет 0,875±0,025, а в случае дивинилбензола 1,25. Использование обнаруженного явления позволяет получать олигомеры бутадиена и изопрена с концевыми атомами натрия и $M=500$ –3000 в мягких условиях.

Анализ кинетических данных показал, что характер процесса олигомеризации в присутствии ТИБА значительно отличается от реакции образования натрийорганических соединений без ТИБА.

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования натрийолигопиперилена в присутствии различных количеств ТИБА. Скорость и время начала образования активных центров определяются концентрацией ТИБА. Существенным отличием реакции олигомеризации в присутствии ТИБА является также различие в скоростях образования активных центров и расходования мономера (рис. 2). На первой стадии процесса скорость образования активных центров значительно превышает скорость расходования мономера. Индукционный период по расходованию мономера, как и общий индукционный период, увеличивается прямо пропорционально концентрации ТИБА и обратно пропорционально концентрации

Таблица 2

**Влияние условий синтеза НАОС на константы скорости (л/моль·с)
инициирования и роста цепи
($m_0=3$ моль/л, 20°)**

Мономер	Исходная концентрация, моль/л		Индукционный период, мин		I стадия			II стадия		
	ТГФ	ТИБА	общий	по мономеру	$k_1\alpha \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_1\alpha/k_2$	$k_1\alpha \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_1\alpha/k_2$
Пиперилен	2,0	0,0	—	—	—	—	—	0,07	1,73	0,040
		0,2	5	12	0,49	0,37	0,50	0,29	2,00	0,145
		0,4	13	25	0,80	0,11	7,30	0,40	2,00	0,200
		0,6	18	38	1,35	0,06	25,00	0,50	2,00	0,250
	5,0	0,0	—	—	—	—	—	0,05	4,00	0,013
		0,2	1,5	5	0,50	2,16	0,52	0,92	6,70	0,145
		0,4	3	10	1,70	0,24	7,00	1,40	7,00	0,200
Бутадиен	2,0	0,25	40	170	0,10	0,13	0,77	0,20	1,22	0,170

ТГФ (табл. 2). Индукционный период возрастает в следующем ряду мономеров: пиперилен < изопрен < бутадиен.

После разложения полученного натриялюминийолигодиена количество выделяются все изобутильные группы, первоначально связанные с алюминием, следовательно, ТИБА в реакции олигомеризации не расходуется. Поэтому процесс образования НАОС может быть описан системой уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = k_1\alpha m \\ -\frac{dm}{dt} = k_2 mn, \end{array} \right.$$

где m , n — концентрации мономера и активного натрия (моль/л); α — коэффициент, характеризующий активную поверхность металлического натрия; k_1 , k_2 — константы скорости инициирования и роста цепи (л/моль·с). Металлический натрий берется в большом избытке, поэтому можно принять, что его поверхность в процессе опыта не меняется. В этом случае указанная система имеет простые решения

$$\ln \frac{1+\sqrt{x}}{1-\sqrt{x}} = \sqrt{2k_1\alpha k_2 m_0} \cdot t \quad (1)$$

$$2 \lg n = \lg \frac{2k_1\alpha}{k_2} + \lg (m_0 - m), \quad (2)$$

где $x = \frac{m_0 - m}{m_0}$ — конверсия мономера.

Графическое решение уравнений (1) и (2) позволяет найти величины $k_1\alpha$ и k_2 исследуемого процесса (табл. 2).

Анализ кинетических данных показал, что на первой стадии процесса образуется не менее 75% активного натрия в случае пиперилена и почти 90% в случае бутадиена и изопрена, а расходуется только 15–20% мономера. По окончании первой стадии синтеза НАОС резко возрастает константа скорости роста цепи, а константа скорости инициирования даже несколько уменьшается (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что соотношение констант скорости инициирования и роста цепи $k_1\alpha/k_2$, определяющее длину цепи олигомера и выход активного натрия, зависит только от концентрации ТИБА. Изменение концентрации ТГФ оказывает влияние только на абсолютные значения указанных величин, а их соотношение не изменяется (табл. 2), поэтому данный фактор не влияет на характеристики олигомера.

Наиболее вероятным объяснением обнаруженных закономерностей

может служить предположение об образовании на первой стадии процесса (когда соотношение Al:Na в растворе велико) НАОС, не способного к дальнейшему присоединению молекул мономера. Расчет, проведенный по кинетическим данным, показывает, что первичное НАОС состоит из одной-двух молекул непредельного соединения, двух молекул ТИБА и двух грамм-атомов натрия. По мере протекания реакции соотношение Al:Na снижается и при величине $\sim 1,0$ в растворе появляются не связанные с ТИБА натрийорганические соединения. В результате этого резко возрастает скорость роста цепи. Между НАОС и натрийпроизводными, не содержащими ТИБА, вероятно, происходит обмен радикалами. Наличие общего индукционного периода, зависящего от концентрации ТИБА, свидетельствует о том, что образование первичного НАОС является также сложным процессом, протекающим, видимо, через стадию образования комплексов с участием алюминийорганического соединения.

Таким образом, применение ТИБА для синтеза олигомеров обеспечивает высокую стабильность образующихся соединений, позволяет регулировать расход электронодонорного соединения, концентрацию активного натрия и ММ олигомера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971. 670 с.
2. French E. Rubber Chem. and Technol., 1969, v. 42, № 1, p. 71.
3. Шенберг Е., Мастин Т., Пайк Д. Химия и технология полимеров, 1961, № 11, с. 19.
4. Эфендиев А. А., Кулиева В. Т., Мамедова А. Д., Бадалова О. Т., Шукюрова Х. Ф. Азерб. хим. журн., 1983, № 1, с. 61.
5. Лонщакова Т. И., Лиакумович А. Г. Перспективы использования пиперилена. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1982. 63 с.
6. Nistor D., Jonesky J., Negulescu J. Mater. Plast., 1970, v. 7, № 3, p. 103.
7. Kume S., Takahashi A., Nishikawa C. Macromolec. Chem., 1965, v. 84, № 3, p. 137.
8. Halasa A., Cheng C. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, p. 2493.
9. Златогурский А. В., Скорняков А. С. А. с. 707010 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 23, с. 283.
10. Gilman H., Haubein A. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 1515.
11. Ахадов А. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972.
12. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Е. А. Комплексные металлоорганические соединения. Л.: Химия, 1969, с. 17.

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

Поступила в редакцию
8.I.1985

KINETIC FEATURES OF OLIGOMERIZATION OF DIENE HYDROCARBONS UNDER THE ACTION OF METALLIC SODIUM IN THE PRESENCE OF ALUMINUM TRIISOBUTYL

Skornyakov A. S., Krol' V. A.

Summary

The quantitative data have been obtained and general regularities have been determined for the formation of homogeneous organosodium-aluminium compounds being capable to initiate the anionic polymerization of diene hydrocarbons. The kinetics of formation of organosodium-aluminium compounds was studied, the two-stage character of the reaction was shown, the rate constants of chain initiation and propagation for each stage were calculated. The possibility to regulate the chain length of formed oligomer, concentration of active sodium in obtained product and amount of the electronodonor compound being necessary for synthesis by means of the change of the concentration of aluminum triisobutyl was shown.