

УДК 541.64:547.315.2

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТОВ ОГРАНИЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
ЦЕПЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
ДИНАТРИЙ- α -МЕТИЛСТИРОЛЬНЫЙ ОЛИГОМЕР –
ИЗОПРОПИЛАТ ЛИТИЯ**

Казарян Л. А., Гребенщиков Г. К., Кроль В. А.,
Либерман И. Г., Подольный Ю. Б., Свиркин Ю. Я.

Радиометрическим методом определена концентрация натрийорганических связей в катализаторе и в процессе полимеризации бутадиена. Установлено, что основными актами ограничения цепи являются перенос на толуол и обрыв, по-видимому, с участием диметилдиоксана.

Ранее [1] были изучены основные закономерности полимеризации бутадиена под влиянием каталитической системы динатрий- α -метилстирольный олигомер (ДНМС) – алкоголят лития и высказано предположение о наличии актов переноса и обрыва полимерных цепей, однако без прямых экспериментальных доказательств. Между тем при изучении полимеризации и молекулярных параметров образующихся полимеров необходимо знание как природы актов ограничения полимерных цепей, так и числа активных центров. Анализ различных способов определения числа растущих полимерных цепей в анионной полимеризации показал, что использование метода, основанного на взаимодействии органических соединений щелочных металлов с галогенидами (аргентометрический метод), ограничено концентрацией исследуемого соединения (не ниже 10^{-2} моль/л) [2], а использование радиоактивных стопперов, таких, как $^{14}\text{CO}_2$, ^{14}CO , $^{14}\text{CH}_3\text{I}$, приводит к искаженным результатам [2, 3]. Хорошо известный для координационного катализа метод определения концентрации металл-полимерных связей с помощью спирта, меченного тритием по гидроксили, требует определения поправки на изотопный эффект [4]. В настоящей статье изложены результаты изучения природы актов ограничения полимерных цепей в процессе анионной полимеризации бутадиена радиометрическим методом с использованием метанола, меченного тритием по гидроксили.

Объектами исследования служили ДНМС в растворе 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД), каталитическая система ДНМС – изопропилат лития, а также «живой» полимеризат бутадиена, полученный на этой системе. Методики синтеза компонентов катализатора, проведения полимеризации и получения характеристик полимеров приведены в работе [1].

Дезактивацию катализатора меченым стоппером осуществляли в условиях, принятых для работы с металлогорганическими соединениями. Дезактивированные растворы трех, пятикратно промывали водой для удаления избыточного стоппера, растворитель удаляли при пониженном давлении в ловушку, оставшийся полимер сушили в вакууме до постоянного веса. Бензилнатрий после обработки живого полимеризата стоппером давал толуол, меченный по метильной группе. Для оценки концентрации бензилнатрия определяли активность растворителя, отогнанного из отмытого водой полимеризата, после дополнительной промывки его водой и высушивания прокаленной окисью алюминия. Метанол, меченный тритием по гидроксильной группе, получали смешением обычного метанола с небольшим количеством тритиевой воды, после чего радиоактивный спирт перегоняли над метилатом магния. Активность полученного таким образом метанола-Т составляла 45 мКи/моль. Для обрыва полимеризаций применяли 1 м. растворы метанола-Т в толуоле. Активность иодистого метила – ^{14}C , использованного для обрыва макрочепей, составляла 2,7 мКи/моль. Активность ис-

пользованных веществ и полимеров измеряли на жидкостных спиритуальных спектрометрах LS-250 «Beckman» и SL-30 «Intertechnique», используя толуольный сцинтиллятор.

Точность радиометрических измерений при изучаемой активности образцов 0,5%..

Концентрацию металлоизомерных связей (активных центров) c^* (моль/л) в ис-следуемом растворе рассчитывали по формуле

$$c^* = \frac{K_{\text{и}} a_{\text{п}} Q}{A_{\text{стоп}}},$$

где $K_{\text{и}}$ – поправка на изотопный эффект; $a_{\text{п}}$ – удельная активность полимера, распад/мин·г; Q – концентрация полимера в растворе, г/л; $A_{\text{стоп}}$ – мольная активность стоппера, распад/мин·моль.

Для определения числа металлогорганических связей в исходном инициаторе и в процессе полимеризации бутадиена необходимо было найти условия количественного взаимодействия живых олигомерных цепей с радиоактивными стопперами. В табл. 1 приведены значения активности олигомера α -метилстирола, полученного при взаимодействии ДНМС с различными количествами иодистого метила- ^{14}C и метанолом-Т. Из этих данных следует, что максимальная активность олигомера, соответствующая реальной концентрации натрий-углеродных связей, достигается лишь при избытке стоппера, поэтому дальнейшую работу проводили с десятикратным мольным избытком последнего. При использовании меченого спирта необходимо было определить величину поправки на изотопный эффект. Эту поправку оценивали как отношение активности олигомера α -метилстирола, полученного при медленном добавлении избытка метанола-Т, к активности олигомера, полученного при быстром приливании меченого спирта к раствору ДНМС [4]. Способ введения стоппера практически не влияет на величину активности олигомера, т. е. поправка на изотопный эффект равна единице (табл. 2).

В табл. 3 приведены результаты определения концентрации металлоуглеродных связей в ДНМС и в системе ДНМС – изопропилат лития различными методами. Результаты, полученные радиометрическим методом с использованием метанола-Т, совпадают с данными аргентометрии в широком диапазоне концентраций, в том числе характерных для процесса полимеризации. Лишь при большом избытке изопропилата лития ($\text{Li} : \text{Na} = 4$) концентрации, найденные радиометрическим методом, заметно ниже. Иная картина наблюдается при взаимодействии инициатора с иодистым метилом- ^{14}C . Если для ДНМС наблюдается хорошее совпадение результатов, найденных радио и аргентометрическим методами, то для системы ДНМС – изопропилат лития концентрация, найденная радиометрическим методом, много ниже расчетной. Поэтому в дальнейшем для радиометрического определения концентрации активных центров полимеризации использован метанол-Т в качестве стоппера.

В табл. 4 представлены данные по полимеризации бутадиена в среде толуола под влиянием ДНМС и системы ДНМС – изопропилат лития при различных соотношениях $\text{Li} : \text{Na}$. С изменением этого соотношения от 0 до 4 значение эффективной константы скорости роста $k_p^{\circ\Phi}$ увеличивается от 0,05 до 0,17 л/моль·с и затем остается приблизительно на одном уровне. Ранее [1] высказано предположение о комплексной природе активных центров, где алкоголят лития выступает в роли электронодонорного стабилизирующего агента; приведенные данные могут служить подтверждением этого предположения. Действительно, изменение значений $k_p^{\circ\Phi}$ с увеличением соотношений $\text{Li} : \text{Na}$ принципиально отличается от описанного в литературе симбатного роста константы скорости по мере увеличения отношения электронодонор: катион при анионной полимеризации сопряженных диенов в присутствии таких электронодоноров, как тетрагидрофуран, диглим и другие [5], которые рассматриваются как агенты сольватации катиона. Кроме того, заниженные значения концентрации связей $\text{Na}-\text{C}$ при взаимодействии иодистого метила- ^{14}C с системой ДНМС – изопропилат лития в отличие от реакции с ДНМС и такой же эффект при увеличении соотношения $\text{Li} : \text{Na}$ в случае использования метанола-Т дают основание полагать, что изопропилат лития образует ком-

Таблица 1

Активность ДНМС в зависимости от количества стоппера
 $([ДНМС]^* = 0,226 \text{ моль/л})$

Стоппер	Активность стоппера, распад/мин·моль	Мольное отношение ДНМС : стоппер	Активность олигомера, распад/мин·г	Концентрация Na—C-связей, моль/л
Иодистый метил- ¹⁴ C	$6,1 \cdot 10^9$	1 : 1	$1,2 \cdot 10^6$	0,041
		1 : 5	$1,2 \cdot 10^7$	0,410
		1 : 10	$1,2 \cdot 10^7$	0,410
		1 : 20	$1,2 \cdot 10^7$	0,410
Метанол-Т	$10 \cdot 10^{11}$	1 : 10	$2,2 \cdot 10^8$	0,450

* Концентрация определена аргентометрически; учитывая бифункциональность ДНМС, концентрация связей Na—C равна 0,452 моль/л.

Таблица 2

Определение поправки на изотопный эффект при обрыве олигомерных цепей метанолом-Т в системе ДНМС — изопропилат лития

Расчетная концентрация Na—C-связей, моль/л *	c * (аргентометрический метод), моль/л	Активность олигомера, распад/мин·г	c * (радиометрический метод), моль/л	Способ введения стоппера в систему
0,28	0,25	$1,82 \cdot 10^8$	0,23	Быстрое смешение
0,28	0,25	$1,88 \cdot 10^8$	0,25	Медленное взаимодействие

* Получена расчетным путем при смешении ДНМС известной концентрации с определенным количеством раствора изопропилата лития.

Таблица 3

Определение концентрации связей Na — С в инициаторах полимеризации различными методами

Кatalитическая система	Мольное отношение Li : Na	c, моль/л			
		расчетная	аргентометрический метод	радиометрический метод (стоппер — иодистый метил- ¹⁴ C)	радиометрический метод (стоппер — метанол-Т)
ДНМС	0	—	0,45	0,37	—
ДНМС — изо-пропилат	0,5	0,3600	0,36	—	0,280
лития	1,2	0,2700	0,30	0,15	0,290
	1,2	0,0076	—	—	0,006
	4,0	0,1460	0,14	—	0,066

плекс с ДНМС и что избыток LiOC₃H₇-изо создает дополнительные стерические затруднения для реакций карбаниона Na-органического соединения. Подтверждением этих представлений могут служить значения характеристической вязкости получаемых полимеров, более высокие при отношении Li : Na = 4 (табл. 4).

В процессе полимеризации бутадиена происходит падение концентрации активных центров (табл. 4), что, по-видимому, вызвано реакциями ограничения полимерных цепей, одна из которых может быть реакцией переноса цепи на толуол [1]. Поскольку бензилнатрий, образующийся в результате этой реакции, является малоактивным инициатором полимеризации бутадиена [6], можно полагать, что падение концентрации активных центров связано с накоплением бензилнатрия в полимеризате. Для проверки этого предположения после обработки живого полимеризата метанолом-Т оценивали концентрацию активных полимерных цепей и бензилнатрия (табл. 5). Приведенные данные подтверждают наличие реакции переноса полимерной цепи с участием толуола.

Однако этой реакцией не определяется изменение числа активных центров, поскольку концентрация бензилнатрия уменьшается в ходе процесса не только одновременно с уменьшением концентрации активных центров, но и относительно концентрации последних. Реакция обрыва,

Таблица 4

Определение концентрации активных центров в процессе полимеризации бутадиена на катализитической системе ДНМС – изопропилат лития радиометрическим методом (стоппер – метанол-Т)
 (Температура полимеризации 10°, $[C_4H_6] = 1,55$ моль/л)

Мольное отношение Li : Na	Расчетная концентрация связей Na—C в катализаторе, моль/л	$k_p^{\text{эфф}}$, л/моль·с	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	Концентрация активных центров $c^* \cdot 10^3$, моль/л	[n], дл/г
0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,05	15	42	—	—
			60	43	—	—
			120	48	—	0,05
0,5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,14	5	10	2,40	0,3
			15	26	2,20	0,4
			30	64	1,10	0,6
			60	90	1,20	0,7
			180	93	0,66	0,7
1,2	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,15	10	16	1,30	0,2
			30	51	1,00	0,4
			60	82	0,44	0,5
			180	100	0,20	0,6
2,0	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,17	5	8	2,00	—
			15	20	3,00	0,3
			30	51	—	0,4
			60	82	1,50	0,6
			180	100	0,66	0,6
4,0	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,11	5	7	0,82	—
			15	15	0,44	0,4
			30	33	0,42	0,9
			60	64	0,60	1,0
			180	100	0,20	1,2
1,2	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,15	5	23	6,80	0,1
			15	55	5,10	0,2
			30	100	—	—
			120	100	1,50	0,3

Таблица 5

Изучение переноса цепи на толуол в процессе полимеризации бутадиена на системе ДНМС – изопропилат лития радиометрическим методом (стоппер – метанол-Т)
 ($[C_4H_6] = 1,55$ моль/л, $c_{\text{кат}} = 1,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	Концентрация активных центров $c^* \cdot 10^3$	Концентрация бензилнатрия $c \cdot 10^{-5}$	Доля бензилнатрия от текущей c^* , %
			моль/л	моль/л	
10	10	10	1,10	1,6	4,5
	30	33	1,00	5,5	5,5
	60	66	0,72	2,3	3,2
	180	100	0,60	1,1	1,8
30	10	53	1,20	2,1	1,7
	20	87	1,00	3,2	3,2
	30	92	0,42	0,5	1,2
	90	95	0,22	0,2	0,9

связанная с β -гидридным элиминированием, также не определяет отмеченное падение числа активных центров, так как концентрация гидрида натрия, найденная хроматографически по выделенному при стопперировании водороду, не превышала 3–5% от исходной концентрации Na-полимерных связей¹. Следует отметить, что падение числа активных центров относительно исходной концентрации катализатора тем интенсивнее, чем ниже последняя (табл. 4). Естественно предположить гибель

¹ Авторы благодарят Р. В. Панову за хроматографическую часть работы.

активных центров в результате взаимодействия с микропримесями, о чем, казалось бы, свидетельствует неколичественный выход полимера (конверсия ~30%) при исходной концентрации катализатора $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и температуре полимеризации 10°. Однако проведение процесса в тех же условиях, но при температуре 50° обеспечивает выход полимера > 90%. С увеличением температуры полимеризации возрастает скорость роста цепи, но также увеличиваются и скорости ограничения; при наличии заметного обрыва на микропримеси повышение температуры вряд ли привело бы к росту выхода полимера. Таким образом, при данной концентрации мономера и растворителя и, соответственно, микропримесей взаимодействием их с активными центрами трудно объяснить падение концентрации последних, тем более что дальнейшую работу проводили при тех же концентрациях мономера и растворителя, а концентрация катализатора повышалась.

В работе [1] было отмечено подавление актов ограничения полимерных цепей с участием ДМД при использовании катализитической системы ДНМС – изопропилат лития. Тем не менее возможность такого обрыва не исключена, поскольку, как известно, при полимеризации бутадиена под влиянием ДНМС обрыв с участием ДМД протекает весьма активно [7]. Образование молекул ДНМС, не связанных с изопропилатом лития, возможно, вызвано переводом полярного раствора катализатора в углеводородную среду, где изопропилат лития склонен образовывать прочные высокосоединенные соединения [8]. Обрыв на ДМД носит, по-видимому, внутрикомплексный характер, так как известно, что электронодонорные растворители способны координировать с противоионом [9]. Влияние температуры в этом случае может быть незначительно в отличие от обрыва на микропримеси.

Недавно было показано, что при полимеризации бутадиена с натрий-органическими инициаторами в среде толуола при уменьшении количества электронодонора более активно протекают процессы ограничения полимерных цепей [10]. Поскольку в исследуемом катализаторе отношение [ДМД] : [ДНМС] постоянно, можно полагать, что понижение исходной концентрации катализатора, а следовательно электронодонора (ДМД), должно приводить к более интенсивному обрыву, как это и наблюдается (табл. 4). Данные представления согласуются с наблюдаемым ранее расширением ММР полимеров по мере понижения исходной концентрации катализатора [1].

Таким образом, при полимеризации бутадиена под влиянием катализитической системы ДНМС – изопропилат лития основными реакциями ограничения цепей являются реакции переноса на растворитель – толуол и обрыва, по-видимому, с участием диметилдиоксана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян Л. А., Кроль В. А., Либерман И. Г., Подольский Ю. Б., Каменев Ю. Г., Рыжова В. Н. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 4, с. 702.
2. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 160.
3. Quirk R. P., Wei Chin Chen. Macromolec. Chem., 1982, v. 183, p. 2071.
4. Feldman C. F., Perry E. J. Polymer Sci., 1960, v. 46, p. 217.
5. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 499.
6. Gerke K., Schöne R. Plaste und Kautschuk, 1976, B, 23, № 10, S. 726.
7. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальный Э. В., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 357.
8. Бредли Д. Успехи химии, 1978, т. 42, № 4, с. 640.
9. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 241.
10. Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальный Э. В., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. по анионной полимеризации. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1984.

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

Поступила в редакцию
31.1.1985

**CHAIN LIMITATION DURING POLYMERIZATION OF BUTADIENE
UNDER THE ACTION OF DISODIUM- α -METHYLSTYRENE
OLIGOMER — LITHIUM ISOPROPYLATE CATALYTIC SYSTEM**

**Kazaryan L. A., Grebenshchikov G. K., Krol' V. A., Liberman I. G.,
Podol'nyi Yu. B., Svirkin Yu. Ya.**

S u m m a r y

The concentration of organosodium bonds in the catalyst and its change in the course of polymerization of butadiene has been determined by radiometric method. The main reactions of chain limitation are shown to be the chain transfer to toluene and termination apparently with participation of dimethyl dioxane.